

PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria

do Petróleo e Gás Natural



Síntese e caracterização de catalisadores a base de níquel suportado em alumina e nióbia para reforma a vapor de metano

Juliana Ferreira Gonçalves

Tese de Doutorado

Orientadora

Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Maio de 2018

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL SUPORTADO EM ALUMINA E NIÓBIA PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

Juliana Ferreira Gonçalves

Tese submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientada por:

Marian de Matto V.M. Souze Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Aprovada por:

Clarissa Perdomo Rodrigues, D.Sc.

Fatima Maria Zanon Zotin, D.Sc.

Chaline Detoni, D.Sc.

Suely Pereira Freitas, D.Sc.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil Maio de 2018

Gonçalves, Juliana Ferreira.

Síntese e caracterização de catalisadores a base de níquel suportado em alumina e nióbia para reforma a vapor de metano / Juliana Ferreira Gonçalves. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xii, 134 p.; il.

(Tese) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018. Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

1. Nióbia. 2. Níquel. 3. Reforma a vapor de metano. 4. Tese. (Doutorado – UFRJ/EQ). 5. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza. I. Título.

Aos meus pais, à minha irmã e ao meu noivo pelo apoio sempre.

"Pois os meus pensamentos não são os vossos pensamentos, nem os vossos caminhos os meus caminhos, diz o Senhor. Assim como os céus são mais altos do que a terra, assim são os meus caminhos mais altos do que os vossos caminhos, e os meus pensamentos mais altos do que os vossos pensamentos." (Isaías 55:8-9)

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pelas bênçãos sem fim em minha vida e por ter me sustentado até aqui.

À minha mãe Lourdes, ao meu pai José Antonio e à minha irmã Mariana por terem me dado todo amor, incentivo e palavras de motivação desde sempre.

Ao meu noivo por ter sido paciente comigo esse tempo todo e um ótimo ouvinte, quando eu precisava desabafar. Agradeço pelo apoio e carinho que me dá até hoje, nesses 17 anos juntos.

À minha professora Mariana por ter me orientado não só no doutorado, mas também no mestrado; pelo contato próximo com seus orientados e disponibilidade quando mais precisamos.

Aos colegas do LabTecH: Raquelzinha, Chaline, Isabella, Isabelle, Julianne, Filipe, João, Thiago, Victor pela companhia diária, pelos momentos de risadas e pelas ajudas. Àqueles que voltaram para sua terra natal, como Pablo e Josiel. E principalmente ao Robinson, pois era a ele que eu pedia ajuda quando eu tinha dificuldades com minha unidade reacional e/ou cromatógrafo e assim que ele podia, estava lá comigo resolvendo os problemas.

Ao senhor Levih e ao "Macarrão" por terem me ajudado tão prontamente quando algo quebrava e precisava de conserto o mais rápido possível.

À Alzirene (Zizi) por ter, em muitas das vezes, corrido atrás de direitos dos alunos do PRH-13, quando ela nem tinha obrigação disso.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por ter fornecido o oxalato amoniacal de nióbio e o ácido nióbico.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI, e em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural. Resumo da Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências, com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL SUPORTADO EM ALUMINA E NIÓBIA PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

Juliana Ferreira Gonçalves Maio, 2018

Orientadora: Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Em virtude de uma maior conscientização ambiental e busca por diversificação da matriz energética, alternativas energéticas vêm sendo pesquisadas e o hidrogênio é considerado uma fonte promissora. Como não é disponível na natureza, é imprescindível obtê-lo a partir de diferentes processos, como a reforma a vapor do gás natural. Este trabalho teve como objetivo sintetizar 15% Ni/x%Nb₂O₅/Al₂O₃ (x = 5, 10 e 20) por impregnação úmida e por coprecipitação para uso na reação de reforma a vapor de metano. Com intuito de comparar as atividades obtidas, os catalisadores 15%Ni/Al₂O₃ e 15%Ni/Nb₂O₅ também foram preparados e testados. As amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: fluorescência de raios X, difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, redução à temperatura programada, dessorção à temperatura programada de amônia. Os catalisadores foram testados na reação de reforma a vapor de metano, onde se observou a conversão de metano em função da temperatura. Depois de selecionar uma temperatura para o teste de estabilidade, os catalisadores foram analisados por 24 horas com o objetivo de avaliar sua desativação ao longo do tempo reacional. Após utilização dos catalisadores no teste de estabilidade, foram realizadas as análises termogravimétricas, termodiferenciais e de difração de raios X. Independentemente do método de preparo, notou-se que a dopagem de nióbia em níquel suportado em alumina diminui o grau de redução do níquel e a área específica do catalisador, e aumenta a acidez do mesmo. Nos testes reacionais com catalisadores preparados por impregnação úmida, os catalisadores Ni-5Nb-Al e Ni-10Nb-Al alcançaram 99,3% e 97,8% de conversão de metano a 900 °C, respectivamente. Ambos foram mais ativos que o catalisador Ni-Al, com o qual se obteve 87,6% de conversão. No teste de estabilidade, todos os catalisadores dopados com nióbia permaneceram estáveis ao longo das 24 h de reação. No teste reacional com os catalisadores sintetizados por coprecipitação, a 900 °C, os catalisadores dopados com diferentes teores de nióbia obtiveram praticamente o mesmo valor de conversão de metano. E no teste de estabilidade, nenhum dos catalisadores testados desativou com o tempo. A conclusão é que o método de síntese é um fator determinante na busca de catalisadores promovidos com nióbia para a reação de reforma a vapor de metano e a impregnação úmida é o mais aconselhável, já que produziu catalisadores com maior atividade e estabilidade catalítica, além de inibir a formação de coque.

Abstract of the Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science with emphasis on Petroleum and Natural Gas.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CATALYSTS BASED ON NICKEL SUPPORTED ON ALUMINA AND NIOBIA FOR METHANE STEAM REFORMING

Juliana Ferreira Gonçalves May, 2018

Supervisor: Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Due to the greater environmental awareness and the search for diversification of the energy matrix, energetic alternatives have been surveyed and hydrogen is considered a promising source. As hydrogen is not available in the nature, it needs to be obtained from different processes, such as natural gas steam reforming. The purpose of this work was to synthesize 15% Ni/x%Nb₂O₅/Al₂O₃ (x = 5, 10 and 20) by wet impregnation and by coprecipitation for use in the methane steam reforming reaction. In order to compare the obtained activities, the catalysts 15% Ni/Al₂O₃ and 15%Ni/Nb₂O₅ were also prepared and tested. The samples were characterized by the following techniques: X-ray fluorescence, X-ray diffraction, nitrogen physisorption, temperature-programmed reduction, temperature-programmed desorption of ammonia. The catalysts were tested in the methane steam reforming reaction, where methane conversion was observed as a function of temperature. After selecting a temperature for the stability test, the catalysts were analyzed for 24 hours in order to evaluate their deactivation during the reaction time. The catalysts used after the stability tests were studied by thermogravimetric and differential thermal analysis and X-ray diffraction. Regardless of the preparation method, it was noted that the addition of niobia over nickel supported on alumina decreases the nickel reduction degree and the specific area of the catalyst, and increases the catalyst acidity. In the activity tests with catalysts prepared by wet impregnation, the Ni-5Nb-Al and Ni-10Nb-Al catalysts reached 99.3% and 97.8% of methane conversion at 900 °C, respectively. Both were more active than the catalyst Ni-Al, with which obtained 87.6% of conversion. In the stability tests, all niobia doped catalysts remained stable during the 24 h. In the activity test with the catalysts synthesized by coprecipitation at 900 °C, catalysts doped with different niobia contents practically showed the same methane conversion value. And in the stability test, none of the catalysts tested deactivated in the course of reaction time. The conclusion is that the synthesis method is a determinant factor in the search for niobia promoted catalysts for methane steam reforming reaction and wet impregnation is the most advisable, since it produced catalysts with greater catalytic activity and stability, besides inhibiting coke formation.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 GÁS NATURAL	
2.2 HIDROGÊNIO	22
2.2.1 Combustível e Vetor Energético	23
2.2.2 Produção de Hidrogênio	
2.3 REFORMA A VAPOR DE METANO	
2.3.1 Processo Geral	
2.3.2 Reações Paralelas na Reforma a Vapor de Metano	
2.3.3 Catalisadores	
2.3.3.1 Suportes	
2.3.3.1.1 Nióbia	
2.3.3.1.2 Alumina	
2.3.3.1.3 Nióbia-alumina	
2.3.3.2 Desativação do Catalisador	
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	63
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	63
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	65
3.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)	65
3.2.2 Difração de Raios X (DRX)	
3.2.3 Fisissorção de Nitrogênio	67
3.2.4 Redução à Temperatura Programada (TPR)	67
3.2.5 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD)	67
3.2.6 Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial	
3.3 TESTE CATALÍTICO	68
3.3.1 Teste de Estabilidade	
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	72
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) APÓS A CALCINAÇÃO	73
4.3 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO	76
4.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	84
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X APÓS REDUÇÃO	
4.6 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH₃)	94
4.7 TESTES DE ATIVIDADE	96
4.8 TESTES DE ESTABILIDADE	
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
5.1. CONCLUSÕES	
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
APÊNDICE A	
APÊNDICE B	

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 – CONSUMO DE DIVERSAS FONTES ENERGÉTICAS NO MUNDO EM 2016 (ADAPTADO DE BRITISH PETROLEUM,
2017)21
FIGURA 2.2 – DIAGRAMA BÁSICO DE UM PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO METANO
FIGURA 2.3 - PLANOS NI(111) E NI(211) REFERENTES AOS SÍTIOS EMPACOTADOS E DEGRAU, RESPECTIVAMENTE
(ALVARADO, 2016)46
FIGURA 2.4 – ESQUEMA DE TRANSIÇÃO DE FASES DAS ALUMINAS (SOUZA, 2011)
Figura 3.1 – Exemplo de um cromatograma gerado no detector de ionização de chama durante a reação de
REFORMA A VAPOR DO METANO
Figura 3.2 – Exemplo de um cromatograma gerado no detector de condutividade térmica durante a reação
DE REFORMA A VAPOR DO METANO
FIGURA 4.1 – DIFRATOGRAMAS DOS SUPORTES (COR MAIS CLARA) E DAS AMOSTRAS (COR MAIS ESCURA) (A) NI-NB (IU), (B)
NI-AL (IU), (C) NI-5NB-AL (IU), (D) NI-10NB-AL (IU), (E) NI-20NB-AL (IU), (F) NI-NB (AN-IU) SINTETIZADAS POR
IMPREGNAÇÃO ÚMIDA APÓS A CALCINAÇÃO73
FIGURA 4.2 – DIFRATOGRAMAS DOS SUPORTES (COR MAIS CLARA) E DAS AMOSTRAS (COR MAIS ESCURA) (A) NI-NB (CP), (B)
NI-AL (CP), (C) NI-5NB-AL (IU), (D) NI-10NB-AL (IU), (E) NI-20NB-AL (IU) SINTETIZADAS POR COPRECIPITAÇÃO
APÓS A CALCINAÇÃO75
FIGURA 4.3 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DAS AMOSTRAS (A) NI-NB (IU), (B) NI-AL (IU), (C) NI –5NB-AL (IU),
(D) NI –10NB-AL (IU), (E) NI –20NB-AL (IU), (F) NI-NB (AN-IU)80
FIGURA 4.4 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS DAS AMOSTRAS (A) NI-NB (IU), (B) NI-AL (IU), (C) NI –5NB-AL (IU),
(D) NI –10NB-AL (IU), (E) NI –20NB-AL (IU), (F) NI-NB (AN-IU)81
FIGURA 4.5 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO DAS AMOSTRAS (A) NI-NB (CP), (B) NI-AL (CP), (C) NI –5NB-AL
(CP), (D) NI –10NB-AL (CP), (E) NI –20NB-AL (CP)82
FIGURA 4.6 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS DAS AMOSTRAS (A) NI-NB (CP), (B) NI-AL (CP), (C) NI – 5NB-AL (CP),
(D) NI –10NB-AL (CP), (E) NI –20NB-AL (CP)83
FIGURA 4.7 – PERFIS DE REDUÇÃO DAS AMOSTRAS (A) NI-AL (IU), NI-NB (IU), NI-NB (AN-IU), (B) NI-XNB-AL (IU) PARA
x= 5,10 e 20 e dos suportes (c) Al (IU) e xNb-Al (IU), (d) Nb (IU) e Nb(AN-IU) sintetizados por
IMPREGNAÇÃO ÚMIDA
FIGURA 4.8 – PERFIS DE REDUÇÃO DAS AMOSTRAS (A) NI-AL (CP) E NI-NB (CP), (B) NI-XNB-AL (CP) PARA X = 5, 10 E 20
SINTETIZADAS POR CO-PRECIPITAÇÃO86
FIGURA 4.9 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS (A) NI-NB (IU), (B) NI-AL (IU), (C) NI-XNB-AL (IU) PARA X = 5 E 10%, (D)
NI-20NB-AL (IU), (E) NI-NB (AN-IU) APÓS A REDUÇÃO A 1000 °C89
FIGURA 4.10 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS (A) NI-NB (CP), (B) NI-AL (CP), (C) NI-XNB-AL (CP) PARA X = 5 E 10%,
(d) NI-20NB-AL (CP) SINTETIZADAS POR COPRECIPITAÇÃO APÓS A REDUÇÃO A 1000 °C
FIGURA 4.11 – PERFIS DE DESSORÇÃO DOS SUPORTES SINTETIZADOS POR (A) IMPREGNAÇÃO ÚMIDA E (B) CO-PRECIPITAÇÃO.
FIGURA 4.12 – CONVERSÃO DE METANO ENTRE 400 E 900 ºC DOS CATALISADORES SINTETIZADOS POR IMPREGNAÇÃO ÚMIDA
após redução a 1000 °C. Condições de reação: $H_2O/CH_4 = 1$; P = 1atm; WHSV= 132 N.L. H^{-1} . G^{-1}
Figura 4.13 – Curva da razão H_2/CO em função da temperatura para os catalisadores sintetizados por
IMPREGNAÇÃO ÚMIDA97
FIGURA 4.14 – DIFRATOGRAMA (A) E PERFIL DE REDUÇÃO (B) DA AMOSTRA NI-NB (IU) APÓS REDUÇÃO A 600 °C98
FIGURA 4.15 – CONVERSÃO DE METANO ENTRE 400 E 900 °C DO CATALISADOR NI-NB (IU) REDUZIDO A 600 E A 1000 °C.
FIGURA 4.16 – DIFRATOGRAMA (A) E TESTE REACIONAL ENTRE 400 E 900 °C (B) DA AMOSTRA NI-NB (IU) APÓS REDUÇÃO A
600 °С сом 1,8% Н ₂ /Аг100
Figura 4.17 – Difratograma (a) e teste reacional entre 400 e 900 ºC (b) da amostra Ni-Nb (AN-IU) após
redução a 600 °C сом 1,8% H ₂ /Ar101

Figura 4.18 – Difratogramas da amostra Ni-Nb (AN-IU) reduzida a 700 °C (a) e a 800 °C (c) e os testes
reacionais realizados entre 400 e 900 °C após serem reduzidos a 700°C (b) e a 800 °C (d) com 1,8%
H ₂ /Ar102
FIGURA 4.19 – CONVERSÃO DE METANO ENTRE 400 E 900 ºC DOS CATALISADORES SINTETIZADOS POR COPRECIPITAÇÃO APÓS
redução a 1000 °C. Condições de reação: $H_2O/CH_4 = 1$; P = 1atm; WHSV= 132 N.L.H ⁻¹ .G ⁻¹ 103
$Figura \ 4.20 - Razão \ H_2/CO \ encontrada \ para \ os \ catalisadores \ sintetizados \ por \ coprecipitação104$
Figura 4.21 – Difratogramas do catalisador Ni-Nb (CP) após redução a 600 °C com 20% H_2/N_2 (a) e 1,8%
H ₂ /Ar (b)104
Figura 4.22 – Conversão de metano entre 400 e 900 ºC para o catalisador NI-NB (CP) após redução a 600 ºC
СОМ 1,8% H2/AR E 20% H2/N2105
FIGURA 4.23 – TESTE DE ESTABILIDADE A 800 °C POR 24 H COM OS CATALISADORES PREPARADOS VIA IMPREGNAÇÃO ÚMIDA,
COM EXCEÇÃO DO NI-NB (IU) E NI-NB (AN-IU) (A) E SEUS RESPECTIVOS VALORES DE TOF (B)106
FIGURA 4.24 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NI-AL (IU) (A), NI-5NB-AL (IU) (B), NI-10NB-AL (IU) (C) E NI-20NB-AL
(IU) (d) após teste de estabilidade a 800 °C por 24 h107
Figura 4.25 – TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do Ni-Al (IU) (A), Ni-5NB-Al (IU) (B), Ni-10NB-Al (IU)
(C) E NI-20NB-AL (IU) (D) APÓS TESTE DE ESTABILIDADE A 800 °C POR 24 H109
FIGURA 4.26 – TESTE DE ESTABILIDADE A 800 °C POR 24 HORAS COM OS CATALISADORES PREPARADOS VIA COPRECIPITAÇÃO,
COM EXCEÇÃO DO NI-NB (CP) (A) E SEUS RESPECTIVOS VALORES DE TOF (B)110
FIGURA 4.27 – DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS NI-AL (CP) (A), NI-5NB-AL (CP) (B), NI-10NB-AL (CP) (C) E NI-20NB-
AL (CP) (D) APÓS TESTE DE ESTABILIDADE A 800 °C POR 24 H112
FIGURA 4.28 – TG (LINHA CHEIA) E DTA (LINHA PONTILHADA) DO NI-AL (CP) (A), NI-5NB-AL (CP) (B), NI-10NB-AL (CP)
(C) E NI-20NB-AL (CP) (D) APÓS TESTE DE ESTABILIDADE A 800 °C POR 24 H113

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2.1 – DEZ PAÍSES QUE DETÊM AS MAIORES RESERVAS DE GÁS NATURAL E SUA RESPECTIVA QUANTIDADE ESTIMADA NO
FINAL DO ANO DE 2016 (BRITISH PETROLEUM, 2017)18
TABELA 2.2 – COMPOSIÇÃO TÍPICA DO GÁS NATURAL EM % VOLUMÉTRICA (SANTANA, 2006)20
TABELA 2.3 - DENSIDADE DE ENERGIA DO HIDROGÊNIO COMPARADA COM OUTRAS FONTES ENERGÉTICAS (ALMEIDA,
2006)
TABELA 2.4 - TECNOLOGIAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO, SUA EFICIÊNCIA E GRAU DE MATURIDADE TECNOLÓGICA
(SOUZA, 2011)
TABELA 2.5 - RELAÇÃO DO PREÇO DE VENDA DO HIDROGÊNIO COM SEU RESPECTIVO PROCESSO DE PRODUÇÃO (ABBAS;
DAUD, 2010)
TABELA 2.6 – DIFERENTES TIPOS DE COQUE PRESENTES EM UMA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR (QUITETE, 2012; SOUZA,
2009; SOUZA, 2011)
TABELA 2.7 – ALGUNS CATALISADORES COM METAIS NOBRES UTILIZADOS NA LITERATURA PARA A REAÇÃO DE REFORMA A
VAPOR DE METANO
TABELA 2.8 – ALGUNS CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL UTILIZADOS NA LITERATURA PARA A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR
DE METANO
Tabela 2.9 – Alguns óxidos redutíveis reportados na literatura como catalisadores na reação de reforma a
VAPOR DE METANO
TABELA 3.1 - REAGENTES UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DOS CATALISADORES
TABELA 3.2 – CONCENTRAÇÃO DE PRECURSORES UTILIZADOS PARA A SÍNTESE DO SUPORTE MISTO POR COPRECIPITAÇÃO64
TABELA 3.3 – MÉTODO DE PREPARO DOS SUPORTES E NOMENCLATURA DOS CATALISADORES SINTETIZADOS65
TABELA 3.4 – TEMPO DE RETENÇÃO DOS COMPOSTOS ENVOLVIDOS NA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR70
TABELA 4.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA EXPERIMENTAL (% EM MASSA) DE TODAS AS AMOSTRAS SINTETIZADAS72
TABELA 4.2 – VALORES DA ÁREA ESPECÍFICA, VOLUME E TAMANHO DE POROS PARA CADA UMA DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS.
TABELA 4.3 – GRAU DE REDUÇÃO DE CADA AMOSTRA SINTETIZADA
TABELA 4.4 – DIÂMETRO MÉDIO DOS CRISTAIS DE NÍQUEL E DISPERSÃO EM CADA AMOSTRA REDUZIDA A 1000 °C92
TABELA 4.5 – VALORES DO DIÂMETRO MÉDIO DOS CRISTAIS DE NÍQUEL E DE DISPERSÃO ENCONTRADOS NA LITERATURA93
TABELA 4.6 – QUANTIDADE DE AMÔNIA DESSORVIDA PARA CADA SUPORTE ANALISADO
TABELA 4.7 – DIÂMETRO MÉDIO DOS CRISTAIS DE NÍQUEL ANTES E APÓS TESTES DE ESTABILIDADE
TABELA 4.8 – DIÂMETRO MÉDIO DOS CRISTAIS DE NÍQUEL ANTES E APÓS TESTES DE ESTABILIDADE

NOMENCLATURA

- SAL Sítios Ácidos de Lewis
- SAB Sítios Ácidos de Brönsted
- IU Impregnação Úmida
- CP Coprecipitação
- FRX Fluorescência de Raios X
- DRX Difração de Raios X
- BET Brunauer, Emmett e Teller
- BJH Barrett-Joyner-Halenda
- TPR Redução à Temperatura Programada
- TCD Detector de Condutividade Térmica
- TPD Dessorção à Temperatura Programada
- TG Análise Térmica
- DTA Análise Térmica Diferencial

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, o mundo está sofrendo graves problemas ambientais, como aquecimento global, efeito estufa, aumento no buraco da camada de ozônio, inversão térmica e consequentemente, todos eles acarretarão em sérios problemas de saúde e sociais para toda a população.

Embora haja uma controvérsia neste ponto, muitos estudiosos acreditam que uma das consequências do aquecimento global é o derretimento das calotas polares. Pesquisadores do Reino Unido descobriram que, entre 1992 e 2011, as calotas polares da Antártida e da Groelândia perderam, respectivamente, 1320 e 2940 bilhões de toneladas de massa de gelo por ano. Esse derretimento foi responsável pelo aumento de 11 milímetros do nível do mar. Acredita-se que até 2100, o nível do mar aumentará o suficiente para inundar áreas habitadas por cerca de 118 milhões de pessoas. Os pesquisadores mais otimistas acreditam que no ano 3000, o mar terá subido 30 metros, já os pessimistas dizem que todas as calotas já terão sido derretidas por completo e o nível do mar se elevará 67 metros, o que equivale a um prédio de 23 andares. Tal fato afetará diretamente populações litorâneas, como Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Nova Iorque, Flórida e alguns países da Europa. Com a perda de massa de água nos pólos, a Terra pode girar mais rápido e os dias se tornarão mais curtos. Além disso, ocorrerão mudanças climáticas por causa da elevação da umidade relativa do ar e, com mais frequência, fenômenos climáticos como tufões, nevascas, chuvas fortes, maremotos. Quanto à fauna e flora, o derretimento das calotas causará um aumento de água doce nos mares, diminuindo a salinidade e gerando consequências imprevisíveis (PENSAMENTO VERDE, 2014; VERGARA, 2017). Diante da gravidade de todos esses acontecimentos, o ser humano estuda formas de reverter ou minimizar os impactos ambientais.

Além da preocupação ambiental, países têm investido em pesquisas na busca de alternativas energéticas, visto que o petróleo é um recurso não-renovável e futuramente, se esgotará. De acordo com uma revisão estatística anual da *British Petroleum*, no final do ano de 2016, o somatório das reservas mundiais de petróleo alcançou 1.706,7 bilhões de barris, o que era suficiente para mais 50,6 anos de produção global. Quanto ao gás natural, no final do ano de 2016, as reservas provadas em todo o mundo somaram 186,6 trilhões de metros cúbicos (tmc), o que garante seu uso por mais 52,5 anos. As maiores

reservas de gás natural foram encontradas no Irã e na Rússia com 33,5 e 32,3 tmc, respectivamente (*BRITISH PETROLEUM*, 2017).

Tendo em vista a necessidade de diversificar a matriz energética, já se produz energia através da luz solar, dos ventos, da força da água em hidrelétricas e até de biomassas, mas não o suficiente para substituir totalmente os combustíveis fósseis, como gás natural, petróleo e carvão.

Uma alternativa muito interessante que tem sido considerada como fonte de energia do futuro é o hidrogênio, devido à sua flexibilidade de produção, alta densidade de energia por unidade de massa, grande quantidade de energia liberada durante sua queima e por não ser tóxico. Além do uso energético, o hidrogênio é utilizado para a síntese de diversos produtos, como amônia e metanol, e em vários processos químicos, como hidrocraqueamento, hidrotratamento, etc.

Como o hidrogênio puro não está disponível na natureza, este precisa ser produzido a partir de outros recursos, como combustíveis fósseis, água e derivados de biomassa. Há diversos processos de produção do hidrogênio, como gaseificação de carvão, oxidação parcial de metano, eletrólise da água, dentre outros. No entanto, o processo mais utilizado para produção de hidrogênio no mundo todo é a reforma a vapor de gás natural (AKBARI-EMADABADI et al., 2017; ASHRAF et al., 2018; KARIMIPOURFARD et al., 2014).

Neste processo, gás natural e/ou hidrocarbonetos leves reagem com vapor d'água e produzem o gás de síntese, que é uma mistura composta de hidrogênio e monóxido de carbono, como ilustrado na reação 1.

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow 3 H_{2(g)} + CO_{(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{298K} = 206 \text{ kJ/mol}$$
(1)

Posteriormente, o monóxido de carbono é convertido em hidrogênio e dióxido de carbono via reação de shift, mostrada pela reação 2.

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow H_{2(g)} + CO_{2(g)} \quad \Delta H^{\circ}_{298K} = -41 \text{ kJ/mol}$$
(2)

Por ser uma reação altamente endotérmica, a reforma a vapor de metano requer elevadas temperaturas (700-900 °C) para que as reações possam ocorrer. No entanto, esta severa condição de reação ocasiona a desativação do catalisador por depósito de carbono em sua superfície e/ou por sinterização. O catalisador ideal para a reação de reforma a vapor de metano seria composto por metais nobres, já que estes apresentam elevada atividade catalítica, alta seletividade para gás de síntese e alta estabilidade, porém são muito caros. O catalisador mais utilizado comercialmente é o níquel, por ser de baixo custo e- suficientemente ativo, todavia é extremamente sensível à deposição de carbono e sinterização, o que compromete seu comportamento catalítico.

Pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de melhorar a estabilidade catalítica e uma das alternativas é adicionar promotores, como metais alcalinos ou óxidos redutíveis. Estes últimos auxiliam no controle do tamanho da partícula metálica e aumenta a dispersão metálica pela estabilização das partículas de níquel contra a sinterização térmica, devido à interação forte entre metal e suporte (em inglês, *Strong Metal-Support Interaction* - SMSI). Alguns óxidos se reduzem facilmente e apresentam comportamento SMSI, como TiO₂, CeO₂, V₂O₅ e Nb₂O₅. O efeito promotor da nióbia pode aumentar a atividade catalítica e diminuir o processo de desativação dos catalisadores, devido a sua elevada estabilidade térmica, mobilidade de oxigênio e propriedades ácidas.

Uma das razões para se estudar o efeito da dopagem da nióbia sobre a alumina é que não há artigos publicados na literatura quanto ao seu uso na reação de reforma a vapor de metano. No meio acadêmico brasileiro, há uma dissertação realizada por Vasconcelos (2006), na qual foram estudados catalisadores 10% Ni/xNb₂O₅/ α -Al₂O₃, onde x = 0,5 a 2%, sintetizados pelo método de impregnação seca para a reação de reforma a vapor de metano. Nesta tese, além de estudar dois métodos de síntese diferentes, foram avaliadas outras concentrações de dopante, e utilizada a γ -alumina como suporte a não a α -alumina. Além disso, o Brasil é o maior produtor de nióbia do mundo, que seria uma vantagem se o novo catalisador fosse comercializado.

Com o intuito de encontrar um catalisador menos propenso à formação de coque e sinterização, este trabalho propõe a síntese de catalisadores de níquel suportados em nióbia e alumina (15% Ni / x % Nb₂O₅/Al₂O₃, onde x = 5, 10, 20) pelos métodos de impregnação úmida e coprecipitação para uso na reação de reforma a vapor de metano. O objetivo geral da tese é avaliar se o catalisador comercialmente usado, o níquel suportado em alumina, quando dopado com nióbia apresenta maior atividade e estabilidade catalítica.

Este estudo teve como objetivos específicos:

- Estudar a influência do teor de nióbia sobre a alumina nas propriedades estruturais, morfológicas, redutoras e catalíticas de sistemas Ni/Nb₂O₅/Al₂O₃;

- Avaliar o efeito da temperatura de redução dos catalisadores Ni/Nb₂O₅ sobre a sua estrutura cristalina e atividade na reforma a vapor de metano;

- Avaliar com qual precursor de nióbia se obtém um catalisador Ni/Nb₂O₅ mais ativo na reforma a vapor de metano;

- Avaliar com qual método de preparo que se obtém um catalisador com maior atividade e estabilidade catalítica;

- Avaliar a estabilidade dos catalisadores em 24 horas de reação;

- Após o teste de estabilidade, identificar quais catalisadores formam coque e por técnicas de caracterização, determinar sua morfologia.

Esta tese foi dividida em cinco capítulos, referência bibliográfica e dois apêndices.

No Capítulo 2 se encontra a revisão bibliográfica que aborda o gás natural, sua composição e as diversas aplicações; o hidrogênio e suas rotas de produção, mais especificamente, com relação à reforma a vapor de metano. A respeito desta rota de produção de hidrogênio, são descritos o processo, catalisadores empregados na indústria e os estudados na literatura. Além de comentar os processos de desativação que ocorrem com os catalisadores na reforma a vapor de metano.

No Capítulo 3 estão explicadas as metodologias de síntese empregadas, assim como as técnicas de caracterização dos catalisadores. E também as condições experimentais usadas nos testes de atividade e estabilidade.

No Capítulo 4 estão apresentados os resultados das caracterizações, como fluorescência de raios X, difração de raios X, redução à temperatura programada, dessorção de amônia à temperatura programada. Além disso, são mostrados os resultados dos testes de atividade e estabilidade e das caracterizações de catalisadores pós-reação.

No Capítulo 5 são apresentadas a conclusão desta tese e algumas sugestões para dar continuidade a esta pesquisa.

Os apêndices A e B estão localizados após o 6º capítulo e contém informações sobre os cálculos do grau de redução do níquel e do *turnover frequency* (TOF), respectivamente.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Há alguns anos atrás, a previsão de esgotamento da maioria das reservas mundiais de petróleo era de no máximo 50 anos, mas com as recentes descobertas e novas tecnologias de exploração e refino, esse prazo foi estendido.

No Brasil, em 2007, houve a descoberta de petróleo na camada do pré-sal, jazidas localizadas de 5 a 7 quilômetros abaixo do nível do mar e sob uma extensa camada de sal. Com a tecnologia de exploração em águas profundas, o Brasil aumentou significativamente sua produção diária de barris de petróleo. Segundo a Petrobras, nossas reservas provadas de óleo, condensado e gás natural chegaram a 12,514 bilhões de barris de óleo equivalente, em 31 de dezembro de 2016, cerca de 5,8% a menos do que em 2015. Deste total, 10,52 bilhões de barris são de óleo e condensado e 2,00 bilhões de metros cúbicos são de gás natural (PETROBRAS, 2018). A produção média de petróleo e gás natural, em dezembro de 2017, alcançou uma média de 3,325 milhões de barris de óleo equivalente por dia (boed), valor 0,51% maior que o mês anterior. Com relação ao gás natural, a produção foi de 113 milhões de metros cúbicos por dia, mesmo valor verificado no mês anterior. Ainda sobre o mês citado, o estado do Rio de Janeiro foi responsável por 45,6% da produção nacional de gás natural. O gás natural é extraído tanto de campos marítimos quanto de terrestres, no entanto, os campos marítimos produziram 79,8% do gás natural, em dezembro de 2017 (BRASIL, 2018).

Outros exemplos de inovação na exploração de petróleo são o aprimoramento de processos que purificam o petróleo arenoso de baixa qualidade no Canadá e a descoberta do gás de xisto nos Estados Unidos (EUA), que pode diminuir ou extinguir sua dependência pelo petróleo do Oriente Médio e até passar a exportar.

Mesmo com todos esses avanços, acredita-se que em 2040, a energia oriunda de fontes não-renováveis, que responderá por 78% da energia produzida, não será suficiente para atender toda a demanda. Estima-se que o consumo de energia no mundo terá crescido até 860 EJ (1 Exajoule = 10^{18} Joule) em 2040, um crescimento de 48% em relação ao ano 2012 (ASHRAF et al., 2018).

2.1 GÁS NATURAL

O gás natural é um combustível fóssil encontrado no subsolo por acumulação de gases que ocorre em rochas porosas, podendo estar associado ou não ao petróleo. Este gás pode ser oriundo da degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias, da degradação da matéria orgânica e do carvão a temperatura e pressão elevadas ou da alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos (SANTANA, 2006).

Os países que possuem as maiores reservas provadas de gás natural se encontram no Oriente Médio e na Ásia, como pode ser observado na Tabela 2.1.

Porcentagem (%) Reservas de gás Colocação País natural (trilhões de do total das m^3) reservas mundiais 1° Irã 33,5 18,0 2° Rússia 32,3 17.3 3° 24,3 13,0 Qatar 4° Turcomenistão 9,4 17,5 **5**° EUA 8,7 4,7 6° Arábia Saudita 8,4 4,5 7° Emirados Árabes 6.1 3.3 8° Venezuela 5,7 3,1 9° China 5,4 2,9 10° Argélia 4,5 2,4

Tabela 2.1 – Dez países que detêm as maiores reservas de gás natural e sua respectiva quantidade estimada no final do ano de 2016 (*BRITISH PETROLEUM*, 2017).

O Brasil possui 0,2% das reservas mundiais, o que equivale a aproximadamente 400 bilhões de metros cúbicos (m³) de gás natural (*BRITISH PETROLEUM*, 2017). No país, as principais reservas se encontram na bacia de Campos (RJ), bacia de Santos (SP) e campos de Urucu e Juruá (AM).

A demanda brasileira de gás natural é suprida pela produção nacional através da Petrobras, pelo gás importado da Bolívia e de outros fornecedores, no qual o gás natural chega liquefeito para ser regaseificado em um dos três terminais da Petrobras, no Ceará, Bahia ou Rio de Janeiro (PETROBRAS, 2015). Em junho de 2017, a produção média diária de gás natural foi de 111 milhões de m³. Cerca de 47,75% desse valor, 53 milhões de m³, foi obtido nos reservatórios do pré-sal. Esse volume foi 8,16% maior que o produzido no mês anterior, o que confirma o grande potencial de produção do pré-sal dia após dia. No supracitado mês, o estado do Rio de Janeiro produziu 47,18% da produção nacional de gás natural, superando São Paulo e Espírito Santo que produziram 17,15% e 10,83%, respectivamente. Considerando a produção em terra e no mar, respectivamente, os maiores produtores nacionais de gás natural são o Amazonas, com 64%, e o Rio de Janeiro, com 58%. Neste mesmo mês, 22,97 milhões de m³ de gás natural foram importados por dia. Este valor foi 16,72% inferior ao mês anterior e 21,25% inferior ao registrado em junho de 2016 (BRASIL, 2017).

O gás natural é composto por hidrocarbonetos saturados, predominando o metano (em média de 80 a 90% na composição), etano (5 a 15%) e, em menores quantidades, o propano e o butano. De acordo com as características e origens da jazida, pode haver outros componentes não-combustíveis ou impurezas, sendo os mais comuns: vapor d'água, nitrogênio (N₂), gás sulfídrico (H₂S), gás carbônico (CO₂) e em menores quantidades, hélio (He), argônio (Ar) e mercaptanas (SOUZA, 2004). Este gás é inodoro, incolor, inflamável e asfixiante, quando respirado em altas concentrações.

A composição do gás natural depende essencialmente de fatores relacionados à sua formação, como a localização da reserva, condição de associado ou não, tipo de matéria orgânica ou mistura da qual se originou, a geologia do solo e outros. Por via de regra, maiores quantidades de metano são encontradas no gás natural não associado, enquanto que, no gás natural associado, são obtidas proporções mais expressivas de etano, propano, butano e outros hidrocarbonetos mais pesados (MORTOLA, 2006).

A Tabela 2.2 apresenta a composição típica do gás natural de alguns países e das regiões de grande produção do Brasil. Pode-se notar que o percentual de metano na maioria dos casos excede 70%, seguido pelo etano e restando em média 15% de outros hidrocarbonetos e impurezas (SANTANA, 2006).

Outrora, o gás natural era considerado um empecilho para as empresas exploradoras de petróleo, uma vez que ele exigia cuidados especiais de segurança. Com a descoberta de grandes reservas e avanço da tecnologia, foi possível o transporte de grandes volumes de gás a grandes distâncias com um custo reduzido.

Origem	Composição em % volumétrica				Donsidado	Poder		
País	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ e maiores	CO ₂	N_2	Relativa ao ar	Calorífico Superior (MJ/Nm ³)
USA/Panh.*	81,8	5,6	3,4	2,2	0,1	6,9	-	42,7
USA/Ashlaw*	75,0	24,0	-	-	-	1,0	-	46,7
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6	-	43,4
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3	-	39,6
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0	-	35,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6	-	36,8
Alemanha	74,0	0,6	-	-	17,8	7,5	-	29,9
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4	0,640	31,4
Pérsia	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0	0,870	52,3
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3	0,590	38,6
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4	-	46,2
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2	0,702	47,7
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0	0,578	40,7
Bolívia	90,8	6,1	1,2	0,0	0,5	1,5	0,607	38,8
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-	0,640	45,2
Brasil								
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8	0,623	40,22
Bahia	88,58	9,17	0,42	-	0,85	1,2	0,815	39,25
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,0	-	47,7
Rio Grande do Norte	83,48	11	0,41	-	1,95	3,2	0,644	38,54
Espírito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,58	0,644	45,4
Ceará	76,05	8,0	7,0	4,3	1,08	1,53	-	52,4

Tabela 2.2 – Composição típica do gás natural em % volumétrica (SANTANA, 2006).

* - Nomes de campos de petróleo.

Atualmente, o gás natural possui diversas aplicações, como matéria-prima para as indústrias siderúrgica, química, petroquímica (plásticos, tintas, fibras sintéticas e borracha) e de fertilizantes (ureia, amônia); combustível industrial, residencial e automotivo como substituto do óleo diesel, gasolina e álcool; na recuperação secundária de petróleo em campos petrolíferos através de sua reinjeção; para geração de energia em termelétricas; dentre outras (GASNET, 2015; MORTOLA, 2006). Embora tenha inúmeras aplicações, o gás natural não é o combustível mais usado no mundo. A Figura 2.1 mostra o consumo de diversas fontes de energia nas seis regiões do planeta, classificadas pela *British Petroleum*, em 2016.



Figura 2.1 – Consumo de diversas fontes energéticas no mundo em 2016 (Adaptado de BRITISH PETROLEUM, 2017).

Como pode ser observado, o gás natural é a fonte energética mais consumida no Oriente Médio, Europa e Eurásia. Na América Central e do Sul, a fonte de energia mais usada ainda é o petróleo.

Embora o gás natural seja muito usado industrialmente, grande parte dele ainda é desperdiçada seja na queima nos flares (< 5%) ou reinjetada em poços para aumentar a produção de óleo, devido à ausência de gasodutos ou para maximizar a produção de petróleo (PORTELA, 2007).

Tendo em vista sua pureza e características químicas, o gás natural é uma das matérias-primas para a produção de hidrogênio, cujas instalações ficam em geral próximas de refinarias, por causa do custo elevado de seu transporte (SANTANA, 2006).

Como opção viável de matéria-prima e/ou fonte de energia, o gás natural oferece diversas vantagens, como (VASCONCELOS, 2006):

 É um combustível de baixo custo e tem grande quantidade disponível, maior ainda quando se pensa nos poços de gás não associado;

- Gás mais leve que o ar, dissipando-se rapidamente na atmosfera, caso haja um vazamento;
- Possui uma relação hidrogênio/carbono alta;
- Ao contrário dos demais combustíveis fósseis, os seus principais contaminantes (compostos nitrogenados e sulfurados) podem ser removidos, antes da sua utilização.
- É ambientalmente menos poluidor que outras fontes de energia não-renováveis;
- A eliminação de gases poluentes e partículas na combustão do gás natural são menores que aquela relativa à queima de óleos pesados;
- Permite queima direta;
- Por estar no estado gasoso, em condições ambientes, possui uma eficiência na queima superior ao do óleo combustível, gasolina, álcool ou diesel;
- ✤ Apresenta grande versatilidade de uso.

Por se apresentar no estado gasoso, o gás natural, frente aos combustíveis líquidos, possui algumas desvantagens, como dificuldade no transporte, manuseio e armazenamento. O custo para a construção e utilização de gasodutos, conectando o sistema produtor aos pontos de consumo, encarece muito sua implementação (BERGAMASCHI, 2005).

2.2 HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento mais simples e abundante, pois está presente em 75% da massa do universo, 70% da superfície terrestre e 90% das moléculas. É incolor, inodoro e é catorze vezes mais leve que o ar. Além disso, o hidrogênio não é corrosivo e nem tóxico, assim se houver vazamento durante seu transporte, não provocará uma catástrofe ambiental.

Embora tenha um custo elevado, é vantajoso transportar o hidrogênio na forma líquida, já que fica 700 vezes mais denso do que se fosse transportado na forma gasosa. Para ser liquefeito, o hidrogênio gasoso é submetido a temperaturas em torno de -253 °C e desta maneira, seu transporte pode ser efetuado por meio de cilindros e/ou tanques criogênicos. Na forma de gás, pode ser armazenado e transportado em cilindros ou tanques adequados (GEROSA, 2007).

Segundo Portela (2007), o hidrogênio é uma das matérias-primas mais importantes para diversos setores industriais:

- Para a síntese de fertilizantes e produtos químicos, tais como amônia, metanol e peróxido de hidrogênio.
- Para o hidrocraqueamento, hidrotratamento e dessulfurização de diesel e gasolina nos processos petroquímicos.
- Na remoção de oxigênio para evitar oxidação e corrosão de equipamentos metalúrgicos.
- Para hidrogenação de ácidos ou aldeídos na produção de álcoois.
- Como líquido refrigerante e combustível de máquinas à propulsão.
- No processo de fabricação de plásticos, vidro e componentes eletrônicos.
- Como agente redutor na produção de ferro e aço.

Além disso, o hidrogênio é combustível para células a combustível, que geram como subproduto água e calor, sem emissão de NO_x e CO_x . Estas células a combustível podem ser móveis, sendo utilizadas em veículos, e estacionárias, fornecendo eletricidade para casas, empresas e hospitais. Também tem sido amplamente utilizadas em missões espaciais, já que fornecem eletricidade, calor e água para beber (AL-AHMED et al., 2010).

Como o hidrogênio está sempre associado a outros elementos, isto é, não se encontra livre na natureza, é fundamental a dissociação de fontes primárias para obtê-lo puro. Assim, o hidrogênio não pode ser considerado uma fonte de energia e sim, um vetor energético, já que é uma fonte intermediária de energia (SANTOS; SANTOS, 2005).

2.2.1 Combustível e Vetor Energético

Atualmente, o hidrogênio tem emergido como uma alternativa energética para suprir a grande demanda mundial e já é considerado um vetor energético limpo e renovável. Ser um vetor energético é ter a capacidade de armazenar a energia e transportá-la até seu uso final como energia útil em forma de energia mecânica, térmica e elétrica (GOMES NETO, 2005).

O hidrogênio tem características de uma fonte de energia eficiente, segura, sustentável e ambientalmente correta, se for produzido a partir de fontes renováveis

(como exemplos, água ou biomassas). Como combustível, sua combustão não emite quantidades significantes de SO_x , CO, CO₂, particulados, formaldeídos e aldeídos, hidrocarbonetos, compostos aromáticos cancerígenos como benzeno, fuligem, etc (BALAT; BALAT, 2009). Quando queimado, na presença de oxigênio, libera, como produtos da combustão, apenas calor e água, como ilustrado na reação 3.

$$2 \operatorname{H}_2 + \operatorname{O}_2 \to 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}$$
(3)

Pelo fato do hidrogênio ser o elemento mais leve e não ter átomos de carbono, ele possui a mais alta densidade de energia por unidade de massa (maior que 120 kJ/g) dentre todos os combustíveis. Isso quer dizer que para um certo consumo energético, a massa de hidrogênio necessária equivale a um terço da massa de um hidrocarboneto. As explosões do gás hidrogênio são mais rápidas e destrutivas, pois libera uma energia 2,5 vezes maior que a explosão de hidrocarbonetos normais. Este fato se deve à alta energia contida no hidrogênio (SANTOS; SANTOS, 2005).

Em condições normais de temperatura e pressão, o hidrogênio se encontra no estado gasoso e como tem massa bastante reduzida, seu valor energético por unidade de volume é bem pequeno, como pode ser visto na Tabela 2.3. Então, para armazenar uma quantidade expressiva de hidrogênio por unidade de volume, é necessário armazená-lo sob a forma líquida ou em elevadas pressões. Isto é, em virtude de uma propriedade física, o custo com estocagem e transporte do hidrogênio torna-se elevado, comprometendo seu uso como fonte energética em larga escala (ALMEIDA, 2006; KARIMIPOURFARD et al., 2014).

Embora o hidrogênio seja um gás inflamável e explosivo, no caso de um vazamento, ele se dispersará rapidamente devido ao seu alto coeficiente de difusão e, ao ar livre, raramente ocorrerá uma explosão (GOMES NETO, 2005).

Portador da	Formo do	Densidade de	Densidade de	
Energia		Energia por	Energia por	
	Almazenamento	Massa (kWh/kg)	Volume (kWh/L)	
	Gás (200 atm)	33,3	0,53	
	Gás (300 atm)	33,3	0,75	
Hidrogênio	Gás (800 atm)	33,3	2,92	
	Líquido (-253 °C)	33,3	2,36	
	Hidretos Metálicos	0,58	3,18	
Gás Natural	Gás (200 atm)	13,9	2,58	
	Gás (300 atm)	13,9	3,38	
	Líquido (-162 °C)	13,9	5,8	
GPL	Líquido	12,9	7,5	
Metanol	Líquido	5,6	4,42	
Gasolina	Gasolina Líquido		8,76	
Gasóleo	Líquido	11,6	9,7	
Eletricidade	Bateria ácido-chumbo	0,05	0,1	
	Bateria íons de lítio	0,25	0,05	

Tabela 2.3 – Densidade de energia do hidrogênio comparada com outras fontes energéticas (ALMEIDA, 2006).

2.2.2 Produção de Hidrogênio

Como o hidrogênio não é uma fonte primária de energia, este precisa ser obtido a partir de outras fontes. Aproximadamente 96% do hidrogênio no mundo são produzidos por processos baseados em combustíveis fósseis, sendo 48% a partir do gás natural, 30% do petróleo e 18% do carvão. Os 4% restantes são fabricados pela eletrólise da água (BALAT; BALAT, 2009).

Na Tabela 2.4 estão descritas algumas tecnologias possíveis para a produção do hidrogênio, suas respectivas eficiências e o grau de maturidade.

Taanalagia	Motório Drimo	Eficiência	Maturidade da	
Techologia	Materia-r fillia	(%)	Tecnologia	
Reforma a vapor	Hidrocarbonetos	70-85	Comercial	
Oxidação Parcial	Hidrocarbonetos	60-75	Comercial	
Reforma Autotérmica	Hidrocarbonetos	60-75	Curto Prazo	
Reforma por Plasma	Hidrocarbonetos	9-85	Longo Prazo	
Reforma em fase aquosa	Oxigenados	35-55	Médio Prazo	
Gaseificação de biomassa	Biomassa	35-50	Comercial	
Fotólise	Água + energia solar	0,5	Longo Prazo	
Fermentação Anaeróbica	Biomassa	60-80	Longo Prazo	
Foto Fermentação	Biomassa + energia solar	0,1	Longo Prazo	
Células eletrolíticas microbiais	Biomassa + eletricidade	78	Longo Prazo	
Eletrólise alcalina	Água + eletricidade	50-60	Comercial	
Eletrólise com membrana (PEMFC)	Água + eletricidade	55-70	Curto Prazo	
Eletrólise com óxidos sólidos	Água + eletricidade + calor	40-60	Médio Prazo	
Hidrólise Fotoelétrica	Água + energia solar	12,4	Longo Prazo	

Tabela 2.4 – Tecnologias para produção de hidrogênio, sua eficiência e grau de maturidade tecnológica (SOUZA, 2011)

Pelo fato do metano possuir uma relação hidrogênio/carbono maior do que qualquer outro hidrocarboneto, este é muito utilizado como matéria-prima para produção do hidrogênio, principalmente pelo processo de reforma a vapor. O primeiro estudo detalhado sobre a reforma a vapor do metano foi publicado em 1924 (SILVA, 2010).

Além da reforma a vapor do metano, os processos mais utilizados para a produção de hidrogênio são oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma com CO₂, gaseificação e eletrólise da água. A reforma a vapor será descrita com mais detalhes no próximo item, por ser objeto de estudo desta tese.

4 Oxidação Parcial do Metano

Na oxidação parcial, a corrente de metano é misturada à corrente de oxigênio e depois seguem para o reator, onde será gerado o gás de síntese ($CO + H_2$), como se pode observar na reação 4. A oxidação parcial é uma reação exotérmica e sem catalisador ocorre entre 1200-1500 °C. Já a oxidação parcial catalítica, o processo é o mesmo, só que com o uso de catalisadores, que permitem diminuir a temperatura de reação para cerca de 800-900 °C (SOUZA, 2004).

$$CH_{4(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + 2 H_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{298 \text{ K}} = -38 \text{ kJ/mol}$$
(4)

A oxidação parcial gera gás de síntese com razão H_2/CO igual a 2, que é apropriada para a síntese de metanol e para a reação de Fischer-Tropsch.

Uma das vantagens deste processo é que hidrocarbonetos pesados podem ser utilizados como matérias-primas. E como é uma reação exotérmica, os custos com energia são reduzidos, além de ter rápida ignição e baixo tempo de resposta (VAZZOLER, 2013). Como desvantagens, pode haver a formação de pontos quentes (*hot spots*) por causa do aumento da temperatura no leito catalítico.

4 Reforma Autotérmica do Metano

Consiste na combinação dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial, reações 1 e 4. O termo autotérmico se refere às reações exotérmicas e endotérmicas que ocorrem simultaneamente, o que possibilita o uso de temperaturas reacionais menores e diminuição nos gastos energéticos, devido ao aproveitamento do calor gerado na etapa de oxidação pela reação de reforma a vapor. A grande vantagem está no fato de não necessitar de combustão interna de outros combustíveis para a geração de calor (VASCONCELOS, 2006).

Outra vantagem de relevante importância é a possibilidade de obter diferentes razões de H_2/CO , enquanto que as outras rotas produzem razões bem definidas. Essa flexibilidade se deve, principalmente, ao ajuste da proporção de reagentes na alimentação (hidrocarbonetos:vapor:ar). Há outras maneiras de ajustar a razão H_2/CO , como o uso de uma baixa razão de vapor d'água/carbono, reciclo de CO_2 e elevada temperatura na saída do processo (SOUZA, 2004).

Uma inconveniência deste processo é a necessidade de equipamentos para produção de O_2 puro. Neste caso, ao utilizar o ar atmosférico, a pressão parcial do gás de síntese produzido diminui por causa da presença do nitrogênio. No entanto, este alto investimento é compensado pelo efeito de altas pressões de gás de síntese em plantas de grande escala (LI et al., 2011).

4 Reforma com CO₂ do Metano

A reforma com CO_2 do metano ou reforma seca é uma rota alternativa para a produção de gás síntese. Este processo é endotérmico e produz uma razão H₂/CO igual a 1, que é adequada à produção de compostos oxigenados (metanol, ácido acético, formaldeído) e monóxido de carbono com alta pureza, como ilustrado na reação 5.

$$CH_{4(g)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow 2 CO_{(g)} + 2 H_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{298K} = 247 \text{ kJ/mol}$$
(5)

Do ponto de vista ambiental, a reforma com CO_2 é um processo interessante, pois consome um dos gases responsáveis pelo efeito estufa, que é coproduto disponível de outros processos. No entanto, a utilização da reforma seca não seria capaz de reduzir a quantidade de CO_2 a ponto de minimizar o aquecimento global do planeta.

Esta rota possui duas grandes desvantagens, uma é a necessidade de purificar o CO₂, que é em geral impuro, para a sua utilização na reforma seca (VASCONCELOS, 2006). A outra é a rápida desativação dos catalisadores seja por deposição de coque ou por sinterização, que é ocasionada pela necessidade de se trabalhar em elevadas temperaturas para alcançar altas conversões (VAZZOLER, 2013).

Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão termoquímica de um material carbonáceo líquido ou sólido em um combustível gasoso, pela oxidação parcial a elevadas temperaturas (entre 800 e 1100 °C) e em pressões atmosféricas ou maiores. Utiliza-se um agente de gaseificação que pode ser ar, vapor d´água, oxigênio ou uma mistura destes, em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão).

Este processo envolve pelo menos duas etapas, a pirólise e a gaseificação propriamente dita. A primeira etapa, que é a pirólise, é endotérmica e vaporiza compostos dissociáveis e voláteis do material carbonáceo sob uma atmosfera inerte a uma temperatura de 600 °C. Em seguida, ocorre a gaseificação na presença de agentes gaseificantes a uma temperatura superior a 700 °C. Os produtos finais da gaseificação são CO₂, H₂O, CO, H₂, CH₄, O₂ (em quantidades mínimas), N₂ (quando o agente gaseificador é ar) e pequenos teores de hidrocarbonetos como eteno, etano, etc. A proporção dos gases no final do processo varia consideravelmente em função de diversos parâmetros, como a temperatura utilizada, pressão, tempo de residência, propriedades da biomassa (umidade, poder calorífico), tipo de gaseificador, agente gaseificante e catalisador. Pode-se considerar o processo de gaseificação como eficiente, uma vez que são alcançados valores de eficiência de 60 a 70% e conversão de carbono de 98 a 99% (SOUZA, 2009).

🖊 Eletrólise

A eletrólise da água é um processo no qual a molécula de água é quebrada ao se aplicar uma força eletromotriz fornecida por uma fonte de tensão externa gerando hidrogênio e oxigênio. O fornecimento de tensão e da corrente contínua é feito por meio de eletrodos, que são separados por um eletrólito com boa condutividade iônica, que pode ser líquido ou sólido.

Na eletrólise convencional, utiliza-se uma solução de 25 a 30% de hidróxido de potássio (KOH) como meio condutor iônico e o sistema opera entre 70 e 80 °C, apresentando um rendimento de 70 a 80%. Já na eletrólise avançada, o eletrólito usado é um sólido e no eletrodo, há catalisadores de metais nobres. Opera em temperatura de 80 a 120 °C, com rendimentos de 80 a 90%. O processo de eletrólise da água é um processo simples de produção de hidrogênio, no entanto ainda é um sistema de elevado custo.

Seja por carência de conhecimento, falta de investimento ou demora na otimização do processo, o hidrogênio produzido a partir de biomassa, energia solar ou eólica ainda é mais caro que aquele obtido via gás natural. Desta forma, a economia do hidrogênio baseada em fontes renováveis ainda não é economicamente competitiva, o que prejudica o Brasil e outros países que possuem um enorme potencial de energia renovável (HOTZA; COSTA, 2008). A Tabela 2.5 apresenta um resumo dos preços de venda do hidrogênio produzido por diferentes procedimentos.

Tecnologia de Produção	Preço de venda (\$/Kg)
Reforma a Vapor de Metano	0,75
Oxidação Parcial do Metano	0,98
Reforma Autotérmica	1,93
Gaseificação do Carvão	0,92
Gaseificação Direta da Biomassa	1,21-2,42
Eletrólise da água (alimentada por fissão	1.95
nuclear)	1,75

Tabela 2.5 – Relação do preço de venda do hidrogênio com seu respectivo processo de produção (ABBAS; DAUD, 2010).

Pelos dados da Tabela 2.5, é possível entender porque a reforma a vapor de metano é o processo mais utilizado em todo o mundo para produção de hidrogênio. Quanto ao preço da eletrólise, o valor da tabela se refere à produção de hidrogênio utilizando energia nuclear. Porém, se fosse utilizada a energia elétrica proveniente de outra fonte, o preço da eletrólise na tabela certamente seria maior.

Conclui-se que gargalos tecnológicos e alta demanda energética fazem da gaseificação da biomassa e eletrólise processos custosos e, assim, pouco competitivos.

2.3 <u>REFORMA A VAPOR DE METANO</u>

É o processo mais utilizado para produção de hidrogênio, sendo responsável por cerca 40% do hidrogênio produzido no mundo (ASHRAF et al., 2018). Neste processo, o gás natural (ou outros hidrocarbonetos) reage com o vapor d'água a altas temperaturas gerando hidrogênio e monóxido de carbono na proporção 3:1, como foi mostrado na reação 1. Uma quantidade maior de hidrogênio pode ser produzida por meio da reação de shift, que converte o monóxido de carbono em dióxido de carbono e mais hidrogênio, como ilustrado na reação 2.

Na reforma a vapor, podem ser usadas diversas matérias-primas como gás natural, gás liquefeito do petróleo (GLP), nafta ou gás de refinaria, como ilustrado na reação 6. Porém, a carga mais utilizada é o gás natural (KARIMIPOURFARD et al., 2014; SOUZA, 2011).

$$C_nH_m + n H_2O \rightarrow (n+m/2) H_2 + n CO$$
(6)

Compostos com massa molecular maior que o metano na alimentação e o uso da proporção de vapor d'água/metano (H₂O/CH₄) igual a 1 aumentam a tendência de formação e deposição de coque sobre o catalisador. Por este motivo, em plantas industriais, geralmente se utiliza uma razão de H₂O/CH₄ = 2,5 a 3. No entanto, isso implica em um consumo maior de energia (SANTOS, 2005; SOUZA, 2011).

Outros inconvenientes da reforma a vapor do metano são a baixa taxa de transferência de calor dentro do reformador, resistência na difusão dos poros do catalisador, necessidade elevada de energia e produção de quantidades significativas de CO_2 . De acordo com a *Asociación Madrileña de Ingenieros Químicos* ([20-]) em uma planta de reforma a vapor de metano, a massa de CO_2 emitida é 2,51 vezes maior que a massa de hidrogênio produzido. Para evitar a emissão de CO_2 na atmosfera, este deveria ser capturado e sequestrado. Só que a questão é que as tecnologias de sequestro de CO_2 são relativamente novas e não se tem evidências a longo prazo de que é uma promissora tecnologia (*ASOCIACIÓN MADRILEÑA DE INGENIEROS QUÍMICOS*, [20-]).

Como proposta para alcançar uma maior eficiência na produção de hidrogênio, há uma tecnologia chamada *sorption-enhanced steam reforming (SESR)* que ainda permite uma diminuição de custos com energia e materiais. Consiste na integração da reação de reforma e separação seletiva de CO_2 em uma etapa única. O dióxido de carbono é capturado do meio reacional por um sorvente sólido misturado ao catalisador e assim, desloca o equilíbrio para produzir mais hidrogênio pelo princípio de *Le Chatelier*. Esta associação reduz a necessidade de processamento e purificação posterior e o gasto com energia, pois a combinação da reação endotérmica da reforma com a sorção exotérmica de CO_2 permite o uso de uma temperatura de operação menor quando comparada com a reação a vapor de metano. Além dessas vantagens, tal integração permite eliminar o reator onde ocorre a reação de shift, substituir ligas de alto aço por materiais de menor custo e reduzir a liberação de CO_2 na atmosfera (RADFARNIA; ILIUTA, 2014).

2.3.1 Processo Geral

O processo de reforma a vapor engloba várias etapas como as de purificação do gás natural, produção de gás de síntese e purificação do gás de síntese. Basicamente, o processo pode ser resumido pelo diagrama da Figura 2.2.



Figura 2.2 – Diagrama básico de um processo de reforma a vapor do metano.

Para utilizar o gás natural como fonte de metano para a reforma a vapor, antes da alimentação, os líquidos condensados devem ser removidos para uma composição constante do gás e os sólidos em suspensão devem ser removidos por filtração (ACEVEDO, 2006).

Após esse pré-tratamento, o gás natural passa por uma unidade de dessulfurização para retirar compostos de enxofre e assim, evitar a desativação dos

catalisadores da pré-reforma e reforma, que em geral são de níquel. Enquanto isso, a água é bombeada para um trocador de calor, onde será aquecida até gerar vapor.

Em seguida, a alimentação já dessulfurizada é misturada com o vapor e ambos são enviados para o pré-reformador, onde os hidrocarbonetos de cadeias maiores do gás natural são convertidos a H₂, CO, CO₂, CH₄, a cerca de 350-540 °C (SOUZA, 2009).

O uso de pré-reformadores diminui a demanda de calor no reformador principal, reduzindo consequentemente o consumo de combustível, que pode chegar a uma economia de 9,2%. Além disso, a formação de coque no reformador é menor, já que todos os hidrocarbonetos foram convertidos a metano anteriormente (PORTELA, 2007).

O processo de reforma a vapor consiste em duas principais reações, a primeira que é a de reforma do metano (reação 1) e a segunda é reação de shift (reação 2).

Na primeira, o metano reage com o vapor d'água produzindo o gás de síntese (CO e H_2) em uma temperatura de 750-900 °C e pressão de 15-30 bar. Em geral, a temperatura dos reagentes na entrada do leito catalítico varia de 450-650 °C e os produtos saem na temperatura de 800-950 °C (SOUZA, 2009).

O tipo de reformador mais utilizado na reforma a vapor de metano é o tubular. Ele é basicamente composto por queimadores e por uma série de tubos de leito fixo preenchidos com 10 a 25% de níquel sobre alumina, cujo diâmetro externo pode variar de 100-150 mm e o comprimento de 10-13 m. O número de tubos dentro do reformador pode chegar a 650 e os reformadores tubulares possuem capacidade de produção de até 300.000 N.m³.h⁻¹de H₂ ou gás de síntese (LUCRÉDIO et al., 2009; MACÊDO NETO, 2009; SIMSEK et al., 2011).

O diâmetro dos tubos que contêm o leito catalítico possui grande influência na taxa de reação do metano. Isso porque como a reação de reforma é altamente endotérmica, um elevado fluxo de calor é introduzido nos tubos e inevitavelmente, há gradientes de temperatura tanto na direção axial quanto na radial. Nesta última, o catalisador próximo ao centro do tubo do reformador é pouco usado e a conversão de metano não é total (ALVES, 2005; ROSTRUP-NIELSEN et al., 1988). A questão fundamental é balancear o calor fornecido nos tubos do reformador com o calor consumido pela reação de reforma. Com isso, custos com energia e materiais, que perdem sua força mecânica por causa das temperaturas elevadas, seriam reduzidos (ROSTRUP-NIELSEN et al., 1988).

Por necessitar de elevadas temperaturas para que a reação ocorra, grande quantidade de calor é requerida e pode ser fornecida pela queima direta de combustível

ou por troca de calor com uma corrente quente. Uma má distribuição do calor externo faz com que a temperatura do leito seja menor que a desejada e consequentemente, a eficiência do processo é impactada negativamente (SIMSEK et al., 2011).

Na reforma a vapor do metano, a composição do produto final é controlada pela termodinâmica e afetada por determinadas condições do processo como temperatura, pressão, velocidade do gás através do leito catalítico – que determina a velocidade com que o equilíbrio é alcançado - e excesso de vapor (LUCRÉDIO et al., 2009; RAMOS et al., 2011). Seo et al. (2002), por simulação utilizando o programa Aspen PlusTM e o método de energia livre de Gibbs, analisaram o efeito de alguns parâmetros de operação em um reformador, dentre eles a temperatura, pressão e razão H₂O/CH₄. Quanto à temperatura, os autores observaram que a conversão de metano aumentou de 0,56 para 0,9 quando a temperatura foi modificada de 600 para 800 °C. Temperaturas maiores que 850 °C favoreceriam maiores conversões e redução na formação de coque, no entanto afetaria a estabilidade térmica do catalisador. Seo et al. (2002) também notaram que a pressão é um fator crítico na reação de reforma a vapor de metano e constataram que à medida que se aumenta a pressão no reator, a conversão e as frações molares de H₂ e CO diminuem rapidamente. Por isso, recomendam utilizar a menor pressão possível.

Quanto ao vapor, alta razão de H_2O/CH_4 favorece maiores conversões de metano e minimiza formação de coque, no entanto aumenta o consumo de energia e consequentemente, eleva os custos do processo. Embora baixas razões de H_2O/CH_4 favoreçam a deposição de coque, é possível diminuir tanto o tamanho dos equipamentos quanto os custos operacionais e aumentar a eficiência energética. Para este caso, compensa-se a baixa conversão de metano com o aumento da temperatura de saída do reformador (LUCRÉDIO et al., 2009; RAMOS et al., 2011).

Outra reação que ocorre no reformador é a reação de shift ou deslocamento gáságua, na qual o monóxido de carbono produzido na primeira reação reage com vapor d'água para formar hidrogênio e dióxido de carbono. Esta reação é favorecida a temperaturas menores que 600 °C e é insensível a variações de pressão.

Para a produção específica de hidrogênio, a reação de shift é frequentemente dividida em duas etapas após o reformador: a primeira ocorre em um reator de deslocamento de alta temperatura (*High Temperature Shift - HTS*), no qual o catalisador de óxido de ferro promovido com óxido de cromo diminui a quantidade de monóxido de carbono até 2 a 4%, operando numa faixa de 350 a 475 °C (SILVA, 2008; SOUZA, 2009).

Em seguida, há outro reator, que é o de deslocamento de baixa temperatura (*Low Temperature Shift - LTS*), no qual um catalisador a base de óxido de cobre ou zinco suportado em sílica ou alumina opera entre 200 a 250 °C, reduzindo a concentração de monóxido de carbono na saída até a ordem de 0,1 a 0,3% (ACEVEDO, 2006; SOUZA, 2009).

Após o reator de shift, o último passo é separar o hidrogênio dos outros gases remanescentes, como a água, dióxido e monóxido de carbono. Um dos processos de separação mais utilizados é a remoção do CO_2 por absorção química com solvente - monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) ou carbonato de potássio a quente.

No caso das aminas, a seleção do solvente leva em conta as condições de operação tais como pressão, temperaturas de operação, composição do gás e a taxa de pureza do gás desejado. A monoetanolamina é um absorvente muito empregado industrialmente devido a sua maior reatividade a pressões ambientes. No entanto, é menos seletiva e mais difícil de regenerar. Além disso, a MEA é a mais corrosiva, principalmente, em soluções de concentração acima de 30% com formação de subprodutos (degradação da amina). Para minimizar este efeito corrosivo, são utilizados inibidores que permitem uma concentração maior da MEA (de 15 a 20% em massa para 25-35% em massa) e diminuição dos gastos com recuperação.

Já a dietanolamina, que é uma amina secundária, é menos reativa que as primárias e produz subprodutos menos corrosivos. Entretanto, a recuperação da solução exige destilação a vácuo e sua reação com CO₂ produz alguns subprodutos de caráter irreversível, assim como a MEA.

Embora a absorção de CO_2 com aminas seja amplamente utilizada, o processo ainda está sujeito a algumas dificuldades, como a corrosão dos equipamentos, a degradação da amina e o elevado custo com a energia requerida para regeneração (CARVALHO, 2007).

Outro importante processo de separação de gases após a reforma é a purificação do hidrogênio por adsorção em peneiras moleculares (*Pressure Swing Adsorption* - PSA) que opera em moderadas pressões (5-40 bar). Esta unidade de purificação é composta por reatores conectados em série, cujo interior contém carvão ativado ou zeólitas, que são tipos de material adsorverdor que podem ser utilizados. Como o objetivo desta unidade é de produzir continuamente gás purificado, o sistema é submetido a etapas sucessivas de pressurizações e despressurizações (GEROSA, 2007).
A operação de uma planta PSA ocorre da seguinte forma: No 1º reator, no qual ocorre a adsorção, a mistura gasosa é alimentada e hidrogênio puro é produzido sob pressão. Enquanto isso, o 2º reator está na fase de despressurização, liberando gás para a purga do 3º reator e pressurização do 4º. A pressurização do 4º reator é complementada com hidrogênio puro proveniente do 1º reator. A purga do 3º reator é realizada a baixa pressão com a finalidade de eliminar por completo as impurezas (SOUZA, 2009).

A maior vantagem deste processo de separação é a remoção das espécies adsorvidas apenas com a diminuição da pressão total, não necessitando elevar a temperatura. Em outras palavras, a vantagem está no fato da pressão ser alterada mais rapidamente que a temperatura, logo o ciclo do processo pode ser executado mais rápido e maior será a produção de adsorvente (NEVES; SCHVARTZMAN, 2005).

Além da vantagem citada anteriormente, no PSA consegue-se hidrogênio com 99,95% de pureza, impurezas como CO₂, CO, N₂ são removidas facilmente, há baixo consumo de energia e não há problemas com corrosão (SOUZA, 2009).

2.3.2 Reações Paralelas na Reforma a Vapor de Metano

Dentro de um reformador, além das reações de reforma a vapor e de shift, reações indesejáveis ocorrem simultaneamente e diminuem o tempo de vida útil dos catalisadores, uma vez que favorecem a formação e deposição de coque. Como exemplo dessas reações pode-se citar a reação de *Boudouard* (7), de decomposição direta do metano (8) e inversa de gaseificação do carbono (9) (PRIETO, 2007; VASCONCELOS, 2006).

$$2 \operatorname{CO}_{(g)} \leftrightarrow \operatorname{C}_{(s)} + \operatorname{CO}_{2(g)} \qquad \Delta \operatorname{H}^{\circ}_{298\mathrm{K}} = -172,4 \text{ kJ/mol}$$
(7)

$$CH_{4(g)} \leftrightarrow C_{(s)} + 2 H_{2(g)} \qquad \Delta H^{\circ}_{298K} = 74,9 \text{ kJ/mol}$$

$$(8)$$

$$CO_{(g)} + H_{2(g)} \leftrightarrow C_{(s)} + H_2O_{(g)} \quad \Delta H^{\circ}_{298K} = -131 \text{ kJ/mol}$$
(9)

Vasconcelos (2006) define coque como sendo "todo um conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas, que se depositam sobre a superfície do catalisador". O coque

formado pode ser classificado em catalítico ou pirolítico, de acordo com sua origem. O coque catalítico procede da ação catalítica de superfícies metálicas e daquelas que possuem centros ativos ácidos. Já o coque pirolítico advém da quebra térmica do metano em temperaturas maiores que 600 °C (MACÊDO NETO, 2009).

Na reforma a vapor do metano, o coqueamento é termodinamicamente favorecido em altas temperaturas, sob pressão atmosférica e relação vapor d'água/carbono menor que 1. Parâmetros como composição da matéria-prima, temperatura e razão H_2O/C_nH_m influenciam diretamente os tipos de coque formado (BENGAARD et al., 2002). Na Tabela 2.6, os principais tipos de coque são classificados em encapsulante (ou goma), pirolítico ou filamentoso (ou *whisker*). O tipo mais comum é o coque filamentoso, que em geral não causa a perda de atividade catalítica, mas sim, a interrupção de operação por causa do aumento da perda de carga no reator (QUITETE, 2012).

Tipo de		D 4 4	
carbono	Formação	Parâmetros críticos	Fenômeno
Goma ou encapsulante	Polimerização lenta de radicais C_nH_m sobre a superfície do níquel como um filme encapsulante.	Baixa razão molar H_2O/C_nH_m e H_2/C_nH_m , presença de aromáticos, baixa temperatura $(T < 500 \ ^{\circ}C)$	Entupimento dos poros do catalisador. Progressiva desativação.
Filamentoso ou <i>whisker</i>	Difusão do carbono através do cristal de níquel, nucleação e crescimento de um filamento com o cristal de níquel no topo.	Baixa razão molar H ₂ O/C _n H _m , ausência de H ₂ , presença de aromáticos e olefinas, altas temperaturas (T > 450 °C), não afeta diretamente a atividade dos catalisadores.	Perda do metal ativo, aumento da perda de carga do reator.
Amorfo ou Pirolítico	Craqueamento térmico de hidrocarbonetos, deposição de precursores de carbono sobre o catalisador.	Alta temperatura (T > 600 °C), tempo de residência, presença de olefinas, envenenamento por enxofre, baixa razão H ₂ O/C _n H _m , alta pressão, acidez do catalisador.	Desativação e acréscimo da perda de carga do reator. Encapsulamento da partícula do catalisador e depósitos na parede do tubo.

Tabela 2.6 – Diferentes tipos de coque presentes em uma reação de reforma a vapor (QUITETE, 2012; SOUZA, 2009; SOUZA, 2011).

Se na alimentação do processo de reforma a vapor de metano forem utilizados hidrocarbonetos com maior número de carbonos na molécula, há uma tendência maior em formar carbono sólido. Tal propensão pode ser explicada pela polimerização de produtos intermediários iniciais que se depositam como cadeias com elevado número de átomos de carbono durante a pirólise (ACEVEDO, 2006).

Uma das formas de minimizar a formação de coque é utilizar razões de H_2O/CH_4 maiores que a estequiométrica. Além disso, uma quantidade maior de vapor d'água permite o aumento da transferência de calor no interior dos tubos do reformador e proporciona altas conversões, já que o equilíbrio é deslocado para a direção da formação de produtos. No entanto, há um consumo maior de energia e consequentemente, aumenta o custo do processo (LUCRÉDIO et al., 2009; SOUZA, 2009).

Outras medidas a serem adotadas com o intuito de reduzir o coqueamento seriam (MACÊDO NETO, 2009; SOUZA, 2009; SOUZA, 2011):

- Controlar o tamanho de partícula, já que a formação de coque é favorecida em partículas maiores;
- ✓ Usar metais nobres como Ru, Rh e Pt, que não produzem filamentos de carbono;
- ✓ Utilizar metais que possuam basicidade de Lewis em suportes de óxidos metálicos, como os óxidos de terras raras que diminuem significativamente a formação de coque por favorecerem a reação de gaseificação do coque.

Depois do coque já ter sido formado e como ele quimissorve, muitas vezes, de maneira reversível, é possível regenerar o catalisador permitindo a passagem de vapor d'água a altas temperaturas (reverso da reação 9) ou de ar para queimar o carbono depositado, conforme as reações 10 e 11 (DIAS; ASSAF, 2004).

$$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \to CO_{(g)}$$
 (10)

$$CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \to CO_{2(g)}$$
 (11)

O uso de temperaturas elevadas no processo de regeneração é importante, mas é necessário ter cuidado para não sinterizar o metal (ALBERTON, 2006).

2.3.3 Catalisadores

Para a reforma a vapor de metano, os catalisadores precisam ter alta estabilidade, seletividade para o gás de síntese e elevada atividade catalítica. Os metais nobres, como rutênio, ródio, platina e paládio, preenchem todos esses requisitos, porém seu custo elevado inviabiliza seu uso comercial (ALBARAZI et al., 2013). A Tabela 2.7 mostra alguns catalisadores a base de metais nobres já estudados por pesquisadores. Nela, notase que este tipo de catalisador apresenta elevada atividade e estabilidade catalítica, além de baixa formação de coque. Essa maior resistência ao coqueamento já era esperada, pois, segundo Souza (2009), a etapa de nucleação dos filamentos de carbono não se inicia pelo fato dos metais nobres não dissolverem o carbono.

Outros metais de transição, cujo custo é mais acessível industrialmente, podem ser utilizados como catalisadores para reforma a vapor de metano, como o níquel, cobalto, ferro, cobre, etc. A questão é que esses metais desativam rapidamente seja por deposição de carbono ou por sinterização em elevadas temperaturas.

Catalisadores a base de níquel são os mais usados, devido a sua disponibilidade, baixo custo e elevada atividade. O suporte para o catalisador de reforma a vapor de metano deve ter uma estrutura porosa que permita uma alta taxa de permeação e pode ser, por exemplo Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, MgAl₂O₄, entre outros (DIAS; ASSAF, 2004). Dentre os suportes, a alumina é a mais utilizada para a reforma a vapor em virtude de seu baixo custo e alta estabilidade térmica (LEE et al., 2014). Um ponto desfavorável quanto ao uso da alumina como suporte é a formação do espinélio NiAl₂O₄ que pode acelerar a desativação do catalisador (JAISWAR et al., 2017). Na Tabela 2.8 são apresentados alguns catalisadores a base de níquel reportados na literatura. Observa-se nela que os pesquisadores conseguem melhorar a atividade e estabilidade destes catalisadores pela adição de promotores, que os tornam mais resistentes ao processo de coqueamento.

Segundo Bengaard et al. (2002), na reação de reforma a vapor de metano, o níquel possui dois tipos de sítios ativos: um muito ativo que está associado a sítios degrau (*step sites*) na superfície e outro menos ativo associado com sítios empacotados (*close-packed sites*). Os sítios degrau se referem aos planos Ni (211), enquanto que os sítios empacotados aos planos Ni (111), como mostra a Figura 2.3.

Autores	Catalisador	Suporte	Novidade na Pesquisa	Resultados
Boukha et al. (2018)	Rh	Hidroxiapatita (Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂)	Investigar as propriedades texturais, estruturais e químicas de Rh/hidroxiapatita e sua aplicabilidade na reação de reforma a vapor de metano	Tal catalisador apresentou alta atividade e excelente estabilidade a 973K durante as 30 horas de reação. Este comportamento se deve à alta resistência ao coque.
Wattanathana et al. (2015)	Pt	CeO ₂	Sintetizar x% Pt/ CeO ₂ (x = 1, 3, 5, 7, 10) por um novo método e avaliar sua performance na reação de reforma a vapor de metano	Na primeira hora de teste, observou-se que à medida que se elevou o teor de platina na céria, a conversão de metano aumentou. Após 6 horas de reação, notou-se que houve menor formação de coque no catalisador com mais platina em sua composição.
Homsi et al. (2014)	Ru	$Co_{6-x}Mg_xAl_2$	Ru/Co _{6-x} Mg _x Al ₂	O catalisador Ru/Co ₆ Al ₂ foi o mais ativo, até mesmo quando comparado com o catalisador industrial e ficou estável por 100 horas sob condições severas.
Duarte et al. (2012)	Rh/Al ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃ , CeO ₂	Estudar o efeito dos promotores Sm ₂ O ₃ e CeO ₂ com relação à estrutura da fase ativa e causas de desativação	O catalisador Rh/6Sm ₂ O ₃ -6CeO ₂ -Al ₂ O ₃ obteve 70% de conversão de metano a 760 °C e autores concluíram que os promotores aumentaram a estabilidade do ródio durante a reação e a estabilidade térmica do suporte.
Soria et al. (2012)	Ru	SiO_2	Estudar a cinética em baixas temperaturas	Na faixa de 450-550 °C, este catalisador é o mais ativo dentre os testados e por isso, os autores recomendam seu uso em reator com membranas que permeiem o hidrogênio.

Tabela 2.7 – Alguns catalisadores com metais nobres utilizados na literatura para a reação de reforma a vapor de metano.

Halibi et al. (2010)	Rh	CeO ₂ -ZrO ₂	Avaliar o comportamento catalítico em baixas temperaturas (475-725°C)	No catalisador $Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$, as conversões obtidas foram menores que 5% nas temperaturas até 700°C. Ao adicionar 0,8% de Rh, foi obtida uma conversão de 82% na menor temperatura testada, 550°C.
Zeppieri et al. (2010)	BaR	$h_x Zr_{(1-x)}O_3$	Comparar a atividade de $BaRh_xZr_{(1-x)}O_3 com o níquel comercial$	A perovskita apresentou uma conversão de metano maior, pouco mais que 60%, a 650 °C com $H_2O/CH_4=3$ ao comparar com o catalisador de níquel comercial, e teve uma menor deposição de carbono.
Graf et al. (2007)	Pt	YSZ	Comparar o desempenho do Pt/YSZ na reação de reforma a vapor de metano, etano e etileno com Rh/YSZ e Pd/YSZ.	O catalisador Pt/YSZ foi testado em três reações diferentes de reforma e apresentou maior conversão, 55% a 700°C, quando utilizado na reforma a vapor de metano. Já ao testar os catalisadores Pt/YSZ e Rh/YSZ na reação de reforma a vapor de metano, o mais ativo foi o Rh/YSZ com conversão aproximadamente de 85% a 700 °C.

Autores	Catalisador	Suporte	Novidade na Pesquisa	Resultados
Chaichi et al. (2018)	Ni-Pd- nanotubos de carbono	-	Melhorar as propriedades catalíticas de espécies metálicas utilizando nanotubos de carbono e metais nobres	Com Ni-Pd-0,1CNT, houve aumento de 22% da conversão de metano em relação ao catalisador comercial entre as temperaturas de 700 a 850 °C. A adição de nanotubos de carbono melhorou a dispersão de Pd e aumentou a área superficial do catalisador.
Shen et al. (2018)	LaFe ₁ -	_x Ni _x O ₃	Sintetizar LaFe _{1-x} Ni _x O ₃ (x= 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3) pelo método do cristal coloidal de poliestireno	LaFe _{0,9} Ni _{0,1} O ₃ apresentou elevada conversão de metano, resistência à formação de coque e estabilidade térmica.
Jaiswar et al. (2017)	Ni	MgAl ₂ O ₄	Avaliar a adição de Pt na reação de reforma a vapor de metano a pressão atmosférica e a 10 bar	Além da formação de espécies Ni-Pt sobre a superfície do catalisador e aumento da dispersão do metal ativo, foi notado o aumento da atividade e estabilidade catalítica.
Lertwittayanon et al. (2017)	Ni	α-Al ₂ O ₃	Avaliar o efeito promotor de nanopartículas de CaZrO ₃	Maior atividade e estabilidade catalítica foi obtida com nanopartículas entre 10 e 15% de CaZrO ₃ , por causa da quantidade significante de vacâncias de oxigênio e da redução de hidrogênio em baixas temperaturas.

Tabela 2.8 – Alguns catalisadores a base de níquel utilizados na literatura para a reação de reforma a vapor de metano.

Iglesias et al. (2017)	Ni	Ce _{0,95} M _{0,05} O _{2-d} (M = Zr, Pr, La)	Identificar o efeito dos dopantes com relação à desativação, atividade e estrutura catalítica	Todos os catalisadores dopados apresentaram pequena desativação em comparação com os catalisadores suportados em céria apenas. O catalisador dopado com Zr foi o único que apresentou maior capacidade de armazenamento de oxigênio e disponibilidade de níquel.
Lee et al. (2017)	Ni	YSZ	Examinar se a adição de Pd sobre Ni/YSZ inibe a formação de coque na membrana porosa catalítica durante a reação de reforma a vapor de metano em baixas temperaturas	A membrana Pd-Ni-YSZ exibiu uma maior estabilidade catalítica com relação à membrana Ni-YSZ. O efeito sinérgico entre Pd e Ni, resultado da formação de clusters de Pd na superfície da Ni-YSZ, inibiu a formação de coque a 650 °C.
Nawfal et al. (2015)	Ni	Óxidos mistos de Mg e Al	Avaliar o efeito promotor do Ru	Rutênio melhora a atividade catalítica e seletividade dos óxidos $Ni_xMg_{6-x}Al_2$. Com rutênio, o catalisador foi mais ativo sem a necessidade de redução antes. O coque formado não resulta em perda de atividade catalítica. O melhor catalisador foi Ru/Ni ₆ Al ₂ .

Borowiecki et al. (2014)	Ni	Al ₂ O ₃	Adicionar potássio como promotor	Entre 450-550 °C, o catalisador com potássio teve uma atividade menor que aquele que não tinha o promotor, embora tenha sido mais resistente ao coqueamento.
Lee et al. (2014)	Ni	$K_2Ti_xO_y$ - Al_2O_3	Estudar o K ₂ Ti _x O _y como suporte misto com a alumina	Em quantidades apropriadas, K ₂ Ti _x O _y é um aditivo promissor para o níquel suportado em alumina, pois permite uma performance catalítica melhor.
Arcotumapathy et al. (2014)	Ni	γ- Al ₂ O ₃ , α- Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , SBA-15	Analisar o comportamento catalítico	O catalisador Ni/SBA-15 foi o mais ativo e menos propenso ao coqueamento. E ao dopá-lo com 1% Ce, o catalisador ficou resistente ao coque.
Palma et al. (2014)		NiLaO ₃	Estudar efeito do ouro na perovskita	A maior conversão de metano foi encontrada para o catalisador 1% Au/NiLaO ₃ . A adição de ouro resulta em uma menor estabilidade das espécies de carbono e aumento da taxa de gaseificação, aumentando assim o tempo de vida útil do catalisador.
Maluf e Assaf (2009)	Ni	Al_2O_3	Adicionar molibdênio como promotor	A adição do Mo diminuiu a área superficial metálica, mas aumentou a atividade específica dos sítios ativos. Aumentou também a estabilidade dos catalisadores.

				Apenas grandes quantidades de magnésio
				permitem aumentar a área superficial específica
Moure at al. (2008)	NI:	LaO	Estudar o efeito do magnésio nas	do catalisador e a conversão de metano. No
Moura et al. (2008)	111	La_2O_3	propriedades do catalisador	entanto, este elemento diminui a interação do
				NiO com o suporte e dificulta a redução de
				LaNiO ₃ , LaNiO ₄ , etc.
				Os autores mostraram que a conversão de
			Efeito da adição de prata no controle da formação de coque	metano diminui à medida que aumenta o teor de
	Ni	Al_2O_3		prata no catalisador. Já no teste de estabilidade,
(2007)				a prata promove uma alta resistência à
				deposição de coque.
				A 500 °C, o níquel suportado em alumina não
				foi totalmente reduzido e na reação a 500 °C,
Matsumura e	NT:		Comportamento catalítico a 500	foi inativo. Sendo reduzido a 700 °C, o
Nakamori (2004)	IN1	AI_2O_3 , ZrO_2 , SIO_2	°C	Ni/Al ₂ O ₃ foi bastante ativo. Mas o catalisador
				Ni/ZrO2 foi o mais efetivo na reação de reforma
				a vapor de metano a 500 °C.



Figura 2.3 – Planos Ni(111) e Ni(211) referentes aos sítios empacotados e degrau, respectivamente (ALVARADO, 2016).

Por meio de cálculos de teoria de densidade funcional (*Density Functional Theory* - DFT), observou-se que os sítios degrau são sítios de nucleação para formação de coque e foi sugerido que qualquer aditivo com a intenção de reduzir a formação de carbono vai atuar no bloqueio dos sítios degrau (BENGAARD et al., 2002).

Para reduzir a quantidade coque formado na reação de reforma a vapor de metano, é imprescindível o desenvolvimento de catalisadores menos propensos ao processo de coqueamento e observa-se na literatura que estratégias têm sido adotadas neste sentido. Como exemplos, há estudos que utilizam perovskitas (LaNiO₃, La₂NiO₄, LaNi_{1-x}Co_xO₃, Nd₄Ga₂O₉, Ca_xLa_{1-x}Ni_{0.3}Al_{0.7}O₃, Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃) e soluções sólidas como Ni-Mg. Um método bem difundido para inibir o coqueamento é adicionar metais como La, Ce, Mo, Sn, K, Ca, Mn, Co, Ti sobre Ni/Al₂O₃ (OSAWA et al., 2014).

Metais nobres como Pt, Rh, Ru ou Pd também são considerados excelentes promotores, já que aumentam a dispersão do níquel metálico sobre o suporte e melhoram a redutibilidade do catalisador, além de inibir a desativação do catalisador e a formação de complexos não reativos como o NiAl₂O₄ (JAISWAR et al., 2017).

Na literatura, há um artigo de Li et al. (2011) com uma revisão de trabalhos que utilizam o níquel modificado com metais nobres em diferentes suportes. Segundo os autores, a adição de pequenas quantidades de metal nobre em catalisadores de níquel modifica significativamente as propriedades das partículas metálicas do níquel. Adicionar platina promove a redução de níquel, inibe a formação de pontos quentes e dá resistência à deposição de coque. O paládio em catalisadores de níquel inibe efetivamente a formação de pontos quentes dentro do reator e alcança elevada resistência à deposição de coque se uma quantidade correta for adicionada. A modificação com ródio tende a aumentar a redutibilidade do catalisador, tem alta atividade para reforma e grande resistência à formação de pontos quentes, e em pequenas quantidades, pode inibir a deposição de coque. O efeito de modificar o

catalisador de níquel com rutênio é similar ao do ródio. Profeti et al. (2008) também estudaram o efeito da adição de metais nobres como Pt, Pd, Ru, Ir no catalisador de cobalto suportado em alumina e verificaram que o catalisador Co-Pt/Al₂O₃ apresentou a maior conversão de metano a 750 °C.

Nas Tabelas 2.7 e 2.8 pode ser observado também o uso de promotores em catalisadores tanto de níquel quanto de metais nobres. E, independente do suporte utilizado, nota-se que os promotores aumentam a conversão de metano, a estabilidade dos catalisadores e/ou reduzem a quantidade de coque formado.

Diferentes óxidos como CeO₂, ZrO₂, MgO, CuO, La₂O₃, CaO podem ser adicionados ao suporte como promotores (SHANMUGAM et al., 2017). Dentre os óxidos metálicos, há aqueles que são redutíveis e sua adição aos suportes auxiliam no controle do tamanho da partícula metálica e aumentam a dispersão através da estabilização das partículas de níquel contra a sinterização, devido à interação forte entre metal e suporte (*strong metal-support interaction* - SMSI) (LI et al., 2015; SHANMUGAM et al., 2017).

O fenômeno SMSI ocorre quando o catalisador é reduzido com hidrogênio em elevadas temperaturas, criando vacâncias de oxigênio na forma de cátions insaturados próximas às partículas de metal ativo, o que permite alterações notáveis na atividade e na estabilidade catalítica e promove o mecanismo de remoção de carbono da superfície metálica (ALBARAZI et al., 2013; KIM et al., 2013; SCHMAL et al., 2000; SHANMUGAM et al., 2017). É importante que se obtenha pequenas partículas de níquel, porque elas inibem a formação de espécies de carbono na superfície uma vez que os sítios das bordas são pequenos o suficiente para limitar a nucleação do carbono e seu posterior desenvolvimento (XIE et al., 2015).

São exemplos de óxidos redutíveis que apresentam o fenômeno SMSI: CeO₂, TiO₂, V₂O₅, ZrO₂, Nb₂O₅, etc. A Tabela 2.9 mostra alguns artigos da literatura que utilizaram óxidos redutíveis como promotores para a reação de reforma a vapor de metano.

A nióbia, óxido promotor utilizado nesta tese, quando adicionada em pequenas quantidades aos catalisadores, aumenta consideravelmente a atividade catalítica e seletividade e prolonga a vida útil de catalisadores em diversas reações (MARÍN-ASTORGA et al., 2012; TANABE, 2003).

Autores	Catalisador	Suporte	Promotor	Novidade na Pesquisa	Resultados
Castro et al. (2018)	Pt	Al ₂ O ₃	CeO ₂	Investigar o desempenho catalítico quando o catalisador é dopado com CeO ₂ e avaliar o papel das vacâncias de oxigênio no mecanismo de remoção de coque	Para o catalisador Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , o coque formado reagiu com o oxigênio do suporte, produzindo CO e vacâncias de oxigênio, que foram preenchidas por H ₂ O ou CO ₂ produzido na reação, mantendo assim o mecanismo redox ativo.
Kho et al. (2017)	Ni	CeO ₂	-TiO ₂	Estudar como o método de preparo pode influenciar propriedades do óxido misto de cério e titânio para reforma a vapor de metano em baixas temperaturas	Adição de céria ao óxido de titânio foi vantajosa para a reforma a vapor de metano em baixas temperaturas para os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel.
Meshksar et al. (2017)	Ni	SBA-16	CeO ₂	Avaliar o efeito promotor da CeO ₂	A céria inibe a formação de coque e reduz o tamanho dos sítios ativos do níquel. Além disso, a céria previne a aglomeração das partículas de níquel, que estão mais dispersas.

Tabela 2.9 – Alguns óxidos redutíveis reportados na literatura como catalisadores na reação de reforma a vapor de metano.

Akbari- Emadabadi et al. (2017)		Ca-Co	ZrO ₂	Analisar um catalisador- adsorvente bifuncional inovador dopado com ZrO ₂	Zircônia melhora as propriedades estruturais do bifuncional cálcio-cobalto, aumenta significativamente a conversão de metano e produção de hidrogênio. Além de inibir a decomposição do metano e formação de coque.
Dewoolkar e Vaidya (2017)	Ni	Hidrotalcita	CeO ₂ e ZrO ₂	Dopar hidrotalcita com CeO ₂ e ZrO ₂	Materiais híbridos dopados com céria e zircônia apresentaram alta pureza de hidrogênio com estabilidade satisfatória. E os dopantes inibiram a formação de carbono.
Duarte et al. (2012)	Rh	Al ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃ , CeO ₂	Estudar o efeito dos promotores Sm ₂ O ₃ e CeO ₂ com relação à estrutura da fase ativa e causas de desativação	O catalisador Rh/6Sm ₂ O ₃ -6CeO ₂ -Al ₂ O ₃ obteve 70% de conversão de metano a 760 °C e autores concluíram que os promotores aumentaram a estabilidade do ródio durante a reação e a estabilidade térmica do suporte.
Craciun et al. (2002)	Pd	γ-Al ₂ O ₃	CeO ₂	Estudar a adição de CeO ₂	A 550 °C, o catalisador mais ativo foi o Pd- CeO ₂ /Al ₂ O ₃ . Nenhuma atividade foi observada nos catalisadores CeO ₂ /Al ₂ O ₃ calcinado em atmosfera redutora e Pd/Al ₂ O ₃ . A adição de CeO ₂ cristalino aumenta a atividade catalítica de Pd suportado em Al ₂ O ₃ para a reação de reforma a vapor de metano.
					*

				de metano (17%) a 900 °C, porém sua
				conversão ao final das 10 horas de
				experimento chegou a 7%. Diferentemente
Ramírez-			Estudor o ostalizador Co	do CeO2, que apresentou conversão inicial
Cabrera et al.	CeO ₂	Nb_2O_5	Estudia o catalisador $Ce_{(1)}$	de 13% e após 10 horas, a conversão final foi
(2003)			$_{x}$)NO _x O ₂ onde x = 1,4% e 5%	de 10%. Os autores afirmaram que
				catalisadores de céria dopada com nióbio
				apresentaram maior área superficial
				específica, menor tamanho de cristalito e
				foram mais resistentes à deposição de
				carbono.

Observaram que o catalisador com o valor de x = 1,4% apresentou maior conversão inicial O efeito promotor da nióbia tem origem no fenômeno SMSI e na sua característica ácida, que permitem aos catalisadores uma maior estabilidade térmica, mobilidade de oxigênio e obter propriedades redox e ácidas (HOFFER; GUCZI, 1991). Estas características podem ser alcançadas quando nióbia é adicionada sobre SiO₂, Al₂O₃, zeólita, MCM-41, etc (TANABE, 2003).

Outra preocupação do meio acadêmico que também pode ser vista nas tabelas é o interesse de encontrar um catalisador que obtenha boa conversão em baixas temperaturas. Matsumura e Nakamori (2004) observaram que, a 500 °C, o catalisador Ni/ZrO₂ foi ativo. Halibi et al. (2010) encontraram conversões maiores ao adicionar 0,8% de ródio em CeO₂-ZrO₂ numa reação de reforma a vapor de metano a 550 °C. Também com metais nobres, Soria et al. (2012) verificaram que o catalisador Ru/SiO₂ é bem ativo entre 450-550 °C.

2.3.3.1 Suportes

É o material que compõem a maior parte do catalisador e pode ter pequena ou nenhuma atividade durante a reação. Possui como finalidades principais: servir de base e dispersar o constituinte ativo, permitir operação em altas temperaturas e pressões, facilitar o acesso dos reagentes e, ao mesmo tempo, não ser catalisador de reações indesejáveis (ACEVEDO, 2006).

Diversos fatores como a natureza do suporte, temperatura de calcinação e o precursor metálico a ser utilizado podem controlar o desempenho dos catalisadores suportados. Outro fator relevante é o tamanho dos poros do suporte, pois pode dificultar a transferência de massa de reagentes e produto, o que ocasiona perda de atividade e seletividade (SOUZA, 2007).

Alguns suportes possuem uma interação maior com a fase ativa, o que pode acarretar em alterações no comportamento catalítico do metal. Deste modo, a escolha do suporte a ser utilizado é de grande importância, pois influencia a atividade e estabilidade catalítica em relação à deposição de carbono (GUARIDO, 2007; WOLFBEISSER et al., 2016).

Neste trabalho, os suportes selecionados foram a nióbia e alumina. A seguir é apresentada uma sucinta explanação sobre estes dois compostos.

2.3.3.1.1 Nióbia

Até o início do século XX, o nióbio era considerado um subproduto do tântalo, no entanto, na década de 50, foram descobertas reservas de nióbio na forma de óxido, chamado também de pirocloro, cuja fórmula química é (Ca,Na)₂(Nb, Ti,Ta)₂O₆(OH,F,O).

Em 1892, o geólogo Eugênio Hussak descobriu as primeiras jazidas de pirocloro no sudeste do estado de Goiás e em 1953, o geólogo Djalma Guimarães descobriu jazidas de nióbio em Araxá, Minas Gerais. Porém, sua exploração só começou uma década depois. O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, seguido pelo Canadá e Austrália. As jazidas brasileiras se concentram nas cidades de Araxá e Taipira (MG), Catalão e Ouvidor (GO) e São Gabriel da Cachoeira e Presidente Figueiredo (AM). No Brasil, há duas empresas que produzem nióbio, a Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM) e a Mineração Catalão de Goiás Ltda., localizadas em Minas Gerais e Goiás, respectivamente.

A nióbia ou pentóxido de nióbio é um sólido inerte, branco, estável e insolúvel em água. Possui característica anfótera, isto é, se comporta como ácido em meio alcalino e como base em meio ácido (AZEVEDO, 2010).

A nióbia pode ser obtido a partir do processamento da columbita-tantalita ou do pirocloro, que é utilizado pela CBMM e é responsável por mais de 90% da produção mundial. Segundo a CBMM, as reservas minerais, em dezembro de 2012, somavam cerca de 808 milhões de toneladas com média de 2,3% Nb₂O₅. Na rocha fresca, os recursos minerais de nióbio foram estimados em cerca de 1,8 bilhões de toneladas de minério com média de 1,5% Nb₂O₅. Sondagens realizadas a 820 metros de profundidade na rocha evidenciaram a presença de pirocloro, o que permitirá a produção de nióbio por muitas décadas (COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO, 2015).

O Nb₂O₅ é empregado em diferentes áreas, como (SILVA, 2010):

- Superligas de níquel para componentes em turbinas de aviões;
- Fios de liga com titânio supercondutores, utilizados na fabricação de equipamentos de ressonância magnética para diagnósticos médicos;
- Microliga na fabricação de automóveis e na exploração de óleo e gás;
- Liga leve na fabricação de joias, por seu brilho levemente azulado quando polido;
- Em nanomateriais e dispositivos oticoeletrônicos;
- Na produção de cerâmicas finas, como capacitores e atuadores cerâmicos, lentes ópticas que exigem um teor de pureza elevado entre 99,9% e 99,99%, peças de motor e elementos estruturais resistentes à abrasão e ao calor.

Além das aplicações citadas acima, a nióbia possui características importantes para a catálise heterogênea, como estabilidade térmica e sítios ácidos. Embora haja uma pequena diferença na eletronegatividade e no raio iônico entre o nióbio e seus vizinhos na tabela periódica (V, Mo, Zr), o efeito promotor, efeito suporte e a natureza ácida dos compostos de nióbio são bem diferentes das propriedades dos compostos dos elementos ao redor.

O pentóxido de nióbio é utilizado também como suporte de catalisadores metálicos, como: Ru, Rh, Pt, Re, Ni, Cr, W, Co, V, P, Ge, Mo, Sb, Pb, Bi e Fe. Em reações catalisadas com ácidos, onde moléculas de água participam, a propriedade ácida do pentóxido de nióbio, é interessante para o aumento da atividade, seletividade e estabilidade (TANABE; OKAZAKI, 1995).

A nióbia possui sítios ácidos fortes de Lewis e Brönsted, que equivale a 70% da força ácida do ácido sulfúrico, quando é tratada entre 120 e 300 °C (JEHNG et al., 1992; TANABE, 2000). Já calcinar a nióbia a 500 °C provoca a perda de acidez de Brönsted e boa parte da de Lewis (HOFFER; GUCZI, 1991). Este fato é reiterado por Tanabe (2003) que afirma que a superfície do ácido nióbico calcinado em 500 °C é quase neutra. Ou seja, a temperatura de calcinação afeta diretamente a força, quantidade e tipo dos sítios ácidos da nióbia, como será visto nos artigos citados a seguir.

García-Sancho et al. (2014) calcinaram o óxido de nióbio mesoporoso em duas diferentes temperaturas, a 450 e 550 °C e observaram através da técnica de dessorção de amônia à temperatura programada que o aumento da temperatura de calcinação reduz a quantidade de amônia quimissorvida e consequentemente, reduz a quantidade de sítios ácidos no óxido de nióbio mesoporoso.

Chai et al. (2007) calcinaram o ácido nióbico de 350 a 700 °C e os resultados tanto da força e da quantidade dos sítios ácidos foram obtidos pelo método de titulação de nbutilamina e expressos pela função acidez de Hammett (H₀). Os autores concluíram que o aumento da temperatura de calcinação provoca tanto a redução da quantidade quanto da força dos sítios ácidos da nióbia. Observaram ainda que sítios ácidos muito fortes foram obtidos apenas na temperatura de calcinação igual a 350 °C e fração de sitos ácidos médios-fortes a fracos aumentou com a elevação da temperatura de calcinação.

Datka et al. (1992), pela técnica de infravermelho de piridina, quantificaram os sítios ácido de Lewis (SAL) e de Brönsted (SAB) após calcinar o ácido nióbico a 200 e 500 °C. Os autores encontraram 152 µmol.g⁻¹ de SAL e 57 µmol.g⁻¹ de SAB na amostra

calcinada a 200 °C e nenhum SAL e nem BAS foi detectado pela quimissorção de piridina a 500 °C.

Stošic et al. (2012) analisaram a acidez da nióbia por infravermelho de piridina, observando bandas em 1445, 1489, 1542, 1575, 1606 e 1637 cm⁻¹. Os autores mostram que as bandas em 1445 e 1606 cm⁻¹ são características da piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis, enquanto que as bandas em 1637 e 1542 cm⁻¹ são características dos íons piridíneo ligados aos sítios ácidos de Brönsted. E as bandas em 1489 e 1575 cm⁻¹ estão associadas simultaneamente aos sítios ácidos de Brönsted e Lewis. Stošic et al. (2012) ainda afirmam que em temperaturas elevadas de evacuação, a piridina é preferencialmente dessorvida dos sítios ácidos de Brönsted.

Segundo Souza (2007), os prótons responsáveis pelas características ácidas da nióbia procedem dos grupos hidroxilas na superfície. Na temperatura de 100 °C se dá início a desidroxilação e a partir de 200 °C, os sítios de Brönsted praticamente são eliminados. Já os sítios de Lewis desaparecem em temperaturas maiores que 400 °C. Após a desidroxilação da amostra a 500 °C, é possível regenerar os grupos OH⁻ superficiais por adsorção de vapor d'água e os sítios ácidos de Lewis podem ser transformados em sítios de Brönsted por ação do vapor d'água.

Uma característica desfavorável dos óxidos de nióbio como suporte é a baixa mobilidade da maioria das espécies metálicas superficiais. Para a catálise, um dado importante a se conhecer é a temperatura em que os átomos da superfície começam a apresentar mobilidade, chamada temperatura Tamman. Para o Nb₂O₅, a temperatura Tamman é 620 °C, ou seja, temperatura mais elevada que a de reações catalíticas típicas (200 a 600 °C). Ao comparar a temperatura Tamman de Nb₂O₅ com a do V₂O₅ (209 °C), por exemplo, é compreensível que outros óxidos como o de vanádio tenham mais aplicações do que o de nióbio.

Outra característica do óxido de nióbio, que dependendo do caso pode ser favorável ou não, é a redutibilidade das espécies de nióbio. No caso do óxido de nióbio, sua redução se inicia a partir de 800 °C (ZIOLEK, 2003).

A nióbia, quando adicionada em pequenas quantidades em catalisadores conhecidos, possui um efeito promotor que resulta na melhora da atividade catalítica e seletividade de diversas reações, além de aumentar o tempo de vida do catalisador (MARIN-ASTORGA et al., 2012; TANABE, 2003). Essas vantagens em dopar com nióbia provêm de duas peculiaridades: a primeira é sua parcial redutibilidade que pode gerar

mudanças significativas na reatividade do metal e a segunda é sua característica ácida singular (HOFFER; GUCZI, 1991).

A nióbia suportada pode ser obtida a partir de diferentes precursores e métodos de preparo como impregnação aquosa com oxalato de nióbio ou ácido nióbico, impregnação de etóxido de nióbio usando solventes orgânicos, deposição química a vapor de etóxido de nióbio ou pentacloreto de nióbio. O método de preparo e o precursor de nióbio não afetam a estrutura molecular das espécies de nióbia na superfície, mas determinam sua dispersão. A distribuição das espécies do óxido de nióbio sobre a alumina e consequentemente, sua redução são influenciadas pela natureza do precursor (MENDES et al., 2005). Outros fatores como tratamento térmico e concentração de nióbia afetam a interação entre a nióbia e o suporte (MARIN-ASTORGA et al., 2012).

Muitos autores têm estudado o efeito promotor fornecido pela adição de nióbia em catalisadores. Por exemplo, Ma et al. (2015) doparam o catalisador $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2 \text{ com } 5$, 10, 15 e 20% de nióbia e eles afirmaram que o aumento do teor de nióbia até 15% eleva a acidez superficial do catalisador, uma vez que observaram aumento na quantidade total e força dos sítios ácidos. Além disso, notaram que os catalisadores dopados com até 15% de nióbia tiveram a quantidade de sítios de Brönsted e fortes de Lewis aumentados devido à introdução das espécies NbO_x.

2.3.3.1.2 Alumina

Em áreas como mineralogia, cerâmica e ciências dos materiais, a alumina é o termo utilizado para designar o óxido de alumínio - Al_2O_3 . Porém, de um modo geral, o termo alumina é empregado para designar o conjunto de sólidos iônicos obtidos pelo aquecimento da gibsita (γ -Al(OH)₃), bayerita (α -Al(OH)₃) e bohemita (γ -AlO(OH)).

Atualmente, a alumina é um dos produtos inorgânicos puros mais fabricados em grande escala, devido às suas características físico-químicas, baixo custo e diversas aplicações.

O óxido de alumínio é fabricado a partir da bauxita pelo processo Bayer, embora seu produto principal ainda seja o alumínio na forma metálica. Os países que possuem as maiores minas de extração de bauxita são a Austrália, Jamaica, Grécia e Brasil.

Na catálise, as aluminas puras são amplamente empregadas como catalisadores bifuncionais ou suporte inerte para metais, por serem estáveis, porosas e de baixo custo, e

promoverem alta área específica que confere aos catalisadores uma maior dispersão. Essas e outras características dependem de uma série de fatores, como forma cristalina, impurezas e microestrutura.

Estudos apontam a existência de sete principais fases cristalográficas da alumina (alfa, gama, delta, eta, theta, kappa e chi) e cada uma delas está relacionada com o precursor utilizado e a temperatura submetida no tratamento térmico (SILVA, 2010). A Figura 2.4 mostra quais transições de fase da alumina ocorrem de acordo com a temperatura utilizada.



Figura 2.4 – Esquema de transição de fases das aluminas (SOUZA, 2011).

Como pode ser observado na Figura 2.4, dentre as diversas fases existentes da alumina, a mais estável é a alfa, α -Al₂O₃, também conhecida como *corundum*. Além de ser encontrada na natureza, a α -Al₂O₃ também pode ser obtida a partir da calcinação da *bayerita* ou *bohemita* em temperaturas acima de 1200 °C ou da *bayerita* pura em temperaturas mais brandas. Outra maneira de se obter a alfa alumina é calcinar diáspora, Al₂O₃.H₂O, com alta pureza em temperaturas baixas como 300 °C.

Por ser quimicamente inerte, termicamente estável e resistente, a alfa alumina é o suporte mais apropriado para a reforma a vapor. Porém, há um aspecto desfavorável com relação à α -Al₂O₃, que é sua baixa área superficial, cujos valores encontram-se entre 0,01 a 1,0 m²/g.

A fase da alumina com maior área específica é a gamma, γ -Al₂O₃. No entanto, em temperaturas superiores a 500 °C, esta fase tende a sofrer sinterização e fragilização, particularmente quando submetida a elevadas pressões parciais de vapor (SOUZA, 2011). Uma opção para evitar a transição de fase da γ -alumina para α -alumina é a adição de íons estabilizantes (TRIGUEIRO et al., 2006).

A alumina é o suporte tradicionalmente empregado na reação de reforma a vapor do metano devido à sua elevada resistência térmica e mecânica. Dependendo do tipo, a alumina pode ter elevada área específica, que permite obter maior dispersão da fase ativa. Em um sistema NiO-Al₂O₃ pode haver a formação de NiAl₂O₄, espécie que é reduzida em temperaturas acima de 850 °C e "neutraliza" a fração significante de NiO (ANTZARA et al., 2016; LEE et al., 2014).

Quanto à acidez, a alumina não possui sítios ácidos de Brönsted, apenas contém sítios ácidos fortes de Lewis (JEHNG; WACHS, 1990). Tal fato foi confirmado por muitos autores na literatura ao estudar as propriedades ácidas desse suporte. Por exemplo, Trigueiro et al. (2006), ao analisar a alumina pela técnica de infravermelho de piridina, observaram apenas bandas em 1444, 1489, 1575, 1591 e 1612 cm⁻¹, que são características dos íons piridínio ligados coordenadamente aos sítios ácidos de Lewis (SAL). Bandas relacionadas aos sítios ácidos de Brönsted (SAB) não foram encontradas, como esperado. Datka et al. (1992), pela técnica de infravermelho de piridina, quantificaram os sítios ácidos de uma amostra de alumina e encontraram os valores de 199 μ mol.g⁻¹ de SAB.

Assim como na nióbia, a temperatura de calcinação também afeta os sítios ácidos da alumina, no caso os de Lewis. Esse fato foi constatado por Rocha et al. (2012), que ao variar a temperatura de calcinação de 150 a 400 °C, verificaram uma redução da quantidade de sítios ácidos de Lewis de 117 para 10 µmol.g⁻¹.

2.3.3.1.3 Nióbia-alumina

Adicionar nióbia na alumina não é uma proposta inédita. Na literatura, há vários artigos que abordam as características texturais e estruturais do suporte misto Nb₂O₅/Al₂O₃ e suas aplicações de diversas reações. Como exemplo, há o artigo de Schmal et al. (2000), no qual testaram metais suportados em Nb₂O₅/Al₂O₃ nas reações de hidrogenação de CO e de butadieno. O suporte misto também foi testado para a produção de dimetil éter por Rocha et al. (2012) e Lima et al. (2014), na reação de desidratação do glicerol a acroleína por Massa et al. (2013), na reação de alquilação de metoxibenzeno em fase líquida por De La Cruz et al. (2007) e na reação de hidratação catalítica seletiva de etileno por Li et al. (2004). No entanto, sua utilização na reação de reforma a vapor de metano ainda não foi reportada.

Quanto à superfície desse suporte misto, foi constatado que à medida que se aumenta o teor de nióbia na alumina, o valor da área BET do suporte misto diminui, devido ao aumento da densidade do catalisador causado pela incorporação da nióbia (ABDEL-REHIM et al., 2006; DE LA CRUZ et al., 2007; MENDES et al., 2003; ROCHA et al., 2007). No entanto, essa afirmação só é verdadeira quando as áreas superficiais são expressas por massa de catalisador. Se os valores forem expressos por massa de suporte, o que se observa é o aumento significante das áreas superficiais com o aumento do teor de nióbia no suporte misto (LIMA et al., 2014; ROCHA et al., 2012).

Quanto à sua composição, análises de difração de raios X (DRX) de diversos artigos científicos indicam a presença apenas de Al_2O_3 em amostras com até $20\%Nb_2O_5/Al_2O_3$. Isso se deve ao fato da nióbia estar bem dispersa na superfície da alumina e indica a preservação da estrutura da alumina após a deposição da nióbia (DE LA CRUZ et al., 2007; LIMA et al., 2014; ROCHA et al., 2007).

Estudos mostram que a cobertura da monocamada de Nb_2O_5/Al_2O_3 , ou seja, a transição do revestimento bidimensional para partículas tridimensionais ocorre a partir do teor de 19% de Nb_2O_5 sobre a alumina (DATKA et al., 1992; JEHNG; WACHS, 1991).

Com relação à acidez, a alumina não possui sítios ácidos de Brönsted, porém contém sítios ácidos fortes de Lewis (JEHNG; WACHS, 1990). A superfície da nióbia contém sítios ácidos de Lewis, que aumentam com o aumento da temperatura de prétratamento até 500 °C e diminui em maiores temperaturas, e sítios ácidos de Brönsted, que são mais abundantes a 100 °C e diminuem em elevadas temperaturas (NOWAK; ZIOLEK, 1999). A acidez de Lewis está presente em todos os sistemas nos quais a nióbia é suportada, mas a acidez de Brönsted só é observada em Nb₂O₅/Al₂O₃ e Nb₂O₅/SiO₂ (JEHNG; WACHS, 1990; NOWAK; ZIOLEK, 1999).

A adição de nióbia à superfície da alumina afeta as características dos sítios ácidos de Lewis e também cria novos sítios ácidos de Bronsted, que são atribuídos às espécies NbO₆, NbO₇ e NbO₈, que contém ligações Nb-O e Nb=O, presentes na superfície da alumina (RODRIGUES et al., 2012; SCHMAL et al., 2000). A quantidade de sítios ácidos de Lewis na superfície da alumina aumentam com a adição de, no máximo, 5% de nióbia e teores acima disso, os sítios ácidos diminuem. Isto se deve ao desaparecimento dos sítios de Lewis da alumina e surgimento de sítios de Lewis da nióbia.

A substituição de sítios ácidos de Lewis da alumina pelos sítios ácidos de Lewis mais fracos da nióbia explica a diminuição da força dos sítios ácidos de Lewis do catalisador nióbia/alumina com o aumento do teor nióbia. Concomitantemente, os sítios ácidos de Brönsted, no suporte misto, são gerados quando se eleva a quantidadede de nióbia (ABDEL-REHIM et al., 2006; DATKA et al., 1992; HOFFER; GUCZI, 1991; MENDES et al., 2003).

Datka et al. (1992), pela técnica de infravermelho de piridina, quantificaram os sítios ácidos de Lewis (SAL) e de Brönsted (SAB) após dopar a alumina com 3, 5, 8, 12 e 19% de nióbia. Os autores notaram que a quantidade de SAL chega a um valor máximo no teor de 5% e a partir disso, essa quantidade diminui. Explicam que isso se deve a dois processos opostos e concorrentes que são o desaparecimento dos sítios de Lewis do Al e criação dos sítios de Lewis do Nb. Quanto aos SAB, eles apresentam valores diferentes de zero a partir do teor de 8% de nióbia e à medida que aumenta este teor, elevam-se as quantidades de SAB. Em suma, Datka et al. (1992) explicam que a adição de nióbia sobre a superfície da alumina afeta as características dos SAL e também cria novos sítios SAB em elevados teores de nióbia.

Trigueiro et al. (2006) doparam alumina com 1% de nióbia e verificaram que este teor não foi suficiente para criar sítios ácidos de Brönsted. Pela técnica de infravermelho de piridina, os autores observaram apenas bandas características de sítios ácidos de Lewis, os mesmo obtidos para o suporte alumina.

2.3.3.2 Desativação do Catalisador

A maioria dos catalisadores, como os de reforma a vapor de metano, é submetida a severas condições de operação, o que ocasiona um processo de desativação mais rápido do catalisador.

A desativação dos catalisadores pode ser originada por diversos fatores, como oxidação do níquel metálico, formação do aluminato de níquel que é inativo e deterioração térmica do suporte. Dentre os fatores, as três principais causas de desativação são o envenenamento, a sinterização e o coqueamento (MORTOLA, 2006).

O envenenamento é um fenômeno que ocorre quando impurezas e/ou reagentes que estão presentes na corrente de alimentação adsorvem fortemente na superfície dos catalisadores de forma irreversível. Na reação de reforma a vapor de metano, um dos maiores venenos é o enxofre. A corrente de alimentação pode conter orgânicos sulfurados que são convertidos a S^{2-} e reagem com os metais ativos da superfície do catalisador, impedindo a adsorção dos reagentes. Além de bloquear os sítios, esta adsorção pode ocasionar alterações na superfície ou induzir a formação de compostos indesejáveis (MORTOLA, 2006). Segundo Seo et al. (2002), a unidade de dessulfurização, que em geral fica instalada antes do reator de reforma, pode ser instalada entre o reator de reforma e o reator de shift, caso a temperatura do reator seja suficientemente alta (maior que 700 °C). Os autores explicam que em temperaturas menores que 600 °C, o envenenamento do catalisador por compostos sulfurados se torna mais expressivo.

Outro processo de desativação é a sinterização, que é a aglomeração de cristais e crescimento das partículas metálicas depositadas sobre o suporte, provocando a diminuição do tamanho ou fechamento dos poros no interior da partícula de um catalisador e consequentemente, a redução da área específica disponível para a reação catalítica. Ocorre pela exposição prolongada da fase ativa a altas temperaturas, acima de 500 °C, e em geral, é cineticamente lenta e irreversível. No caso do níquel, suas partículas começam a se aglomerar a partir de 600 °C (ALBARAZI et al., 2013).

O principal tipo de desativação de catalisadores na reação de reforma a vapor de metano é o coqueamento, pois resulta na perda da atividade catalítica seja pelo bloqueio dos poros do catalisador, colapso do suporte, entupimento do leito ou pelo recobrimento dos sítios ativos (ALBERTON, 2006). Como em geral o níquel é o catalisador mais utilizado nesta reação, abaixo estão citados alguns artigos que relatam procedimentos ou desenvolvimento de catalisadores com o intuito de reduzir ou inibir a formação de coque, além de abordarem a desativação do níquel, tipo e quantidade de coque formado.

Cao et al. (2017) mostraram que catalisadores de níquel suportado em meso-SiO₂ dopados com nitreto de boro hexagonal (h-BN) exibem uma maior resistência ao coqueamento e à sinterização durante o teste de estabilidade de 100 horas. Esses resultados se devem ao efeito sinergético entre a interface do h-BN com as nanopartículas de níquel.

Watanabe et al. (2015) relataram que catalisadores de níquel suportado em YSZ (*yttria stabilized zirconia*) preparados pelo método de revestimento eletrolítico apresentaram melhor estabilidade durante a reação de reforma a vapor de metano e menor quantidade de coque depositado com relação ao mesmo catalisador só que sintetizado pelo método de impregnação.

Amin et al. (2015) estudaram o efeito da adição de lantanídeos (Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm) em Ni/ γ -Al₂O₃ na reação de metano com CO₂. Após 20 horas de reação a 700 °C, observaram que todos os catalisadores dopados possuíam menores taxas de deposição de carbono com relação ao catalisador sem os promotores. Ou seja, os lantanídeos reduzem significativamente o processo de coqueamento. Análises de DRX

mostraram que todos os catalisadores tinham picos de carbono amorfo e nanotubos de carbono. No catalisador sem promotores foi encontrada uma quantidade maior de carbono amorfo, o que explica sua baixa atividade, já que o carbono amorfo limita o acesso dos reagentes na fase ativa. Enquanto que nos catalisadores dopados com os promotores havia mais nanotubos de carbono, que podem atuar como novos sítios ativos, por isso esses catalisadores apresentaram uma estabilidade maior.

Angeli et al. (2015) analisaram o efeito da adição de hidrocarbonetos mais pesados como etano e propano na formação de coque para a reação de reforma a vapor de metano a baixas temperaturas. Os autores testaram catalisadores de níquel (10% em peso) e ródio (1% em peso) suportados em lantânio dopado com zircônia e céria. O teste de coqueamento foi realizado a 500 °C por 10 horas e o coque foi quantificado pela análise de oxidação à temperatura programada (TPO). Preliminarmente, os catalisadores foram testados na reforma a vapor de metano, etano e propano separados. Ambos apresentaram atividade elevada nas reações com etano e propano. A análise de TPO mostrou que quase nenhum carbono foi acumulado no catalisador de ródio independentemente da matéria-prima, enquanto que o níquel apresentou uma maior quantidade de carbono formado à medida que se aumentava o número de carbono da cadeia. Já na reforma a vapor da mistura de metano e etano ou propano, os dois catalisadores não apresentaram desativação após as 10 horas de teste. No catalisador de ródio, a quantidade de coque formado foi extremamente baixa. Para o níquel, o acúmulo de espécies carbonáceas é maior quando se utilizam cadeias de carbono maiores.

Boukha et al. (2014) sintetizaram NiAl₂O₄ por dois métodos diferentes e testaram ambos nas reações de reforma a vapor de metano, oxidação parcial de metano e reforma a vapor oxidativa. Os autores constataram que para a reação de oxidação parcial, o catalisador feito por co-dissolução apresentou 46,5% de coque após teste de estabilidade no qual a temperatura foi aumentada e diminuída em seguida (450 °C – 550 °C -650 °C – 550 °C – 450 °C) com duração de 12,5 horas. Já o catalisador preparado por coprecipitação apresentou 2,5% de coque. A análise de DRX confirmou a formação de carbono grafítico nos dois catalisadores. Para as reações de reforma a vapor e reforma oxidativa a vapor, ambos os catalisadores tiveram menos de 1% de coque após o teste.

Parizotto et al. (2007) verificaram o efeito promotor da prata (0,1, 0,3, 0,6%) no catalisador 15% Ni/ γ -Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor de metano. Após o teste de estabilidade a 600 °C por 6 horas, os autores realizaram uma análise de TPO, que mostrou que o surgimento dos carbonos reativo e grafítico ocorre a 300 e 650 °C, respectivamente.

A formação do carbono grafítico é fortemente reduzida pelo aumento do teor de prata e as espécies de carbono filamentoso são completamente reduzidas no caso dos catalisadores com 0,3 a 0,6% de prata em sua composição. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostraram que o catalisador Ni/Al₂O₃ continha elevada formação e crescimento de filamentos de carbono. Já no catalisador com 0,3% de prata, tanto a formação quanto o crescimento de filamentos foram inibidos.

Souza et al. (2004) investigaram se um processo de ativação com $CH_4/O_2 = 2$ reduz ou não a quantidade de coque formada na reação de reforma de metano com CO_2 . Os catalisadores testados foram x%Ni/ γ -Al₂O₃ (x = 2 a 15%), 15%Ni/10%ZrO₂/ γ -Al₂O₃, 15%Ni/10%ZrO₂/ α -Al₂O₃ e 17%Ni/ γ -Al₂O₃ (comercial). Sem o processo de ativação, após 40 horas a 800 °C, os catalisadores 6Ni γ Al e 14Ni γ Al apresentaram, respectivamente, 28 e 12% de perda de massa, o que equivale à deposição de aproximadamente 2 mg de coque/mg de Ni. Após o processo de ativação, os catalisadores apresentaram excelente atividade e estabilidade. Por exemplo, sem a ativação, o catalisador comercial desativou rapidamente a uma taxa de 0,46%.h⁻¹. Após o processo de ativação, o catalisador comercial teve sua estabilidade aumentada e a taxa de desativação diminuiu para 0,08%.h⁻¹.

Seo et al. (2002), através de simulação no programa Aspen PlusTM, estudaram quais seriam os pontos ótimos de alguns parâmetros com o intuito de ter uma condição operacional com mínima quantidade de coque e máxima conversão de metano. E os autores concluíram que a condição que atende a esses dois requisitos é na temperatura de 800 °C, pressão de 1 bar e razão H₂O/CH₄ igual ou maior que 1,9.

Como pode ser visto, diversas estratégias têm sido estudadas com o objetivo de aumentar a vida útil dos catalisadores de níquel durante a reação de reforma a vapor de metano.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Neste trabalho foram estudados os seguintes catalisadores: 15% Ni/Al₂O₃, 15% Ni/Nb₂O₅, 15% Ni/x Nb₂O₅/Al₂O₃ onde x = 5, 10 e 20%, cujos suportes foram sintetizados pelos métodos de impregnação úmida e coprecipitação. No total foram onze catalisadores preparados, caracterizados e testados na reação de reforma a vapor de metano. Os reagentes utilizados em ambos os métodos de síntese estão listados na Tabela 3.1.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante
Alumina	γ - Al ₂ O ₃	BASF
Nitrato de Alumínio Nonahidratado P.A.	Al(NO ₃) ₃ . 9 H ₂ O	VETEC
Nitrato de Níquel Hexahidratado P.A.	Ni(NO ₃) ₂ . 6 H ₂ O	VETEC
Ácido Nióbico	Nb ₂ O ₅ . H ₂ O	CBMM
Oxalato Amoniacal de Nióbio (O.A.N.)	$NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2].(H_2O)_n$	CBMM
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	VETEC

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados para a síntese dos catalisadores.

Para a síntese dos catalisadores 15% Ni/Al₂O₃ e 15% Ni/Nb₂O₅ por impregnação úmida, primeiramente, a alumina, o oxalato amoniacal de nióbio e o ácido nióbico foram calcinados a 650 °C por 3 h em fluxo de ar (60 mL.min⁻¹) com o intuito de eliminar impurezas e formar a nióbia dos dois últimos precursores. Após a calcinação, os precursores seguiram para a etapa de impregnação úmida do níquel diretamente.

Para a síntese do suporte misto x% Nb₂O₅/Al₂O₃ via impregnação úmida, os precursores (oxalato amoniacal de nióbio e alumina) foram pesados; a quantidade pesada de alumina calcinada foi colocada em água destilada e em seguida, acrescentou-se a

quantidade de O.A.N. pesada anteriormente. A suspensão com os precursores ficou sob agitação por 1 h em temperatura ambiente em um rotavapor. Logo depois, a mistura permaneceu sob vácuo a temperatura de 80 °C e com agitação constante até secar completamente. As amostras do suporte misto ficaram na estufa por 12 h a 100 °C para evaporação total de água e em seguida, foram maceradas e calcinadas a 650 °C por 3 h em fluxo de ar (60 mL.min⁻¹).

Para a síntese do catalisador 15% Ni/Al₂O₃ pelo método de precipitação, uma solução de 3,9 M de amônia (NH₃) foi preparada a partir do hidróxido de amônio (agente precipitante) e em seguida, com o auxílio de uma bomba peristáltica, foi gotejada a uma velocidade de 1 mL.min⁻¹ sobre uma solução de 6,2 x 10^{-1} M de nitrato de alumínio que estava sob agitação constante até precipitação completa. O precipitado formado foi filtrado, seco na estufa a 100 °C por 12 h, macerado e calcinado a 650 °C por 3 h, em fluxo de ar (60 mL.min⁻¹). Para o catalisador 15% Ni/Nb₂O₅, o mesmo procedimento foi adotado só que com uma solução de 2,2 x 10^{-1} M de oxalato amoniacal de nióbio.

O suporte misto x% Nb₂O₅/Al₂O₃ foi sintetizado também pelo método de coprecipitação e a metodologia de síntese foi a mesma empregada pelo método de precipitação. A diferença é que, para o suporte misto, foi utilizada uma solução com dois precursores, cujas concentrações variaram com o teor estudado de nióbia e são mostradas na Tabela 3.2.

Suportes	Concentração de oxalato	Concentração de nitrato de alumínio (M)	
Suportes	amoniacal de nióbio (M)		
5% Nb ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	1,2 x 10 ⁻²	6,2 x 10 ⁻¹	
10% Nb ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	2,5 x 10 ⁻²	5,9 x 10 ⁻¹	
20% Nb2O5/ Al2O3	5,0 x10 ⁻²	5,2 x 10 ⁻¹	

Tabela 3.2 – Concentração de precursores utilizados para a síntese do suporte misto por coprecipitação.

O níquel foi introduzido sempre por impregnação úmida nos suportes. O nitrato de níquel foi pesado e dissolvido em água destilada. Depois, foi adicionado o suporte e essa suspensão ficou sob agitação por 1 h em temperatura ambiente em um rotavapor. Em seguida, a mistura foi seca sob vácuo a temperatura de 80 °C com agitação constante. As amostras ficaram na estufa por 12 h a 100 °C e depois foram maceradas e calcinadas a 650 °C por 3 h em fluxo de ar (60 mL.min⁻¹).

Na Tabela 3.3 apresenta-se um resumo de como os suportes de fato foram preparados e a nomenclatura utilizada ao longo do trabalho para os catalisadores sintetizados.

Catalisadores	Método de Preparo dos	Nomenclatura
	Suportes	
15% Ni/ Al ₂ O ₃	Calcinação	Ni-Al (IU)
15% Ni/ Nb ₂ O ₅ a partir do O.A.N.	Calcinação	Ni-Nb (IU)
15% Ni/ Nb ₂ O ₅ a partir do ácido nióbico	Calcinação	Ni-Nb (AN-IU)
15% Ni/ 5% Nb ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	Impregnação úmida	Ni-5Nb-Al (IU)
15% Ni/ 10% Nb ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	Impregnação úmida	Ni-10Nb-Al (IU)
15% Ni/ 20% Nb ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	Impregnação úmida	Ni-20Nb-Al (IU)
15% Ni/ Al ₂ O ₃	Precipitação	Ni-Al (CP)
15% Ni/ Nb ₂ O ₅ a partir do O.A.N.	Precipitação	Ni-Nb (CP)
15% Ni/ 5% Nb ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	Coprecipitação	Ni-5Nb-Al (CP)
15% Ni/ 10% Nb ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	Coprecipitação	Ni-10Nb-Al (CP)
15% Ni/ 20% Nb ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	Coprecipitação	Ni-20Nb-Al (CP)

Tabela 3.3 – Método de preparo dos suportes e nomenclatura dos catalisadores sintetizados.

Obs: Em todos os catalisadores, o níquel foi introduzido pelo método de impregnação úmida.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

Para obter informações quanto à porcentagem de cada elemento nas amostras, foram realizadas análises de fluorescência de raios X em um espectrômetro da marca *Rigaku*, modelo *Primini* com tubo gerador de raios X de paládio.

3.2.2 Difração de Raios X (DRX)

Para determinar as fases cristalinas dos catalisadores sintetizados, foi utilizada a difração de raios X (DRX). Cada amostra foi colocada numa pequena placa de vidro e analisada no difratômetro da marca *Rigaku MiniFlex II* com tubo de Cu e monocromador, com velocidade de 2°min⁻¹ e variação do ângulo de 10 a 90°.

A partir dos difratogramas é possível determinar o diâmetro médio dos cristais utilizando a equação de Scherrer, equação 2.

$$\overline{\mathbf{d}} = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \tag{Eq. 2}$$

Onde:

d→ Diâmetro médio dos cristais;

 $k \rightarrow$ Constante relacionada à forma da partícula (esfera = 0,94);

 $\lambda \rightarrow$ Comprimento de onda da fonte de raios X (para Cu, $\lambda=0,15488$ nm);

 $\beta \rightarrow$ Largura do pico a meia altura, em radianos;

 $\theta \rightarrow \hat{A}$ ngulo de difração.

A dispersão da fase ativa dos catalisadores foi estimada pela equação 3.

$$\mathbf{D} = \frac{6 \times V_m}{A_m \times \bar{d}} \tag{Eq. 3}$$

Onde:

 $D \rightarrow$ dispersão da fase ativa;

 $V_m \rightarrow$ Volume atômico do níquel (0,0109 nm³);

 $A_m \rightarrow A'_r ea$ superficial de um átomo de níquel (0,0649 nm²);

 $d \rightarrow Diâmetro médio dos cristais (nm).$

A determinação das propriedades texturais dos catalisadores foi feita através da técnica de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C. A amostra, previamente seca em estufa, foi submetida a um pré-tratamento no equipamento *Micromeritics VacPrep 061*, que consiste no aquecimento até 300 °C por 24 h sob vácuo para a retirada de água adsorvida, processo chamado de desgaseificação. Após o tratamento, a amostra foi pesada e inserida no equipamento da marca *Micromeritics TriStar II*, onde se iniciou o procedimento de adsorção e posterior dessorção de N₂.

O valor de área específica foi obtido pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), enquanto que o tamanho e volume de poros foram calculados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.2.4 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A análise de redução à temperatura programada é importante para se conhecer a temperatura que se deve reduzir cada amostra; ou seja, temperatura na qual o Ni^{2+} é reduzido a níquel metálico (Ni^{0}), que é a fase ativa do catalisador.

O aparato para análise consiste de um reator de quartzo acoplado a uma unidade dotada de forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle da vazão do gás redutor, i.e., 1,5% H₂/Ar, e detector de condutividade térmica (TCD).

Inicialmente foi feita uma etapa de pré-tratamento, onde 150 miligramas da amostra foi seca durante a passagem de 30 mL.min⁻¹ de argônio a 150 °C por 30 min. A seguir, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e o fluxo trocado para uma mistura de 1,8% de H₂/Ar com vazão de 30 mL.min⁻¹, onde os precursores óxidos começaram a ser reduzidos por aquecimento até 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e permaneceu 60 min nesta temperatura. A quantidade de hidrogênio consumida foi monitorada por detector de condutividade térmica e calculada pela integração da área sob a curva intensidade x tempo.

3.2.5 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia (TPD)

A análise de dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH₃) foi utilizada com o intuito de investigar a acidez dos suportes. Inicialmente, 275 miligramas da

amostra foi pré-tratada em um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de hélio por 30 min a 150 °C para retirar umidade. A seguir, uma mistura de 4% NH₃/He com uma vazão de 30 mL.min⁻¹ entrou em contato com a amostra por 30 min na temperatura de 70 °C. Após este tempo, foi injetada uma purga com hélio puro por 60 min para a retirada da amônia adsorvida fisicamente. A dessorção da amônia quimissorvida foi realizada pelo aquecimento da amostra até 800 °C a uma taxa de 20 °C.min⁻¹ e em seguida, permaneceu por uma hora nesta temperatura.

Foi utilizado um espectrômetro de massas QMG-200 Prisma Plus (Pfeiffer) para a análise dos gases efluentes do reator, sendo a razão m/z = 15 usada para quantificação da amônia. A quantificação da amônia dessorvida quimicamente dos suportes foi obtida através da integração da área sob a curva intensidade x tempo.

3.2.6 Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial

Com esta análise, foi possível verificar a presença de coque nos catalisadores após o teste de estabilidade e uma vez detectado, obter informações quanto à sua quantidade e morfologia. No equipamento *TA SDT Q600* foi pesada uma massa entre 3 e 10 miligramas e a análise, realizada com um fluxo de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético até 1000 °C com uma taxa de aquecimento igual a 10 °C.min⁻¹.

A análise termogravimétrica (TG) indicará a porcentagem de perda de massa dos catalisadores após teste de estabilidade, que está relacionada com a queima do coque, enquanto que a análise térmica diferencial apontará a temperatura de queima do coque, que é um indicativo do tipo de coque presente no catalisador.

3.3 TESTE CATALÍTICO

Nesta etapa foram avaliadas as atividades dos catalisadores na reforma a vapor do metano. Em um micro-reator tubular de quartzo de leito fixo, 50 mg do catalisador foram reduzidos com H₂ e N₂ com vazão de 15 mL.min⁻¹ e 60 mL.min⁻¹, respectivamente, até 1000 °C por 2 h. Após a redução, uma corrente de 100 mL.min⁻¹ de 10% CH₄/He e vapor d'água, adicionado por meio de um saturador com temperatura igual a 43,7 °C, com proporção molar de H₂O:CH₄ igual a 1:1, foi inserida no reator para dar início à reação de reforma a vapor do metano.

Para a realização dos testes catalíticos entre 400 e 900 °C, as amostras foram aquecidas a uma taxa de 10° C.min⁻¹ até a temperatura desejada e após 40 min de estabilização, os dados eram coletados.

Os gases envolvidos na reação foram analisados em um cromatógrafo a gás *Shimadzu GC-2014* utilizando os detectores de condutividade térmica e ionização de chama, que foi acoplado a um metanador. Os detectores foram ligados em série e estavam a uma temperatura de 250 °C.

Os gases foram injetados no equipamento no modo *Split* a 120 °C e o hélio foi usado como gás de arraste a uma vazão de 15 mL.min⁻¹. A coluna utilizada para a análise, a *Carboxen 1010*, era aquecida a 40 °C e tinha diâmetro interno de 0,53 milímetros e 30 metros de comprimento.

O método utilizado para análise do teste reacional tinha 21 min de duração, nos quais os 9 min iniciais ficavam a 40 °C, depois a uma taxa de 40 °C.min⁻¹ elevava-se a temperatura até 120 °C e nela permanecia por 10 min.

Foram gerados cromatogramas, como os das Figuras 3.1 e 3.2, cujos picos foram identificados pelo seu tempo de retenção, como mostra a Tabela 3.4, e medidos com o intuito de quantificar os gases envolvidos, como CH_4 , H_2 , $CO \in CO_2$.



Figura 3.1 – Exemplo de um cromatograma gerado no detector de ionização de chama durante a reação de reforma a vapor do metano.



Figura 3.2 - Exemplo de um cromatograma gerado no detector de condutividade térmica durante a reação de reforma a vapor do metano.

Tempo de Retenção (minutos) Compostos FID TCD H_2 1,15 _ CO 2,5 2,3 CH_4 5,3 5,1 CO_2 10,9 10,75 H_2O 11,6 _

Tabela 3.4 – Tempo de retenção dos compostos envolvidos na reação de reforma a vapor.

De posse desses resultados, foi possível calcular a conversão do metano e razão H₂/CO do gás de síntese produzido. As equações de conversão de metano (equação 4) e razão H₂/CO (equação 5) são mostrados a seguir.

$$Conversão \ de \ CH_4 = \frac{concentração inicial \ de \ CH_4 - concentração final \ de \ CH_4}{concentração inicial \ de \ CH_4} \times 100$$
(Eq. 4)

$$Razão \ H_2/CO = \frac{concentração \ de \ H_2 \ produzido}{concentração \ de \ CO \ produzido}$$
(Eq. 5)

3.3.1 Teste de Estabilidade

No teste de estabilidade, os catalisadores foram submetidos a uma dada temperatura por 24 h com o objetivo de verificar a desativação com o tempo reacional e formação de coque. Sabe-se que para que a reação de reforma a vapor de metano ocorra, é necessário o uso de elevadas temperaturas e a escolhida para esse teste foi a de 800 °C, pois nela foi observada uma boa conversão de metano sem o uso de condições mais severas.

Assim como o teste reacional, a massa da amostra e reator utilizado foram os mesmos. Após a redução dos catalisadores a 1000 °C, a temperatura era reduzida a 800 °C e, após uma hora nesta condição, o primeiro ponto era injetado no cromatógrafo a gás.

Para este teste, o método usado durava 54 min, que iniciava e permanecia a 40 °C por 15 min, depois a uma taxa de 20 °C.min⁻¹ a temperatura era aumentada para 80 °C e se mantinha por 15 min. Finalmente, a uma taxa de 20 °C.min⁻¹, a temperatura era elevada para 120 °C e permanecia por 20 min.

No momento da elaboração do método, foi considerado que 6 min é tempo suficiente para esfriar a coluna de 120 para 40 °C, deste modo a injeção dos produtos de reação seria de hora em hora. As demais condições eram iguais às descritas anteriormente.
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A análise de fluorescência de raios X (FRX) permite saber a quantidade de cada elemento em uma amostra. Na Tabela 4.1 estão apresentadas as composições experimentais de cada amostra sintetizada tanto por impregnação úmida quanto por coprecipitação, após calcinação.

Amostras	NiO	Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
Ni-Al (IU)	17,3	-	82,7
Ni-Nb (IU)	15,0	85,0	-
Ni-Nb (AN-IU)	15,2	84,6	0,2
Ni-5Nb-Al (IU)	16,5	4,2	79,3
Ni-10Nb-Al (IU)	15,8	9,3	74,9
Ni-20Nb-Al (IU)	16,9	19,9	63,2
Ni-Al (CP)	18,3	-	81,7
Ni-Nb (CP)	16,4	83,6	-
Ni-5Nb-Al (CP)	18,5	6,4	75,1
Ni-10Nb-Al (CP)	17,0	10,2	72,8
Ni-20Nb-Al (CP)	18,5	18,2	63,3

Tabela 4.1 – Composição química experimental (% em massa) de todas as amostras sintetizadas.

Percebe-se que os valores experimentais estão próximos dos valores nominais. A ligeira discrepância observada entre os valores nominais e reais pode ser explicada pelo erro de medida do equipamento e eventuais problemas durante a síntese, como perdas durante a precipitação e/ou evaporação.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) APÓS A CALCINAÇÃO



A Figura 4.1 mostra os difratogramas das amostras sintetizadas por impregnação úmida.

Figura 4.1 – Difratogramas dos suportes (cor mais clara) e das amostras (cor mais escura) (a) Ni-Nb (IU), (b) Ni-Al (IU), (c) Ni-5Nb-Al (IU), (d) Ni-10Nb-Al (IU), (e) Ni-20Nb-Al (IU), (f) Ni-Nb (AN-IU) sintetizadas por impregnação úmida após a calcinação.

Para a amostra Ni-Nb (IU), foram encontrados os picos dos compostos NiO (JCPDS 44-1159) e Nb₂O₅ (JCPDS 27-1312). Já na amostra Ni-Nb (AN-IU), foram identificados picos de NiNb₂O₆ (JCPDS 31-0906) e de duas diferentes fases de Nb₂O₅ (JCPDS 27-1003, ortorrômbica e JCPDS 19-0864, monoclínica). Chary et al. (2004a) prepararam o catalisador 15% Ni/Nb₂O₅ a partir do ácido nióbico como precursor de nióbio por impregnação úmida. Após calcinação a 500 °C por 5 h, os autores observaram picos de NiO e Nb₂O₅. Nenhuma fase de óxido misto foi observada. Isto é, os autores encontraram, para a amostra derivada do ácido nióbico, os mesmos picos obtidos neste trabalho para a amostra proveniente do oxalato amoniacal de nióbio. A diferença entre as fases encontradas pelos autores e pela autora desta tese pode ser explicada pela diferente temperatura de calcinação.

Na amostra Ni-Al (IU), foram observados os picos de NiO e Al_2O_3 (JCPDS 10-0425). A impregnação com níquel não modificou a fase da alumina do suporte. Os mesmo picos foram encontrados por Li et al. (2006) ao estudarem o catalisador 13% Ni/ γ -Al₂O₃ que foi preparado por impregnação úmida e calcinado a 600 °C por 3 h e por Parizotto et al. (2007) ao terem calcinado o catalisador 15% Ni/Al₂O₃ a 450 °C por 2 h.

Já para as amostras Ni-5Nb-Al (IU), Ni-10Nb-Al (IU) e Ni-20Nb-Al (IU), também foram observados os picos de NiO e Al₂O₃. Não foi possível detectar os picos de Nb₂O₅, o que mostra que a nióbia está bem dispersa sobre o suporte de alumina. O mesmo foi reportado por Lewandowska e Banãres (2006) ao estudarem nióbia (4 e 6%) suportada em alumina. Ao analisarem o difratograma de suas amostras, os autores não observaram picos referentes à nióbia, sugerindo que as espécies de óxidos de nióbio estão bem dispersas na alumina ou estão tão pequenas que não podem ser detectadas pelo DRX. De La Cruz et al. (2007) sintetizaram 17,2% Nb₂O₅/Al₂O₃ e observaram que o difratograma era similar ao da Al₂O₃, o que sugere que a nióbia está bem dispersa na superfície da alumina. Mendes et al. (2003) mostraram que a nióbia só é detectável na análise de DRX a partir do teor de 30% Nb₂O₅/Al₂O₃. Por esse motivo, os picos relacionados à nióbia não foram encontrados nas amostras Ni-5Nb-Al (IU), Ni-10Nb-Al (IU) e Ni-20Nb-Al (IU).

A Figura 4.2 mostra os difratogramas das amostras sintetizadas por coprecipitação. As amostras Ni-Al (CP), Ni-5Nb-Al (CP), Ni-10Nb-Al (CP) e Ni-20Nb-Al (CP) apresentaram os picos de NiO e Al₂O₃, assim como as mesmas amostras sintetizadas por impregnação úmida.



Figura 4.2 – Difratogramas dos suportes (cor mais clara) e das amostras (cor mais escura) (a) Ni-Nb (CP), (b) Ni-Al (CP), (c) Ni-5Nb-Al (IU), (d) Ni-10Nb-Al (IU), (e) Ni-20Nb-Al (IU) sintetizadas por coprecipitação após a calcinação.

Para a amostra Ni/Al₂O₃ sintetizada também pelo método de coprecipitação, alguns autores encontraram fases diferentes após calcinação. Por exemplo, Jung et al. (2012) sintetizaram 50% Ni/Al₂O₃ via coprecipitação a partir do hidróxido de amônio e após calcinação a 650 °C por 6 horas, os autores encontraram picos de NiO e NiAl₂O₄. E Li et al. (2006) encontraram os picos de NiAl₂O₄ e γ -Al₂O₃ ao analisarem o catalisador 12% Ni/ γ -Al₂O₃ preparado por coprecipitação e calcinado a 600 °C por 3 h. A diferença observada entre estes autores e esta tese pode ser explicada pelas diferentes condições de preparo. Além dos teores de níquel, nas duas referências citadas acima, o níquel foi coprecipitado com a alumina, diferentemente desta tese na qual o níquel foi impregnado na alumina coprecipitada.

Na amostra Ni-Nb (CP), foram encontrados os picos de NiO e de duas fases de Nb₂O₅ (JCPDS 30-0873 – ortorrômbico e 37-1468 - monoclínico). O difratograma foi diferente do obtido pela mesma amostra só que preparada pelo método de impregnação úmida, no qual foi observada apenas uma fase de Nb₂O₅. Eis o primeiro indício de como o método de síntese afeta diretamente a composição de uma mesma amostra.

4.3 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

As propriedades texturais dos catalisadores foram obtidas com a análise de fisissorção de N_2 . A Tabela 4.2 apresenta os valores de área específica, do tamanho e volume de poros de cada catalisador sintetizado e seu respectivo suporte.

A primeira observação que pode ser feita é que a impregnação do níquel sobre qualquer um dos suportes faz com que a área específica dos suportes diminua. Isso se deve ao recobrimento dos poros do suporte pela adição do níquel.

Independentemente do método de preparo, o catalisador Ni-Al apresenta maior valor de área específica e quanto maior for a quantidade de nióbia, menor é o valor da área específica. Neste caso, a nióbia também está recobrindo os poros da alumina.

O valor de área específica para o catalisador Ni-Al (IU) está de acordo com a literatura. Arcotumapathy et al. (2014) encontraram para 10% Ni/γ-Al₂O₃, a área BET de 148,9 m²/g. Lee et al. (2014) obtiveram uma área específica de 106,1 m²/g para o catalisador 10% Ni/Al₂O₃ preparado por impregnação úmida. Li et al. (2006) e Dias e Assaf (2004) observaram uma área de 141 e 137 m²/g, respectivamente, para o catalisador 13% Ni/γ-Al₂O₃. Um artigo que difere do resultado encontrado neste trabalho foi publicado por Parizotto et al. (2007), que encontraram uma área específica de 67,3 m²/g para o catalisador 15% Ni/γ-Al₂O₃ que foi calcinado a 450 °C por 2 h Quanto ao método de coprecipitação, é possível comparar a amostra Ni-Al (CP) com o catalisador 36%

 Ni/Al_2O_3 sintetizado por Martínez et al. (2004), que a partir do hidróxido de amônio como agente precipitante, obteve o valor de área específica igual a 149,4 m²/g.

	Área BET (m²/g)		Volume de Poros	Tamanho de
Amostra	Suporte	Catalisador	do Catalisador (cm ³ /g)	Poros do Catalisador (Å)
Ni-Al (IU)	173	165	0,52	98
Ni-Nb (IU)	18	7	0,03	184
Ni-Nb (AN-IU)	8	6	0,01	228
Ni-5Nb-Al (IU)	178	152	0,49	123
Ni-10Nb-Al (IU)	167	146	0,47	121
Ni-20Nb-Al (IU)	142	124	0,37	102
Ni-Al (CP)	236	188	0,23	43
Ni-Nb (CP)	19	15	0,06	142
Ni-5Nb-Al (CP)	227	182	0,22	43
Ni-10Nb-Al (CP)	209	168	0,23	44
Ni-20Nb-Al (CP)	168	152	0,23	53

Tabela 4.2 – Valores da área específica, volume e tamanho de poros para cada uma das amostras sintetizadas.

O catalisador Ni-Nb preparado tanto por impregnação úmida quanto por coprecipitação apresentou valores baixos de área específica e isso já era esperado, uma vez que a literatura reporta a baixa área específica da nióbia (MARIN-ASTORGA et al., 2012; ROCHA et al., 2007). Em relação ainda a esta amostra, houve uma diferença em relação ao valor obtido por Chary et al. (2004a), que sintetizaram uma amostra de 15% Ni/Nb₂O₅ a partir do pentóxido de nióbio hidratado como precursor por impregnação úmida, e encontraram uma área específica de 29,2 m²/g após calcinação a 500 °C por 5 h. Essa diferença entre os valores da área pode ser explicada pelo uso de diferentes precursores de nióbio e temperatura de calcinação. Steffens et al. (2012) calcinaram o ácido nióbico em diversas temperaturas por 2 h e concluíram que quanto maior a temperatura de calcinação, menor é a área específica da nióbia. A 600 °C, temperatura mais próxima da utilizada neste

trabalho, foi obtida a área específica de 17,4 m²/g. Por 2 h, Ko et al. (1983) calcinaram o cloreto de nióbio e constataram também que o aumento da temperatura de calcinação, diminui a área específica do suporte. Na maior temperatura testada, a 540 °C, os autores obtiveram área específica de 4,4 m²/g.

Em ambos os métodos de síntese, os valores das áreas específicas das amostras Ni-5Nb-Al, Ni-10Nb-Al e Ni-20Nb-Al revelam que o aumento da concentração de nióbia na alumina diminui a área específica do catalisador. Rocha et al. (2012) variaram o teor de nióbia na alumina e encontraram a mesma tendência: há uma diminuição da área específica com o aumento do teor de nióbia na alumina. Lima et al. (2014) também encontraram essa relação inversa entre teor de nióbia e área específica. Mendes et al. (2003) sintetizaram x%Nb₂O₅/Al₂O₃ a partir de oxalato de nióbio e do complexo oxalato amoniacal de nióbio e observaram que essa relação do teor de nióbia e área específica independe do precursor utilizado. Já Jehng e Wachs (1991) mostraram em seu trabalho que o precursor de nióbia interfere no valor da área específica. Eles sintetizaram Nb₂O₅/Al₂O₃ a partir do oxalato e do etóxido de nióbio e verificaram que a amostra derivada do oxalato tem sua área diminuíção da área específica conforme se aumentava a temperatura de calcinação.

Comparando os métodos de síntese, os catalisadores preparados via coprecipitação apresentaram maiores valores de área específica. Esta observação sugere que o método utilizado no preparo dos catalisadores afeta também a área específica do catalisador. A influência do método de síntese foi igualmente observada por outros pesquisadores. Elias et al. (2013) encontraram valores de 186 e 238 m²/g para os catalisadores 5% Ni/Al₂O₃ preparado por impregnação úmida e coprecipitação, respectivamente. E Li et al. (2006) sintetizaram Ni/Al₂O₃ tanto por impregnação úmida quanto por coprecipitação e encontraram valores de área específica iguais a 141 e 373 m²/g, respectivamente. Esta discrepância entre os métodos de preparo não foi observada nesta tese, uma vez que os valores para Ni-Al (IU) e Ni-Al (CP) foram, respectivamente, 165,2 e 188,8 m²/g.

Segundo Bartholomew e Farrauto (1976), alguns fatores como efeito da calcinação, temperatura de redução, taxa de aquecimento durante a redução, velocidade espacial do hidrogênio, teor de níquel e passivação do níquel reduzido podem afetar a área específica do catalisador.

Como já mencionado, a quantidade de níquel no catalisador é um parâmetro que influencia diretamente a área específica, pois quanto maior for o teor de níquel, maior será o bloqueio dos sítios ativos da alumina e consequentemente, menor é a área disponível

para reação. Este fato foi observado por outros autores também. Jung et al. (2012) sintetizaram o catalisador 50% Ni/Al₂O₃ por coprecipitação a partir do hidróxido de amônio e obtiveram um valor de 127 m²/g. Maluf e Assaf (2009) prepararam um catalisador Ni/Al₂O₃ com proporção molar de Ni:Al igual a 3 por coprecipitação a partir do carbonato de sódio e encontraram o valor de 97,9 m²/g. Shenghua et al. (2011) estudaram x% Ni/Al₂O₃, onde x = 60 e 80 preparado por coprecipitação e obtiveram os valores de área específica, respectivamente, 258 e 150 m²/g.

Quanto ao volume de poros dos catalisadores sintetizados por impregnação úmida, seus valores diminuem à medida que se aumenta o teor de nióbia, devido à obstrução parcial dos poros da alumina pelas partículas de nióbia. Com relação aos catalisadores preparados por coprecipitação, o valor do volume de poros praticamente se manteve constante mesmo com a adição de nióbia. Esses resultados já eram esperados, por causa do princípio das metodologias de síntese. No método de impregnação úmida, a nióbia se deposita sobre a alumina, enquanto que na coprecipitação, a nióbia e a alumina precipitam ao mesmo tempo, não havendo a obstrução de poros.

A Figura 4.3 mostra as isotermas de adsorção para cada um dos catalisadores sintetizados por impregnação úmida.

As amostras Ni-Nb (IU) e Ni-Nb (AN-IU) apresentaram isotermas do tipo III que, segundo Figueiredo e Ribeiro (1987), indica uma adsorção infinita quando $P/P_0 \rightarrow 1$ e corresponde a uma adsorção física em múltiplas camadas. É uma isoterma típica de materiais macroporosos ou não-porosos.

Já as amostras Ni-Al (IU), Ni-5Nb-Al (IU), Ni-10Nb-Al (IU) e Ni-20Nb-Al (IU) apresentaram isotermas do tipo IV que mostra que a quantidade adsorvida tende a um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido. Neste tipo ocorre o fenômeno de condensação capilar e é característico de sólidos mesoporos. As cinco amostras apresentaram histerese, ou seja, a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção. Este fenômeno está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas, no entanto é observado também na amostra Ni-Nb (IU), que foi considerada macroporosa em função do tamanho de poros apresentado na Tabela 4.2. Na Figura 4.3 é possível notar que a histerese é do tipo H3, que está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.



Figura 4.3 – Isotermas de adsorção-dessorção das amostras (a) Ni-Nb (IU), (b) Ni-Al (IU), (c) Ni –5Nb-Al (IU), (d) Ni –10Nb-Al (IU), (e) Ni –20Nb-Al (IU), (f) Ni-Nb (AN-IU).

Rodrigues et al. (2012) analisaram por adsorção de nitrogênio os suportes alumina, nióbia e 1, 5, 10 e 20% Nb₂O₅/Al₂O₃ sintetizados por impregnação úmida. A isoterma de sorção da nióbia encontrada pelos autores foi muito semelhante à isoterma de sorção da amostra Ni-Nb (IU) deste trabalho. Os autores também observaram que os catalisadores dopados com nióbia apresentam isoterma do tipo IV, que é característica de materiais

mesoporosos. Um ponto discordante foi o fato dos autores terem encontrado uma isoterma do tipo II para a alumina, indicando que é um material não poroso.

A Figura 4.4 mostra a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida.



Figura 4.4 – Distribuição de tamanho de poros das amostras (a) Ni-Nb (IU), (b) Ni-Al (IU), (c) Ni –5Nb-Al (IU), (d) Ni –10Nb-Al (IU), (e) Ni –20Nb-Al (IU), (f) Ni-Nb (AN-IU).

Nota-se que a amostra Ni-Al (IU) e as dopadas com nióbia apresentam mesoporos, como já discutido anteriormente, já que a maior parte de seus poros está localizado

aproximadamente na faixa entre 100-200 Å. Já as amostras Ni-Nb(IU) e Ni-Nb(AN-IU) possuem macroporos, uma vez que a maior parte de seus poros têm diâmetro superior a 300 Å.

A Figura 4.5 mostra as isotermas de sorção cada um dos catalisadores sintetizados por coprecipitação.



Figura 4.5 – Isotermas de adsorção-dessorção das amostras (a) Ni-Nb (CP), (b) Ni-Al (CP), (c) Ni –5Nb-Al (CP), (d) Ni –10Nb-Al (CP), (e) Ni –20Nb-Al (CP).

Segundo a classificação mostrada no livro de Figueiredo e Ribeiro (1987), a amostra Ni-Nb (CP) apresentou uma isoterma do tipo IV com uma quantidade adsorvida limitada em P/Po próximo de 1, diferente da isoterma encontrada para a amostra Ni-Nb (IU). As amostras Ni-Al (CP), Ni-5Nb-Al (CP), Ni-10Nb-Al (CP) e Ni-20Nb-Al (CP) apresentaram isotermas do tipo IV, associado aos materiais mesoporosos, assim como as amostras sintetizadas pelo método de impregnação úmida.

A Figura 4.6 mostra a distribuição de tamanho de poros dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação.



Figura 4.6 – Distribuição de tamanho de poros das amostras (a) Ni-Nb (CP), (b) Ni-Al (CP), (c) Ni –5Nb-Al (CP), (d) Ni –10Nb-Al (CP), (e) Ni –20Nb-Al (CP).

Observa-se que as amostras Ni-Al (CP), Ni-5Nb-Al (CP), Ni-10Nb-Al (CP) e Ni-20Nb-Al (CP) são materiais mesoporosos e possuem poros com diâmetros menores ao comparar com os poros das amostras sintetizadas pelo método de impregnação úmida. A amostra Ni-Nb (CP) apresentou uma distribuição bimodal, com poros com diâmetros médios iguais a 200 e 500 Å.

4.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Esta análise foi realizada com o intuito de avaliar em qual temperatura o catalisador deve ser reduzido para se obter a fase ativa. A Figura 4.7 mostra os perfis de redução das amostras sintetizadas por impregnação úmida.



Figura 4.7 – Perfis de redução das amostras (a) Ni-Al (IU), Ni-Nb (IU), Ni-Nb (AN-IU), (b) Ni-xNb-Al (IU) para x= 5,10 e 20 e dos suportes (c) Al (IU) e xNb-Al (IU), (d) Nb (IU) e Nb(AN-IU) sintetizados por impregnação úmida.

O catalisador Ni-Al (IU) apresentou um largo pico de redução a 890 °C e um pequeno ombro a 840 °C. Nesta faixa de temperatura, está provavelmente ocorrendo a redução do níquel que interage fortemente com o suporte. Na amostra 15% Ni/Al₂O₃, Parizotto et al. (2007) observaram três picos de redução, o primeiro a 293 °C e dois maiores em 435° e 523 °C, sugerindo uma fraca interação do níquel com o suporte.

Os catalisadores Ni-5Nb-Al (IU), Ni-10Nb-Al (IU) e Ni-20Nb-Al (IU) possuem um único e largo pico, em temperaturas entre 790 e 850 °C, que está, provavelmente, associado à redução do níquel que interage fortemente com o suporte. Na Figura 4.7 (b), pode-se observar também que à medida que se aumenta o teor de nióbia nos catalisadores, o pico de redução se desloca para menores temperaturas. Esse comportamento pode ser explicado pela diminuição da interação do níquel com a alumina, conforme se aumenta a quantidade de nióbia.

A amostra Ni-Nb (IU), que é sintetizada a partir do oxalato amoniacal de nióbio, apresentou três picos de redução. O primeiro a 515 °C está relacionado à redução do Ni²⁺ a Ni⁰, o segundo a 765 °C pode estar associado à redução do níquel que interage fortemente com o suporte e o último a 960 °C, à redução parcial da nióbia.

A amostra Ni-Nb (AN-IU), que é preparada a partir do ácido nióbico, apresentou pelo menos quatro picos de redução. Os dois primeiros a 490 e 585 °C estão associados à redução do níquel presente no composto NiNb₂O₆ e os últimos, a 840 e 940 °C, podem estar relacionados à redução parcial da nióbia.

As Figuras 4.7(c) e (d) mostram os perfis de redução dos suportes e observa-se que a alumina com e sem dopante não são reduzidas quando submetidas até 1000 °C. Já os suportes Nb (IU) e Nb (AN-IU) reduzem um pouco e assim, outros compostos de nióbio são formados, como será visto na Figura 4.9.

Chary et al. (2004a) analisaram a redução do 15% Ni/Nb₂O₅, preparado a partir do pentóxido de nióbio hidratado, e encontraram uma única e larga banda de redução a 450 °C, que foi atribuída à redução do Ni²⁺ a Ni⁰. Esse resultado é bem diferente do que foi encontrado tanto para o catalisador com o oxalato amoniacal de nióbio quanto para o ácido nióbico, que apresentaram pelo menos três picos de redução em seus perfis. O que pode justificar o perfil encontrado pelos autores é sua menor temperatura de redução, 800 °C, na qual não houve redução parcial da nióbia.

A Figura 4.8 mostra os perfis de redução das amostras sintetizadas pelo método de coprecipitação.

A amostra Ni-Al (CP) apresentou dois picos de redução. O primeiro a 455 °C está relacionado à redução do NiO com fraca interação com o suporte e o segundo a 920 °C, à redução do níquel que interage fortemente com a alumina.

Embora com temperaturas diferentes para o segundo pico de redução, o mesmo perfil de redução foi encontrado para as amostras Ni-5Nb-Al (CP), Ni-10Nb-Al (CP) e Ni-20Nb-Al (CP). Nestas três últimas amostras, assim como na impregnação úmida, verificouse o deslocamento do segundo pico com o aumento do teor de nióbia.



Figura 4.8 – Perfis de redução das amostras (a) Ni-Al (CP) e Ni-Nb (CP), (b) Ni-xNb-Al (CP) para x = 5, 10 e 20 sintetizadas por co-precipitação.

Perfis de redução semelhantes ao da amostra Ni-Al (CP) foram encontrados na literatura. Shenghua et al. (2011) reduziram até 900 °C o catalisador xNi/Al₂O₃ sendo x = 60, 80 e 90% preparado por coprecipitação e obtiveram dois picos de redução. Um pequeno entre 552-560 °C que os autores relacionaram com a redução do níquel que interage fracamente com o suporte e outro em cerca de 790 °C, que é a redução do níquel altamente disperso na alumina. No catalisador 90% Ni/Al₂O₃, o segundo pico de redução foi deslocado para 740 °C. Maluf e Assaf (2009) prepararam Ni/Al₂O₃ por coprecipitação na proporção molar Ni:Al igual a 3 e encontraram um pico com início em 450 °C, com máximo em 800 °C e ombro em 580 °C. Os pesquisadores informaram que em 450 °C ocorre a redução do níquel que interage fracamente com o suporte e em 800 °C, a redução do aluminato de níquel. Quanto ao ombro em 580 °C, os autores comentam sobre a possibilidade da redução das espécies de níquel onde o Ni²⁺ possui a coordenação octaédrica com o suporte ou redução do aluminato de níquel não-estequiométrico.

Diferentemente, há artigos que obtiveram um único pico de redução para catalisadores Ni/Al₂O₃. Elias et al. (2013) sintetizaram 5% Ni/Al₂O₃ via coprecipitação e

identificaram apenas um largo pico acima de 800 °C que relacionaram à redução do $NiAl_2O_4$, que é termicamente estável, por isso requer elevada temperatura de redução. Li et al. (2006) verificaram que o catalisador 12% Ni/γ - Al_2O_3 preparado por coprecipitação possuía um único e largo pico com máximo por volta de 870 °C, referente à redução do espinélio $NiAl_2O_4$.

Na amostra Ni-Nb (CP) foram observados quatro picos de redução. Os dois primeiros, a 476 e 570 °C, podem ser picos da redução do Ni²⁺ a Ni⁰. O pico a 780 °C pode estar relacionado com a redução do níquel que interage fortemente com a nióbia e o de 940 °C, com a redução parcial da nióbia.

A partir da integração dos picos de cada amostra no TPR, foi possível calcular o grau de redução das amostras, como mostra a Tabela 4.3. O grau de redução indica o quanto de Ni²⁺ foi reduzido a Ni⁰ e foi calculado pela razão do grau de redução experimental sobre o grau de redução teórico. O cálculo é mostrado no Apêndice A.

Amostra	Grau de Redução (%)
Ni-Al (IU)	80,4
Ni-Nb (IU) ¹	86,6
N: NIL (AN III)	41,9 ²
INI-IND (AIN-IU)	$72,9^{3}$
Ni-5Nb-Al (IU)	79,7
Ni-10Nb-Al (IU)	74,3
NE 20NIE AL (ILL)	81,7
101-20100-AI(10)	$70,8^{4}$
Ni-Al (CP)	78,4
Ni-Nb (CP)	77,7
Ni-5Nb-Al (CP)	70,1
Ni-10Nb-Al (CP)	68,4
Ni-20Nb-Al (CP)	64,9

Tabela 4.3 - Grau de redução de cada amostra sintetizada.

¹– Grau de redução considerando apenas o primeiro pico de redução.

²-Grau de redução considerando os dois primeiros picos de redução.

³ – Grau de redução considerando os três primeiros picos de redução.

⁴ – Grau de redução sem considerar a deconvolução do quarto pico.

É possível observar que quanto maior o teor de nióbia sobre a alumina, menor o grau de redução. Esta tendência é observada tanto nos catalisadores preparados por impregnação quanto por coprecipitação. Uma explicação plausível é o recobrimento do níquel com nióbia, que impossibilita a redução de Ni²⁺ a Ni⁰.

Quanto à amostra Ni-20Nb-Al (IU), se considerar todos os picos envolvidos no cálculo da área, o grau de redução do níquel fica 81,7%. Mas como esta amostra tem redução parcial da nióbia, como será mostrado na Figura 4.7, este valor não está relacionado apenas à redução do níquel. Por este motivo, foi desconsiderado a deconvolução do pico em maior temperatura e assim, fica mais correto afirmar que o grau de redução do níquel é de 70,8%.

Os catalisadores Ni-Nb (IU) e Ni-Nb (CP) apresentaram alto grau de redução, pois após calcinação destes materiais não foram formados outros compostos de níquel a não ser o seu óxido. Isto é, o níquel não interage fortemente com nenhum outro ânion, como $Nb_2O_6^{2-}$ por exemplo, assim é facilmente reduzido. O contrário aconteceu com o Ni-Nb (AN-IU), que apresentou o menor grau de redução, devido à formação do composto NiNb₂O₆, que deve ter promovido uma maior interação do níquel com o suporte.

Ao comparar as técnicas de síntese, percebe-se que os catalisadores preparados por impregnação úmida apresentaram valores ligeiramente maiores de grau de redução. Tal observação também foi feita por Holm e Clark (1968), que notaram que os catalisadores sintetizados por coprecipitação eram mais difíceis de serem reduzidos que aqueles preparados por impregnação e explicaram que aparentemente os primeiros possuem uma maior dispersão e consequentemente, maior oportunidade de interagir.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X APÓS REDUÇÃO

As amostras foram reduzidas sob fluxo de 20% H_2/N_2 por 2 h a 1000 °C e em seguida, foram analisadas por DRX para constatar se todo composto de níquel foi reduzido a níquel metálico. Os difratogramas das amostras sintetizadas por impregnação úmida após serem reduzidas estão na Figura 4.9.



Figura 4.9 – Difratogramas das amostras (a) Ni-Nb (IU), (b) Ni-Al (IU), (c) Ni-xNb-Al (IU) para x = 5 e 10%, (d) Ni-20Nb-Al (IU), (e) Ni-Nb (AN-IU) após a redução a 1000 °C.

O catalisador Ni-Nb (IU) apresentou picos de níquel metálico (Ni⁰ - JCPDS 04-0850) e NbO₂ (JCPDS 43-1043), o que mostra que o nióbio foi reduzido parcialmente de +5 para +4. O mesmo perfil foi encontrado para a amostra Ni-Nb (AN). Hoffer e Guczi (1991) também observaram a formação de compostos NbO_x quando catalisadores são reduzidos em elevada temperatura. O catalisador Ni-Al (IU) apresentou picos de Ni⁰ e Al₂O₃ (JCPDS 46-1131), assim como os catalisadores Ni-5Nb-Al (IU) e Ni-10Nb-Al (IU). Resultado diferente foi encontrado por Elias et al. (2013), que observaram os picos de Ni⁰, NiAl₂O₄ e Al₂O₃ após redução do catalisador 5% Ni/Al₂O₃, preparado via impregnação úmida, até 850 °C sob fluxo de 60 mL.min⁻¹ de hidrogênio. Neste caso, verifica-se que a temperatura utilizada pelos autores não foi o suficiente para reduzir todo o Ni²⁺ a Ni⁰. Parizotto et al. (2007), ao reduzirem o catalisador 15% Ni/ χ -Al₂O₃ a 800 °C por 2 h sob fluxo de H₂, observaram picos de Ni⁰, NiO e alumina. Li et al. (2006) reduziram o catalisador 13% Ni/ χ -Al₂O₃, preparado por impregnação úmida, a 550 °C por 1 h sob fluxo H₂. Pelo difratograma, os autores visualizaram que todo NiO foi facilmente reduzido a Ni⁰.

Já no catalisador Ni-20Nb-Al (IU), além dos picos do níquel metálico e da alumina, aparecem também picos de NbO₂ (JCPDS 09-0235). A redução da nióbia nesse catalisador indica a sua menor dispersão sobre a alumina, com partículas de nióbia mássica, como no catalisador Ni-Nb.

Nota-se que as fichas da alumina antes e após a redução são diferentes e isto pode ser explicado pela transformação de fase da alumina, uma vez que a temperatura de redução utilizada é elevada, 1000 °C.

A Figura 4.10 mostra os difratogramas das amostras sintetizadas pelo método de coprecipitação após serem reduzidas a 1000 °C.

No difratograma da amostra Ni-Nb (CP), foram observados picos de Ni⁰ e NbO₂, os mesmos compostos encontrados na amostra Ni-Nb (IU). Assim como na impregnação úmida, as amostras Ni-Al (CP), Ni-5Nb-Al (CP) e Ni-10Nb-Al (CP) obtiveram, em sua composição, picos de Ni⁰ e Al₂O₃.

A temperatura de redução é um parâmetro importante a ser determinado para haver a formação do níquel metálico, que é a fase ativa desta tese. Como será possível observar, em muitos artigos foram utilizadas temperaturas elevadas de redução, mas nem todo níquel estava em sua forma metálica. Elias et al. (2013) encontraram picos de NiAl₂O₄ e Al₂O₃ após redução do catalisador 5% Ni/Al₂O₃, sintetizado por coprecipitação, até 850 °C sob fluxo de 60 mL.min⁻¹ de hidrogênio. Observa-se que até esta temperatura, ainda há o espinélio NiAl₂O₄, o que corrobora o fato de este composto ser termicamente estável e necessitar de elevadas temperaturas para a sua redução e formação total de Ni⁰. Jung et al. (2012) observaram picos de Ni⁰, NiAl₂O₄ e Al₂O₃ após reduzirem o catalisador 50% Ni/Al₂O₃, preparado via coprecipitação a partir do hidróxido de amônio, a 700 °C por 1 h com 50 mL.min⁻¹ de hidrogênio. Martínez et al. (2004) reduziram o catalisador 36% Ni/Al_2O_3 sintetizado por coprecipitação a partir do hidróxido de amônio até 950 °C sob o fluxo de 6% H_2/N_2 e encontraram um pico com máximo, aproximadamente, em 712 °C. Os autores sugerem que esse pico esteja relacionado com a redução do níquel que interage fortemente com o suporte, mas não descarta a redução do aluminato de níquel.



Figura 4.10 – Difratogramas das amostras (a) Ni-Nb (CP), (b) Ni-Al (CP), (c) Ni-xNb-Al (CP) para x = 5 e 10%, (d) Ni-20Nb-Al (CP) sintetizadas por coprecipitação após a redução a 1000 °C.

Já no difratograma da amostra Ni-20Nb-Al (CP), foram encontrados picos relacionados ao Ni⁰, AlNbO₄ (JCPDS 41-0347) e Al₂O₃ (JCPDS 46-1212, romboédrico). Acredita-se que a formação do composto AlNbO₄ se deu apenas nesta amostra pela sinergia de dois efeitos: teor de nióbia e método de síntese. Segundo Marin-Astorga et al. (2012), tanto o método de preparo quanto a concentração de nióbia podem alterar a interação da nióbia com o óxido usado como suporte e reestruturar as espécies de nióbio. O niobato de alumínio foi encontrado também por Védrine et al. (1996) ao calcinar o catalisador Nb₂O₅/Al₂O₃, sintetizado por coprecipitação, a 750 °C. Hu et al. (1989) observaram a formação do ânion NbO₄³⁻ após calcinar o catalisador Rh/Nb₂O₅/SiO₂ a 900

°C. O autor explicou que a formação da fase $RhNbO_4$ foi motivada pela elevada temperatura de calcinação. Nesta tese, o niobato de alumínio não foi obtido após a calcinação, pois a temperatura utilizada (650 °C) não foi elevada o bastante. Mas com a temperatura de redução a 1000 °C, houve o surgimento deste composto.

Foi possível calcular o diâmetro médio dos cristais de Ni⁰ pela equação de *Scherrer*, utilizando o pico localizado em $2\theta \approx 51,8^{\circ}$ por não apresentar interferências de outras fases cristalinas. Foi calculada também a dispersão do níquel para cada amostra. Estes parâmetros estão apresentados na Tabela 4.4.

Amostra	Diametro medio de cristalito de Ni (nm)	Dispersão (%)
Ni-Al (IU)	$6,2 \pm 0,5$	16,2
Ni-Nb (IU)	$28,2 \pm 0,8$	3,5
Ni-Nb (AN- IU)	$29,3 \pm 1,1$	3,4
Ni-5Nb-Al (IU)	$7,6 \pm 0,5$	13,2
Ni-10Nb-Al (IU)	$9,2 \pm 0,6$	10,9
Ni-20Nb-Al (IU)	$11,1 \pm 1,2$	9,0
Ni-Al (CP)	$6,2 \pm 0,4$	16,2
Ni-Nb (CP)	$24{,}2\pm0{,}7$	4,1
Ni-5Nb-Al (CP)	$6,7 \pm 0,4$	15,0
Ni-10Nb-Al (CP)	$7,9 \pm 0,6$	12,7
Ni-20Nb-Al (CP)	$12,6 \pm 0,8$	7,9

Tabela 4.4 – Diâmetro médio dos cristais de níquel e dispersão em cada amostra reduzida a 1000 °C.

As amostras contendo níquel e alumina apresentaram o menor diâmetro médio de cristal de níquel e consequentemente, uma maior dispersão do níquel na superfície da alumina, o que está diretamente relacionado à maior área específica do suporte.

As amostras com níquel e nióbia obtiveram os maiores valores de diâmetro de cristalito de níquel e, portanto, menores valores de dispersão. Com relação ao método de impregnação úmida, a amostra Ni-Nb preparada a partir do oxalato amoniacal apresentou maior diâmetro médio de cristalito com relação à mesma amostra sintetizada com o ácido nióbico, indicando novamente que o precursor usado pode alterar as propriedades texturais e estruturais de uma amostra.

Para as amostras dopadas com nióbia, à medida que se aumenta o teor dela no níquel suportado em alumina, o diâmetro médio do cristal de níquel fica maior e a dispersão do níquel diminui. Hoffer e Guczi (1991) explicam que, em elevadas temperaturas de redução, a diminuição da dispersão de catalisadores com nióbia se deve à migração das espécies NbO_x para a superfície metálica.

A Tabela 4.5 mostra alguns trabalhos com valores de diâmetro médio de cristalito de níquel e dispersão para os catalisadores Ni-Al e Ni-Nb sintetizados por impregnação úmida e por coprecipitação.

Autores	Amostra / método de síntese	Condição de redução	Diâmetro de cristalito (nm)	Dispersão (%)
Arcotumapathy et al. (2014)	10% Ni/ɣ-Al ₂ O ₃ IU	800 °C por 2 h	N.I.	9,6 ^a
Parizotto et al. (2007)	15% Ni/Al ₂ O ₃ IU	800 °C por 2 h	N.I.	5,7 ^b
Seo et al. (2009)	20% Ni/Al ₂ O ₃ IU	700 °C por 3h	15,7 ^d	1,9 ^a
Matsumura e Nakamori (2004)	20% Ni/Al ₂ O ₃ IU	700 °C por 1h	11^{d}	N.I.
Chary et al. (2004a)	15% Ni/Nb ₂ O ₅ IU	400 °C por 3h	N.I.	0,9 ^a
Jung et al. (2012)	50% Ni/Al ₂ O ₃ CP	700 °C por 1h	9,2 ^d	2,2 ^a
Boukha et al. (2014)	33% Ni/Al ₂ O ₃ CP	850 °C por 2 h	11 ^d 10,6 ^e	9,5 °
Jiménez-González et al.	10% Ni/Al ₂ O ₃ CP		11 ^d	40 ^c
(2015)	17% Ni/Al ₂ O ₃ CP	850 °C por 2 h	9 ^d	33°
	24% Ni/Al ₂ O ₃ CP		9 ^a	20 ^c
Shenghua et al. (2011)	60% Ni/Al ₂ O ₃ CP	450 °C por 2h	4,4 ^a	22,9 ^a
5	80% Ni/Al ₂ O ₃ CP		5, 8 ^a	17,4 ^a

Tabela 4.5 – Valores do diâmetro médio dos cristais de níquel e de dispersão encontrados na literatura.

a – Determinado por quimissorção de H₂.

b - Determinado por dessorção de H₂ via TPD-H₂.

c - Determinado por TPR-H₂.

d – Determinado por DRX.

e - Determinado por microscopia eletrônica de transmissão.

N.I. – Não Informado.

Infelizmente, não é possível comparar os dados obtidos nesta tese com a literatura, pois as condições de redução são diferentes e isso interfere tanto no diâmetro médio dos cristalitos e da dispersão. Além da temperatura de redução, fatores como teor de níquel e método de síntese também influenciam o tamanho dos cristalitos e a dispersão.

4.6 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH3)

As propriedades ácidas dos suportes foram avaliadas a partir das informações obtidas na análise de TPD de amônia. A quantidade de amônia dessorvida indica o número total de sítios ácidos, enquanto que a temperatura de dessorção está relacionada com a força desses sítios.

Segundo Chary et al. (2004b), os sítios ácidos podem ter força fraca, média ou forte e esta classificação está associada com a temperatura na qual a amônia é dessorvida. Se uma amostra tem sítios ácidos fracos, a amônia é dessorvida até 250 °C; se a amônia dessorver entre 250-350 °C, a amostra contém acidez média e acima de 350 °C, a amostra tem acidez elevada.

A Figura 4.11 mostra os perfis de dessorção dos suportes sintetizados por impregnação úmida e por coprecipitação, respectivamente.



Figura 4.11 – Perfis de dessorção dos suportes sintetizados por (a) impregnação úmida e (b) co-precipitação.

No suporte alumina, o pico de dessorção está localizado entre 100 e 550 °C e seu máximo em 255°C, o que sugere que a alumina tem sítios ácidos com força mediana. No suporte nióbia, o largo pico está situado entre 125 e 600 °C e com máximo em 370 °C, indica que a nióbia tem força ácida elevada. Para os suportes xNb-Al, o pico de dessorção

se desloca para maiores temperaturas à medida que se aumenta o teor de nióbia. Este comportamento mostra que a adição de nióbia sobre alumina aumenta a força dos sítios ácidos e isso já era esperado de acordo com Nowak e Ziolek (1999).

A quantidade de amônia dessorvida por massa de catalisador e por metro quadrado é apresentado na Tabela 4.6.

	Amostra	µmol de NH ₃ /g	µmol de NH ₃ /m ²
-	Al ₂ O ₃ (IU)	292,7	1,7
	Nb ₂ O ₅ (IU)	98,4	5,3
	Nb ₂ O ₅ (AN-IU)	25,2	4,3
	5Nb-Al(IU)	354,4	1,9
	10Nb-Al(IU)	417,2	2,5
	20Nb-Al(IU)	507,4	3,6
	Al ₂ O ₃ (CP)	368,4	1,6
	Nb ₂ O ₅ (CP)	100,6	5,2
	5Nb-Al(CP)	433,7	1,9
	10Nb-Al(CP)	513,7	2,3
	20Nb-Al(CP)	447,8	2,7

Tabela 4.6 – Quantidade de amônia dessorvida para cada suporte analisado.

Verifica-se que os suportes de nióbia sintetizados tanto por impregnação úmida quanto por coprecipitação são os mais ácidos, visto que apresentam os maiores valores de micromoles de amônia dessorvida por metro quadrado de catalisador. Pelos dados da tabela, é possível observar que quanto maior a quantidade de nióbia sobre a alumina, mais ácido o suporte dopado, ratificando o que já foi mostrado na Figura 4.9. O mesmo comportamento foi observado por Da Silva et al. (2000) e Rodrigues et al. (2012).

Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura. Da Silva et al. (2000) encontrou o valor de 2,05 μ mol NH₃.m⁻² para a alumina calcinada a 650 °C. García-Sancho et al. (2014) obtiveram 96,5 μ mol NH₃.gcat⁻¹ para nióbia calcinada a 550 °C. Rodrigues et

al. (2012) sintetizaram 5, 10 e 20% Nb_2O_5/Al_2O_3 por impregnação úmida e também observaram que à medida que se aumenta o teor de nióbia sobre a alumina, mais ácido fica o suporte. Os autores comentaram que a acidez da nióbia suportada em alumina está relacionada com a ligação Nb-O, presente nos grupos NbO₆, NbO₇ e NbO₈, que está associada aos sítios de Brönsted.

4.7 TESTES DE ATIVIDADE

A Figura 4.12 mostra a curva de conversão de metano com o aumento da temperatura para os catalisadores preparados por impregnação úmida. A curva da conversão de equilíbrio termodinâmico da reação de reforma a vapor de metano foi obtida através do uso do programa HYSYS[®] por Alvarado (2016).



Figura 4.12 – Conversão de metano entre 400 e 900 °C dos catalisadores sintetizados por impregnação úmida após redução a 1000 °C. Condições de reação: $H_2O/CH_4 = 1$; P = 1atm; WHSV= 132 N.L.h⁻¹.g⁻¹

Observa-se que a conversão de metano tem uma relação direta com a temperatura. Isto é, quanto maior a temperatura, maior é a conversão de metano obtida. E isso já era de se esperar, uma vez que a reação de reforma a vapor de metano é endotérmica.

Os catalisadores Ni-Al (IU), Ni-5Nb-Al (IU), Ni-10Nb-Al (IU) e Ni-20Nb-Al (IU) tiveram suas conversões aumentadas com a variação de temperatura, chegando ao máximo em 87,6%, 99,3%, 97,8% e 79,3%, respectivamente, a 900 °C. Pelos resultados, nota-se que até certa quantidade de nióbia (10 a 20%) há um aumento da conversão de metano em relação ao catalisador sem a dopagem. Isto é, pequenos teores de nióbia sobre Ni/Al₂O₃ melhoram a atividade catalítica, o que evidencia seu efeito promotor.

Quanto ao catalisador Ni-Al (IU), as conversões de metano estão coerentes com a literatura. A seguir, alguns artigos que estudaram níquel suportado em alumina para a reforma a vapor de metano. Lee et al. (2014) sintetizaram o catalisador 10% Ni/Al₂O₃ e testaram na reação de reforma a vapor, para uma razão de H₂O/CH₄ (S/C) = 1,0 e a 800 °C, a conversão de metano alcançou aproximadamente 75% após 10 h de reação e esse valor variou pouco até 100 h de reação. Comparando com o catalisador Ni-Al deste trabalho, a 800 °C, a conversão foi maior, cerca de 85,3%. Parizotto et al. (2007) observaram para o catalisador 15% Ni/Al₂O₃ uma conversão de metano de aproximadamente 45% na reação a 600 °C com S/C = 0,5. Embora a razão vapor d'água/metano empregada tenha sido diferente, para esta temperatura, a conversão do catalisador Ni-Al neste trabalho foi muito próxima, aproximadamente 46,9%. Matsumura e Nakamori (2004) estudaram a reação de reforma a vapor de metano na temperatura de 500 °C com H₂O/CH₄ = 2,0 e o catalisador 20% Ni/Al₂O₃ reduzido a 700 °C alcançou 15% de conversão de metano após 30 min de reação. Este resultado está próximo ao encontrado por este estudo, que a 500 °C obteve 15,5% de conversão.

O catalisador Ni-Nb (IU) não apresentou praticamente nenhuma atividade quando este foi reduzido a 1000 °C, o que pode estar relacionado a um excessivo recobrimento do níquel pelas espécies reduzidas de nióbio, como o NbO₂ encontrado no difratograma da amostra reduzida (Figura 4.9(a)). A literatura explica que ao reduzir uma amostra com Nb₂O₅ entre 800 e 1000 °C há formação do composto NbO₂, que migra para a partícula metálica, diminuindo sua superfície disponível e interferindo significativamente na reatividade do catalisador (LOPES, 2003; MONTEIRO, 2005).

A Figura 4.13 mostra a curva das razões de H_2/CO encontradas com o aumento da temperatura para cada um dos catalisadores testados.



Figura 4.13 – Curva da razão H_2/CO em função da temperatura para os catalisadores sintetizados por impregnação úmida.

Nota-se que razão H₂/CO estequiométrica para a reação de reforma de metano, que é de 3, só é alcançada a partir da temperatura de 700 °C, com exceção do catalisador Ni-Nb (IU). O catalisador Ni-Nb só teve sua razão de H₂/CO registrada nas temperaturas em que houve conversão, a partir de 700 °C. A alta razão H₂/CO em baixas temperaturas é devido à reação de shift, que é favorecida em baixas temperaturas. Esse mesmo efeito foi também relatado por outros autores na literatura, como Nawfal et al. (2015) e Wang et al. (2014).

Para evitar a formação do composto NbO₂ e aumentar a conversão de metano, a amostra Ni-Nb (IU) foi reduzida a 600 °C, valor escolhido a partir do perfil de redução desta amostra (vide Figura 4.7(a)). Esta temperatura foi selecionada com o intuito de reduzir apenas o níquel. Para verificar a presença ou não do composto NbO₂, foi feita uma análise de DRX após redução do catalisador Ni-Nb (IU) a 600 °C e para quantificar a porcentagem de níquel reduzido, uma análise de TPR foi realizada. Tanto o difratograma quanto o perfil de redução da amostra Ni-Nb (IU) são mostrados na Figura 4.14.



Figura 4.14 – Difratograma (a) e perfil de redução (b) da amostra Ni-Nb (IU) após redução a 600 °C.

Como pode ser observado no difratograma, após redução a 600 °C, não houve formação do composto NbO₂, como desejado. E a partir do perfil de redução, Figura 4.14(b), nota-se um pico de redução a 492 °C e um ombro a 600 °C, ambos estão relacionados com a redução do Ni²⁺ a Ni⁰. Através do cálculo da área do pico de redução, constata-se que 100% do níquel presente na amostra foi reduzido.

Para comprovar que a presença do NbO₂ de fato influencia diretamente a conversão de metano, foi feita uma reação com a amostra Ni-Nb (IU) reduzida a 600 °C para comparar com as conversões obtidas quando a mesma foi reduzida a 1000 °C. Os valores

de conversão de metano da amostra Ni-Nb (IU) reduzida tanto a 600 °C quanto a 1000 °C são mostrados na Figura 4.15.



Figura 4.15 – Conversão de metano entre 400 e 900 °C do catalisador Ni-Nb (IU) reduzido a 600 e a 1000 °C.

A amostra Ni-Nb (IU) ao ser reduzida a 600 °C, embora tenha apresentado conversão apenas nas temperaturas de 800 e 900 °C, obteve valores de conversão de metano maiores com relação à amostra reduzida a 1000 °C. A 900 °C, o Ni-Nb (IU) reduzido a 600 °C alcançou 39,6% de conversão de metano, enquanto que o reduzido a 1000 °C atingiu 4,1%. Com estas reações, conclui-se que o composto NbO₂ afeta sim a conversão de metano. E, além disso, observa-se que mesmo com a diminuição da temperatura de redução, este catalisador ainda apresenta baixa conversão de metano em elevadas temperaturas. Uma justificativa é que embora a redução tenha sido realizada a 600 °C, a reação ocorre até 900 °C. Isto é, a elevação de temperatura de 600 a 900 °C pode estar permitindo a formação de NbO₂, que afeta a atividade do catalisador.

Com o intuito de verificar se a quantidade de hidrogênio usada durante a redução é um fator relevante para a formação da fase NbO₂, mesmo em baixas temperaturas de redução, foi feita a redução da amostra Ni-Nb (IU) a 600 °C sob fluxo de 1,8% H₂/Ar (mesma mistura usada no TPR), ao invés de 20% H₂/N₂. A diminuição da concentração de H₂ no gás redutor teve o objetivo de diminuir a quantidade de hidrogênio disponível para que a nióbia não fosse reduzida à espécie NbO₂. Na Figura 4.16 estão apresentados o difratograma e a curva com os valores de conversão de metano para o catalisador Ni-Nb (IU) reduzido a 600 °C sob fluxo de 1,8% H₂/Ar. Para efeito de comparação, são mostradas também as conversões de Ni-Nb (IU) reduzido a 600 °C sob fluxo de 20% H₂/N₂.



Figura 4.16 – Difratograma (a) e teste reacional entre 400 e 900 °C (b) da amostra Ni-Nb (IU) após redução a 600 °C com 1,8% H_2 /Ar.

Após a redução a 600 °C, observa-se que a amostra Ni-Nb (IU) possui picos do níquel metálico e da nióbia (JCPDS 30-0873). Ao comparar o difratograma da Figura 4.16 com o da Figura 4.14(a), percebe-se que, na mesma temperatura de redução, em ambos as concentrações de H₂, são encontrados picos de níquel metálico e nióbia. Isto é, o gás redutor com 20% H₂/N₂ não induz à formação de NbO₂ e sim, a temperatura de redução empregada. No teste reacional (Figura 4.16(b)), nota-se um pequeno aumento na conversão de metano: 43% a 900 °C e o catalisador teve atividade a 700 °C, quando o catalisador Ni-Nb (IU) é reduzido a 600 °C sob fluxo de 1,8% H₂/Ar. Isto é, a diminuição da quantidade de hidrogênio fornecida durante a redução aumenta um pouco a atividade do catalisador.

Para investigar se as baixas conversões de metano poderiam estar relacionadas com o precursor de nióbio utilizado, foi sintetizado então o catalisador 15% Ni/Nb₂O₅ preparado a partir do ácido nióbico. Sua nomenclatura foi adotada como Ni-Nb (AN-IU) para distinguir do outro sintetizado a partir do oxalato amoniacal de nióbio.

Como também há o composto NbO₂ quando se reduz a amostra Ni-Nb (AN-IU) a 1000 °C, como pode se observar na Figura 4.9(e), outra redução foi realizada a 600 °C. Essa temperatura de redução foi escolhida com base nos dados gerados na análise de TPR de cada uma das amostras. E o fluxo de 1,8% H₂/Ar foi escolhido, pois foi visto uma melhor atividade catalítica nos catalisadores Ni/Nb₂O₅ do que com o fluxo de 20% H₂/N₂.

Na Figura 4.17 estão o difratograma e a curva com valores de conversão de metano da amostra Ni-Nb (AN-IU) após redução a 600 °C sob fluxo de 1,8% H₂/Ar.



Figura 4.17 – Difratograma (a) e teste reacional entre 400 e 900 °C (b) da amostra Ni-Nb (AN-IU) após redução a 600 °C com 1,8% $\rm H_2/Ar.$

No difratograma, observa-se que ainda está presente o composto NiNb₂O₆ (JCPDS 31-0906), como visto na Figura 4.1, e por este motivo, nem todo o níquel estava reduzido a Ni⁰, forma ativa de interesse para a reação. Quanto ao teste reacional, o catalisador Ni-Nb (AN-IU) apresentou melhor atividade catalítica que o catalisador Ni-Nb (IU) reduzido a 600 °C.

Como parte do níquel estava na forma de NiNb₂O₆, a amostra Ni-Nb (AN-IU) foi reduzida a 700 e 800 °C sob fluxo de 1,8% H₂/Ar para verificar em qual temperatura há redução completa do níquel. Os difratogramas da amostra Ni-Nb (AN-IU) após redução a 700 e 800 °C e seus respectivos testes reacionais estão apresentados na Figura 4.18.

A amostra reduzida a 700 °C apresentou Ni⁰ (JDCPDS 04-0850), duas diferentes fases de Nb₂O₅ (JCPDS 30-0873, ortorrômbica, e JCPDS 19-0864, monoclínica) e NiNb₂O₆ (JCPDS 31-0906). Ao analisar o difratograma, percebe-se que nem todo o níquel da amostra foi reduzido a níquel metálico, no entanto pela intensidade dos picos de NiNb₂O₆, sugere-se que há pouco níquel na forma deste óxido misto ainda. E é interessante observar que não houve formação do composto NbO₂.

Na redução ocorrida a 800 °C, a amostra teve picos de níquel metálico (JDCPDS 04-0850), de duas fases de Nb₂O₅ (JCPDS 30-0873, ortorrômbica, e JCPDS 26-0885, monoclínica) e NbO₂ (JCPDS 19-0859). Isto é, ao reduzir a amostra Ni-Nb (AN-IU) a 800 °C, todo o níquel se encontra na forma de níquel metálico, porém surge novamente o composto NbO₂. Nos testes reacionais, nota-se que o Ni-Nb (AN-IU) reduzido a 700 °C alcançou 63% de conversão de metano a 900 °C e teve atividade registrada desde 600 °C.

Já o Ni-Nb (AN-IU) reduzido a 800 °C apresentou conversão de metano a partir de 500 °C e a 900 °C obteve 79,7% de conversão.



Figura 4.18 – Difratogramas da amostra Ni-Nb (AN-IU) reduzida a 700 °C (a) e a 800 °C (c) e os testes reacionais realizados entre 400 e 900 °C após serem reduzidos a 700°C (b) e a 800 °C (d) com 1,8% H_2/Ar .

Então, dentre as temperaturas de redução estudadas, para o catalisador Ni-Nb (AN-IU), a que leva a uma melhor atividade catalítica é a de 800 °C, mesmo havendo a presença do composto NbO₂.

Os catalisadores preparados por coprecipitação também foram testados na reação de reforma a vapor de metano e a variação de conversão com a temperatura é mostrada na Figura 4.19.



Figura 4.19 – Conversão de metano entre 400 e 900 °C dos catalisadores sintetizados por coprecipitação após redução a 1000 °C. Condições de reação: $H_2O/CH_4 = 1$; P = 1atm; WHSV= 132 N.L.h⁻¹.g⁻¹

Observa-se que, na temperatura de 900 °C, os catalisadores Ni-5Nb-Al (CP), Ni-10Nb-Al (CP) e Ni-20Nb-Al (CP) obtiveram 97,6, 96,2 e 96,2% de conversão de metano, respectivamente. Isto é, embora tenham sido empregados diferentes teores de nióbia, a conversão de metano obtida pelos três catalisadores foi praticamente a mesma. Os catalisadores dopados com nióbia apresentaram atividades ligeiramente maiores que a do catalisador Ni-Al (CP), que a 900 °C, obteve 89,8% de conversão de metano.

Já o catalisador Ni-Nb (CP) atingiu a menor conversão de metano, 10,9%, provavelmente por causa da formação do composto NbO₂, como foi mostrado na Figura 4.10(a), que inibiu a atividade catalítica.

Marin-Astorga et al. (2012) sugeriram que a interação da nióbia com o suporte pode ser alterada por alguns fatores, dentre eles o método de preparo. Isso pode explicar o motivo pelo qual os catalisadores sintetizados por impregnação úmida obtiveram o efeito promotor da nióbia proporcional ao teor empregado, enquanto que nos catalisadores preparados por coprecipitação, o efeito promotor da nióbia foi menos expressivo.

A Figura 4.20 mostra como a razão H_2/CO varia com a temperatura para os catalisadores sintetizados via coprecipitação.

A razão H₂/CO igual a 3 foi obtida a partir da temperatura de 700 °C, assim como para os catalisadores preparados por impregnação úmida. A elevada razão H₂/CO em baixas temperaturas, como já foi dito antes, se deve à reação de shift. O catalisador Ni-Nb (CP) obteve valores registrados da razão H₂/CO apenas nas últimas três temperaturas, pois foi quando apresentou conversão de metano e mesmo assim, as razões obtidas não chegaram a 3.



Figura 4.20 - Razão H₂/CO encontrada para os catalisadores sintetizados por coprecipitação.

Assim como o catalisador Ni-Nb (IU), o Ni-Nb (CP) também teve formação do composto NbO₂ após redução a 1000 °C sob fluxo de 20% H_2/N_2 (vide Figura 4.10). Novamente foi feita uma avaliação de quais fatores estariam favorecendo a formação do tal composto: temperatura e/ou quantidade de hidrogênio na redução. Pelo resultado do TPR (Figura 4.8), foi escolhida a temperatura de 600 °C, na qual se acredita que haja apenas a redução do níquel e não da nióbia. E nesta nova temperatura de redução, o catalisador Ni-Nb (CP) foi reduzido sob o fluxo de 20% H_2/N_2 e de 1,8% H_2/Ar . Os difratogramas após redução do catalisador Ni-Nb (CP) são apresentados na Figura 4.21.



Figura 4.21 – Difratogramas do catalisador Ni-Nb (CP) após redução a 600 °C com 20% H_2/N_2 (a) e 1,8% H_2/Ar (b).

Quanto à temperatura, observa-se que em 600 °C, independente da quantidade de hidrogênio na redução, não houve redução da Nb₂O₅ ao NbO₂. E ao estudar as diferentes

concentrações de hidrogênio, nota-se que não há diferença entre os difratogramas. Então, verificou-se que a temperatura é um fator determinante para a formação do NbO₂, que leva a uma baixa atividade do catalisador Ni-Nb (CP), e não a quantidade de hidrogênio fornecido na redução.

Na Figura 4.22 é mostrada a variação da conversão de metano com a temperatura para o catalisador Ni-Nb (CP) após redução a 600 °C com as duas concentrações de hidrogênio estudadas acima.



Figura 4.22 – Conversão de metano entre 400 e 900 °C para o catalisador Ni-Nb (CP) após redução a 600 °C com 1,8% H_2 /Ar e 20% H_2 /N₂.

A 900 °C, o catalisador Ni-Nb (CP) obteve 50% de conversão de metano nas duas concentrações de hidrogênio testadas. Nota-se ainda que as curvas de conversão de metano são muito semelhantes, corroborando o que foi visto na Figura 4.21, isto é, a quantidade de hidrogênio na redução não é um elemento que propicia a formação do composto NbO₂ e nem interfere na atividade do catalisador.

Já a temperatura de redução é um parâmetro muito importante, visto que a conversão de metano do catalisador reduzido a 600 °C é bem maior que a do reduzido a 1000 °C.

4.8 TESTES DE ESTABILIDADE

Após os testes de atividade, testes de estabilidade foram realizados com o intuito de verificar se o catalisador desativa ou não com o tempo de reação. A Figura 4.23 mostra o

resultado desse teste realizado a 800 °C por 24 h com os catalisadores sintetizados por impregnação úmida e o valor de TOF, cujo cálculo é mostrado no Apêndice B.



Figura 4.23 – Teste de estabilidade a 800 °C por 24 h com os catalisadores preparados via impregnação úmida, com exceção do Ni-Nb (IU) e Ni-Nb (AN-IU) (a) e seus respectivos valores de TOF (b).

O teste de estabilidade não foi realizado com Ni-Nb (IU) e nem com Ni-Nb (AN-IU), porque estes catalisadores apresentaram baixa conversão de metano a 800 °C. Dentre os quatros catalisadores testados, apenas o Ni-Al (IU) desativou parcialmente com o passar do tempo. A desativação não deve estar relacionada apenas à sinterização do níquel, já que todos os catalisadores apresentaram aumento no tamanho de cristalito do níquel após reação (ver Tabela 4.7).

Como os catalisadores dopados com nióbia não apresentaram desativação ao longo do teste de estabilidade, é possível afirmar que a presença da nióbia fornece uma maior estabilidade catalítica.

Pela Figura 4.23(b), nota-se que inicialmente os catalisadores dopados com nióbia obtiveram maiores valores de TOF, o que significa que a nióbia modifica a estrutura superficial do Ni/Al₂O₃ e, como consequência, aumenta a atividade catalítica na reforma a vapor de metano. Após 24 h, os valores de TOF permaneceram constantes, com exceção de Ni-Al (IU). Para esse catalisador, o valor de TOF decresceu com o tempo, provavelmente por causa da sinterização e formação de coque. Na literatura, verifica-se o efeito da adição de promotores em catalisadores quanto ao valor do TOF. Parizotto et al. (2007) estudaram o efeito da adição de prata no catalisador Ni/Al₂O₃ para reforma a vapor de metano a 510 °C e eles observaram que os valores de TOF foram 0,7, 0,4 e 0,2 s⁻¹ para Ni-Al, 0,3Ag15NiAl e 0,6Ag15NiAl, respectivamente. Zhao et al. (2017) investigaram catalisadores Ni/SiO₂ dopados com céria e os autores encontraram, após 10 minutos, os

seguintes valores de TOF: 0,49 e 0,6 s⁻¹ para Ni/SiO₂ e Ni-Ce/SiO₂, respectivamente; após 6 horas, apenas o valor de TOF do catalisador NiCe-SiO₂ se manteve constante. Jones et al. (2008) analisaram o efeito do suporte nos catalisadores Rh, Ir, Ru, Pt, Pd e Ni para reforma a vapor de metano. Os autores observaram que há uma dependência linear entre o valor de TOF e a dispersão e assumindo que os efeitos dos suportes são irrelevantes, o TOF segue a seguinte ordem: Ru~Rh>Ni~Ir~Pt~Pd. A 500 °C, a dispersão constante e pressão ambiente, 10% Ni/Al₂O₃ apresentou 2,0 s⁻¹ de TOF. Christensen et al. (2006) sintetizaram o catalisador 12,5% Ni/Al₂O₃ para reforma a vapor de metano e encontraram o valor de TOF igual a 1,5 s⁻¹ a 550 °C e 20 bar. Não é possível fazer uma comparação direta entre os valores encontrados neste trabalho e os reportados acima, pois as condições reacionais são diferentes.

Com os catalisadores testados após o teste de estabilidade, foi feita uma análise de DRX para verificar se houve mudança de estrutura cristalina e sinterização do níquel e os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 4.24.



Figura 4.24 – Difratogramas das amostras Ni-Al (IU) (a), Ni-5Nb-Al (IU) (b), Ni-10Nb-Al (IU) (c) e Ni-20Nb-Al (IU) (d) após teste de estabilidade a 800 °C por 24 h.
Nota-se que, além dos picos de Ni⁰ e Al₂O₃, há o pico referente ao carbono (JCPDS 26-1080) nos catalisadores Ni-Al (IU), Ni-5Nb-Al (IU) e Ni-10Nb-Al (IU). Já a amostra Ni-20Nb-Al (IU) não apresentou picos de carbono, mas em compensação surgiu uma fase AlNbO₄ (JCPDS 41-0347). De acordo com Védrine et al. (1996) e Hu et al. (1989), tratamento térmico com elevadas temperaturas promovem a formação do ânion niobato. Este composto poderia ter surgido após a redução, já que foi realizada a 1000 °C. Porém, só ocorreu quando o catalisador com maior quantidade de nióbia em alumina foi submetido a uma elevada temperatura por um longo tempo no teste de estabilidade. Isto é, para este método de síntese, o efeito sinérgico entre tempo de exposição, temperatura elevada e teor significante de nióbia permitiu uma maior interação entre nióbia e alumina e consequentemente, formação do niobato de alumínio.

Com estes resultados, pode-se avaliar que a partir de um dado teor de nióbia sobre Ni/Al₂O₃, a formação de coque é inibida.

Para investigar se houve sinterização nos catalisadores testados, foram calculados os diâmetros de cristalito do níquel após o teste de estabilidade a partir do DRX. Esses resultados e os diâmetros de cristalito de níquel após redução, para fins de comparação, são apresentados na Tabela 4.7.

Nota-se claramente que houve aumento do diâmetro de cristalito do níquel e com isso, pode-se afirmar que a exposição dos catalisadores à temperatura elevada por um longo tempo desencadeou o processo de sinterização nos mesmos.

Amostras	Diâmetro médio após redução (nm)	Diâmetro médio após teste de estabilidade (nm)
Ni-Al (IU)	$6,2 \pm 0,5$	$11,9 \pm 0,7$
Ni-5Nb-Al (IU)	$7,6 \pm 0,5$	$14,6 \pm 1,5$
Ni-10Nb-Al (IU)	$9,2 \pm 0,6$	$14,6 \pm 0,7$
Ni-20Nb-Al (IU)	$11,1 \pm 1,2$	$13,6 \pm 0,9$

Tabela 4.7 – Diâmetro médio dos cristais de níquel antes e após testes de estabilidade.

Em seguida, foram realizadas as análises termogravimétrica e térmica diferencial com o intuito de atestar a presença de coque visto nos difratogramas da Figura 4.24 e avaliar sua morfologia. Tais resultados são mostrados na Figura 4.25.



Figura 4.25 – TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do Ni-Al (IU) (a), Ni-5Nb-Al (IU) (b), Ni-10Nb-Al (IU) (c) e Ni-20Nb-Al (IU) (d) após teste de estabilidade a 800 °C por 24 h.

As amostras Ni-Al (IU), Ni-5Nb-Al (IU) e Ni-10Nb-Al (IU) perderam 55%, 50% e 34% da sua massa original, respectivamente. A perda de massa está associada com a formação de coque e corrobora a presença de coque detectado pelo difratograma após teste de estabilidade (Figura 4.24). Como Ni-Al (IU) foi o único catalisador que desativou, provavelmente o coque formado foi o amorfo, porque sabe-se que este tipo de coque é responsável por desativar rapidamente o catalisador (QUITETE et al., 2015).

Embora as amostras Ni-5Nb-Al (IU) e Ni-10Nb-Al (IU) não tenham desativado, elas apresentaram formação de coque no perfil termogravimétrico, então sugere-se que o coque é principalmente filamentoso, porque este tipo pode bloquear o leito catalítico e aumentar a pressão, mas o níquel permanece ativo. Isso significa que o coque filamentoso não afeta a atividade catalítica (QUITETE et al., 2015; TRIMM, 1999). Já a amostra Ni-20Nb-Al (IU) não desativou e apresentou uma pequeníssima perda de massa, provando que grande quantidade de nióbia previne a formação de coque.

A natureza do coque pode ser investigada pela temperatura de queima do perfil de DTA (Figure 4.25 – linhas pontilhadas). O catalisador Ni-Al (IU) apresentou dois picos: o primeiro pico, em 530 °C, está relacionado com a queima do coque filamentoso e o segundo, em 690 °C, o mais intenso, está associado com o coque amorfo. Coque

filamentoso apresenta menor temperatura de oxidação que o coque amorfo, como é reportado por Da Silva et al. (2000). Este resultado corrobora com a desativação observada apenas nesta amostra. O catalisador Ni-5Nb-Al (IU) também obteve dois picos: um pequeno em 525 °C e um mais intenso em 620 °C. Neste caso, a nióbia causou uma diminuição da temperatura de queima do coque, sugerindo uma redução do caráter amorfo do coque. O catalisador Ni-10Nb-Al (IU) apresentou um pico mais intenso em 580 °C, o que indica a predominância de coque filamentoso, e um pequeno em 680 °C, relacionado ao coque amorfo remanescente. É possível notar que a adição de nióbia modifica o tipo de coque formado na superfície do catalisador e acima de uma dada quantidade, a nióbia inibe a formação de coque, como pode ser visto no caso do catalisador Ni-20Nb-Al (IU).

De fato, pelo método de impregnação úmida, a dopagem com nióbia proporcionou aumento na atividade e estabilidade catalítica do catalisador Ni/Al₂O₃. Também para a reação de reforma a vapor de metano, Parizotto et al. (2007) doparam Ni/Al₂O₃ com prata e notaram que a dopagem ocasionou uma alta estabilidade do catalisador. Os autores explicaram que esse efeito promotor se deve às mudanças na estrutura superficial dos sítios de níquel que interferem na nucleação e crescimento de estruturas grafíticas.

A Figura 4.26 mostra o desempenho dos catalisadores sintetizados por coprecipitação no teste de estabilidade a 800 °C por 24 h e seus respectivos valores de TOF.



Figura 4.26 – Teste de estabilidade a 800 °C por 24 horas com os catalisadores preparados via coprecipitação, com exceção do Ni-Nb (CP) (a) e seus respectivos valores de TOF (b).

Na Figura 4.26(a), observa-se que nenhum dos catalisadores testados desativou durante as 24 horas de teste de estabilidade e, aparentemente, a adição de nióbia sobre o catalisador Ni/Al₂O₃ não provocou nenhum efeito. Uma explicação plausível para o

catalisador Ni-Al (CP) não ter desativado é que o método de coprecipitação favoreceu a formação de mais sítios empacotados, que por mais que sejam menos ativos, estes não possuem sítios de nucleação de carbono. Por isso, foram mais estáveis que o catalisador Ni-Al (IU) que, por apresentar desativação, pode ter majoritariamente sítios do tipo degrau. Para confirmar esta hipótese, outras técnicas de caracterização são necessárias.

Já na Figura 4.26(b), nota-se que os catalisadores dopados com 10 e 20% de nióbia alcançaram maiores valores de TOF. No entanto, como as conversões de metano tanto do catalisador Ni-Al (CP) quanto dos catalisadores dopados com nióbia foram parecidas, uma razão apenas justifica essa discrepância nos valores de TOF, que é a dispersão do níquel. No cálculo do TOF, mostrado no apêndice B, a dispersão está localizada no denominador da equação. Isto é, se a dispersão de um catalisadores Ni-10Nb-Al (CP) e Ni-20Nb-Al (CP) foram menores que as calculadas para Ni-Al (CP) e Ni-5Nb-Al (CP), como pôde ser visto na Tabela 4.4, e consequentemente, os valores de TOF foram maiores que os dos últimos catalisadores.

Uma observação interessante é que os valores de TOF dos quatro catalisadores testados permaneceram constantes durantes as 24 horas de teste.

Com o objetivo de avaliar possíveis mudanças de estrutura cristalina e sinterização do níquel, desta vez, nos catalisadores sintetizados por coprecipitação após teste de estabilidade, a análise de DRX foi realizada e os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 4.27.

Além dos picos do níquel metálico e da alumina, o carbono foi identificado nos catalisadores Ni-Al (CP), Ni-5Nb-Al (CP) e Ni-10Nb-Al (CP). O único catalisador que não apresentou formação de coque foi o Ni-20Nb-Al (CP), que obteve picos de níquel metálico, alumina e AlNbO₄. Assim, aparentemente, como aconteceu com o catalisador Ni-20Nb-Al (IU), a formação de coque foi inibida.



Figura 4.27 – Difratogramas das amostras Ni-Al (CP) (a), Ni-5Nb-Al (CP) (b), Ni-10Nb-Al (CP) (c) e Ni-20Nb-Al (CP) (d) após teste de estabilidade a 800 °C por 24 h.

Para verificar se os catalisadores preparados por coprecipitação também sofreram o processo de sinterização, foram calculados os diâmetros de cristalito de níquel após teste de estabilidade, como mostra a Tabela 4.8. A nível de comparação, foram apresentados também os diâmetros de cristalito de níquel após redução.

Amostras	Diâmetro médio após redução (nm)	Diâmetro médio após teste de estabilidade (nm)
Ni-Al (CP)	6,7 ± 0,4	$14,0 \pm 4,7$
Ni-5Nb-Al (CP)	$6,2 \pm 0,4$	$10,8 \pm 1,0$
Ni-10Nb-Al (CP)	$7,9 \pm 0,6$	$12,8 \pm 1,4$
Ni-20Nb-Al (CP)	$9,6 \pm 0,6$	$10,2 \pm 1,3$

Tabela 4.8 – Diâmetro médio dos cristais de níquel antes e após testes de estabilidade.

Da mesma forma que os catalisadores preparados por impregnação úmida, os sintetizados via coprecipitação também apresentaram aumento no tamanho de cristalito após o teste de estabilidade; isto é, sofreram o processo de sinterização.

Análises termogravimétrica e térmica diferencial foram feitas para quantificar a formação de coque e avaliar sua morfologia. Os gráficos referentes a essas análises são mostrados na Figura 4.28.



Figura 4.28 – TG (linha cheia) e DTA (linha pontilhada) do Ni-Al (CP) (a), Ni-5Nb-Al (CP) (b), Ni-10Nb-Al (CP) (c) e Ni-20Nb-Al (CP) (d) após teste de estabilidade a 800 °C por 24 h.

Os catalisadores Ni-Al (CP), Ni-5Nb-Al (CP), Ni-10Nb-Al (CP) e Ni-20Nb-Al (CP) apresentaram, respectivamente, 22%, 33,7%, 33,8% e 9,6% de perda de massa após o teste de estabilidade.

A partir desses gráficos, observam-se dois fatos interessantes: o primeiro é que o catalisador Ni-Al (CP) apresentou menos coque que os catalisadores Ni-5Nb-Al (CP) e Ni-10Nb-Al (CP). Este comportamento pode ser explicado pelo fato da nióbia ter sobreposto os sítios empacotados do níquel, permitindo o acesso dos reagentes aos sítios degrau, que são sítios de nucleação de carbono, e formando assim mais coque. Para corroborar esta sugestão, outras caracterizações da superfície do catalisador precisam ser realizadas.

E o segundo é que o catalisador Ni-20Nb-Al (CP) teve coque em sua composição após o teste de estabilidade, mas não foi detectado pelo DRX devido à sua pequena quantidade.

Na análise de DTA (linha pontilhada), o catalisador Ni-Al (CP) apresentou dois picos: um pequeno a 510 °C, que está relacionado com a queima do coque filamentoso e um segundo a 620 °C, referente à queima do coque amorfo.

No catalisador Ni-5Nb-Al (CP) surgiram dois picos de intensidade semelhante: o primeiro a 595 °C, relativo à oxidação do coque filamentoso e o segundo a 680 °C, pertencente à queima do coque amorfo.

O catalisador Ni-10Nb-Al (CP) apresentou um pico mais intenso em 600 °C, relativo à oxidação do coque filamentoso e um ombro em 680 °C, relationado à queima do coque amorfo. O aumento do teor de 5 para 10% de nióbia causou uma mudança na característica do coque formado, no primeiro os picos referentes aos dois tipos de coque tinham a mesma intensidade e com 10% de nióbia, houve a predominância do coque filamentoso. Isso é bem interessante, uma vez que este tipo de coque não leva à desativação do catalisador.

Por último, o catalisador Ni-20Nb-Al (CP) apresentou um pico quase imperceptível a 500 °C, referente à oxidação do coque filamentoso e outro também pequeno a 675 °C, associado à queima do coque amorfo. O incremento de 10 para 20% de nióbia proporcionou uma redução significativa na formação de coque. Talvez com um teor maior de nióbia, a inibição do coque possa ser observada. A influência do método de síntese novamente é constatada, uma vez que a amostra com mesma quantidade de nióbia só que sintetizada por impregnação úmida (Ni-20Nb-Al (IU)) já havia inibido o coqueamento nas mesmas condições reacionais.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

Os catalisadores Ni-xNb-Al, onde x = 5, 10 e 20%, sintetizados por dois métodos diferentes (impregnação úmida e coprecipitação), apresentaram características estruturais, texturais e acidez muito semelhantes.

Na análise de DRX após calcinação, com exceção de Ni-Nb, foram identificados picos das fases NiO e Al_2O_3 . Na amostra Ni-Nb foram analisados picos de NiO e Nb_2O_5 . Picos de NiNb₂O₆ foram observados apenas na amostra Ni-Nb (AN-IU).

Observou-se que o aumento do teor de nióbia na alumina, independentemente do método de síntese, diminui a área específica do catalisador, por causa do recobrimento da alumina pelas partículas de nióbia.

Pela análise de TPR, verificou-se que à medida que a nióbia é dopada no catalisador Ni/Al_2O_3 , há um deslocamento do pico de redução para menores temperaturas, o que pode ser explicado pelo fato que a nióbia enfraquece a forte interação entre o níquel e a alumina. Através da deconvolução dos picos gerados no TPR, notou-se que o grau de redução do níquel diminui conforme se aumenta o teor da nióbia dopada.

Pela análise de DRX após redução, a temperatura de 1000 °C foi suficiente para reduzir o composto NiAl₂O₄ a Ni⁰ e Al₂O₃. Nas amostras, Ni-Nb (IU), Ni-Nb (AN-IU), Ni-Nb (CP) e Ni-20Nb-Al (IU) surgiu a fase NbO₂. Já a amostra Ni-20Nb-Al (CP) apresentou picos de Ni⁰, Al₂O₃ e AlNbO₄. Em ambos os métodos, espécies de nióbio são detectadas apenas nas amostras dopadas com 20%.

Pelos difratogramas das amostras reduzidas, percebeu-se que a adição de nióbia aumenta o diâmetro dos cristalitos de níquel e consequentemente, o valor da dispersão diminui.

De acordo com a análise de TPD-NH₃, na medida que aumenta o teor de nióbia sobre Ni/Al₂O₃, mais ácido se torna o catalisador.

Este estudo mostrou que o precursor de nióbia utilizado pode influenciar as características texturais, morfológicas e estruturais dos catalisadores Ni/Nb₂O₅, bem como sua atividade na reação de reforma a vapor do metano. A amostra Ni/Nb₂O₅ sintetizada a partir do ácido nióbico apresentou maior dispersão de níquel e conversão de metano em relação à mesma amostra preparada a partir do oxalato amoniacal de nióbio. Observou-se que a redução da amostra Ni/Nb₂O₅ em elevadas temperaturas resulta na formação de

compostos de nióbio como NbO₂, independentemente do precursor empregado. Como a redução do Nb₂O₅ a NbO₂ leva a uma redução da conversão de metano, viu-se a necessidade de reduzir a temperatura de redução da amostra Ni/Nb₂O₅. Dentre as temperaturas de redução estudadas, a amostra Ni-Nb (AN-IU) reduzida a 800 °C obteve maior valor de conversão de metano, mesmo havendo a presença do composto NbO₂.

Com relação ao teste reacional dos catalisadores sintetizados por impregnação úmida, os catalisadores Ni-5Nb-Al (IU) e Ni-10Nb-Al (IU) foram mais ativos que o catalisador não-dopado, sugerindo que o efeito promotor da nióbia é observado apenas em pequenas quantidades de dopante.

Para os catalisadores preparados por coprecipitação, todos os catalisadores dopados com nióbia apresentaram valores de conversão de metano semelhantes e ligeiramente maiores que o catalisador Ni-Al (CP). Isso mostra que a variação no teor de nióbia não gera modificação na atividade do catalisador.

Quanto ao teste de estabilidade realizado a 800 °C por 24 horas, para os catalisadores sintetizados por impregnação úmida, apenas o Ni-Al (IU) desativou com o tempo reacional. As análises de TG e DTA mostraram que o aumento do teor de nióbia leva uma menor quantidade de coque formado, até que entre 10 e 20% de nióbia há a inibição do processo de coqueamento na reação de reforma a vapor de metano. Evidenciando que, por este método de síntese, a adição de nióbia promove melhora na atividade e estabilidade catalítica e inibição de coque a partir de um dado teor de dopante.

No caso dos catalisadores preparados por coprecipitação, todos os catalisadores dopados e não-dopado não desativaram com o tempo de teste de estabilidade. Mostrando que, com relação à estabilidade catalítica, não houve diferença em dopar Ni/Al₂O₃ com nióbia. Com relação à presença de coque, em pequenas quantidades, a nióbia favorece o coqueamento, entre 5-10% de nióbia há uma redução no caráter amorfo do coque e imagina-se que com teores maiores que 20%, haverá inibição do coque.

Por fim, conclui-se que o método de síntese influencia diretamente como o dopante interage com a fase ativa e suporte. Então para a reação de reforma a vapor de metano, o método mais aconselhável para dopar Ni/Al₂O₃ com nióbia é a impregnação úmida, uma vez que proporciona melhora na atividade, estabilidade e inibição de coque.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um próximo trabalho, poderão ser estudados os seguintes tópicos:

- Fazer testes de estabilidade com, pelo menos, 100 h para avaliar a desativação dos catalisadores em tempos reacionais maiores;
- Avaliar o efeito da razão vapor d´água/carbono na atividade e estabilidade catalítica;
- Para os catalisadores sintetizados via impregnação úmida, dopar Ni/Al₂O₃ com teores de nióbia entre 10 e 20% para encontrar a concentração exata de nióbia na qual não há mais coqueamento;
- Testar outro método de síntese de catalisador, como: impregnação a seco, Pechini, sol-gel, etc;
- Fazer uma avaliação econômica para a dopagem com nióbia de catalisadores industriais de reforma a vapor do metano a base de Ni/Al₂O₃;
- Fazer um estudo cinético da reforma a vapor do metano com os catalisadores dopados com nióbia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, H.F.; DAUD, W.M.A.W. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 1160-1190, 2010.

ABDEL-REHIM, M.A.; DOS SANTOS, A.C.B.; CAMORIM, V.L.L.; FARO JR.; A.C. Acid–base reactions on alumina-supported niobia. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, p.211-218, 2006.

ACEVEDO, L.E.G. **Simulação e análise de um reator de reforma de metano para a produção de hidrogênio**. 183 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

AKBARI-EMADABADI, S.; RAHIMPOUR, M.R.; HAFIZI, A.; KESHAVARZ, P. Production of hydrogen-rich syngas using Zr modified Ca-Co bifunctional catalyst-sorbent in chemical looping steam methane reforming. **Applied Energy**, v. 206, p. 51–62, 2017.

AL-AHMED, A.; HOSSAIN, S.; MUKHTAR, B.; RAHMAN, S. U.; ABUALHAMAYEL, H.; ZAIDI, J. Hydrogen Highway: An Overview. **IEE International Energy Conference**, p.642-647, 2010.

ALBARAZI, A.; BEAUNIER, P.; DA COSTA, P. Hydrogen and syngas production by methane dry reforming on SBA-15 supported nickel catalysts: On the effect of promotion by Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ mixed oxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 127-139, 2013.

ALBERTON, A.L. **Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃**. 204 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

ALMEIDA, A.T.; MOURA, P.S. Hidrogénio e Células de Combustível. Gazeta de Física, v. 29; p. 51-55, 2006.

ALVARADO, P.V.T. **Catalisadores a base de perovskitas duplas de níquel para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano.** 201 f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

ALVES, S. C. **Reforma a vapor do metano para produção de hidrogênio: estudo termodinâmico e protótipo de modelo matemático de reator com membrana**. 198 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

AMIN, M.H.; PUTLA, S.; HAMID, S.B.A.; BHARGAVA, S.K. Understanding the role of lanthanide promotors on the structure-activity of nanosized Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts in carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 492; p. 160-168, 2015.

ANGELI, S.D.; PILITSIS, F.G.; LEMONIDOU, A.A. Methane steam reforming at low temperature: Effect of light alkanes' presence on coke formation. **Catalysis Today**, v. 242; p. 119-128, 2015.

ANTZARA, A.; HERACLEOUS, E.; SILVESTER, L.; BUKUR, D.B.; LEMONIDOU, A.A. Activity study of NiO-based oxygen carriers in chemical looping steam methane reforming. **Catalysis Today**, v. 272, p. 32–41, 2016.

ARCOTUMAPATHY, V.; VO, D.N.; CHESTERFIELD, D.; TIN, C.T.; SIAHVASHI, A.; LUCIEN, F.P.; ADESINA, A.A. Catalyst design for methane steam reforming. **Applied Catalysis A: General,** v. 479, p. 87-102, 2014.

ASHRAF, M.A.; SANZ, O.; ITALIANO, C.; VITA, A.; MONTES, M.; SPECCHIA, S. Analysis of Ru/La-Al₂O₃ catalyst loading on alumina monoliths and controlling regimes in methane steam reforming. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1792–1807, 2018.

ASOCIACIÓN MADRILEÑA DE INGENIEROS QUÍMICOS. Hydrogen Fact Sheet: Hydrogen Production – Steam Methane Reforming (SMR), [20-]. Disponível em: < http://www.amiqweb.es/app/download/9343795/6hydrogenproductionsteammethanereform ing.pdf.> Acesso em: 22 mar. 2018.

AZEVEDO, L.M.S. **Síntese do niobato de sódio a partir do óxido de nióbio e do nióbio metálico**. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

BALAT, M.; BALAT, M. Political, economic and environmental impacts of biomassbased hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 3589-3603, 2009.

BARTHOLOMEW, C.H.; FARRAUTO, R.J. Chemistry of Nickel-Alumina Catalysts. Journal of Catalysis, v. 45, p. 41-53, 1976.

BENGAARD, H.S.; NØRSKOV, J.K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B.S.; NIELSEN, L.P.; MOLENBROEK, A.M.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 365–384, 2002.

BERGAMASCHI, V.S. **Preparação e caracterização de catalisadores de metais de transição suportados em zircônia. Uso na reforma a vapor do etanol para obtenção de hidrogênio.** 169 f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós Graduação em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

BOROWIECKI, T.; DENIS, A.; RAWSKI, M.; GOLEBIOWSKI, A.; STOLECKI, K.; DMYTRZYK, J.; KOTARBA, A. Studies of potassium-promoted nickel catalysts for methane steam reforming: Effect of surface potassium location. **Applied Surface Science**, v.300, p. 191-200, 2014.

BOUKHA, Z.; GIL-CALVO, M.; DE RIVAS, B.; GONZÁLEZ-VELASCO, J.R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J.I.; LÓPEZ-FONSECA, R. Behaviour of Rh supported on hydroxyapatite catalysts in partial oxidation and steam reforming of methane: On the role of the speciation of the Rh particles. **Applied Catalysis A: General**, v. 556, p. 191-203, 2018.

BOUKHA, Z.; JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; RIVAS, B.; GONZÁLEZ-VELASCO, J.R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J.I.; LÓPEZ-FONSECA, R. Synthesis, characterisation and performance evaluation of spinel-derived Ni/Al₂O₃ catalysts for various methane reforming reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 158-159, p. 190-201, 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Boletim de Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural.** 64. ed., ago. 2017. Disponível em: < http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis-renovaveis/publicacoes/boletim-de-exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas-natural/2017 >. Acesso em: 27 nov. 2017.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Boletim de Exploração e Produção de PetróleoeGásNatural.70.ed.,fev.2018.Disponívelem:<http://www.mme.gov.br/documents/1138769/0/Boletim+DEPG+edi%C3%A7%C3%A3o</td>+70+-+fev2018.pdf/acdda95d-3afa-4f97-ac18-249c3e0d6335>.Acesso em: 12 mar. 2018.

BRITISH PETROLEUM. British Petroleum Statistical Review of World Energy. Jun. 2017. Disponível em: http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf >. Acesso em: 12 mar. 2018.

CAO, Y.; LU, M.; FANG, J.; SHI, L.; ZHANG, D. Hexagonal boron nitride supported mesoSiO₂ -confined Ni catalysts for dry reforming of methane. **Chemical Communications**, v. 53, p. 7549–7552, 2017.

CARVALHO, L.S.; NEVES, S.B.; LIMA, Y.; DUARTE, I.R.C.; TEIXEIRA, W.D.; SANTANA, M.L.; FERRARI, A.M.A. Estudo da tecnologia de separação do CO₂ de gases industriais por absorção com monoetanolamina - MEA. **4º PDPETRO**; Universidade Salvador, Bahia, 2007.

CASTRO, T.P.; SILVEIRA, E.B.; Rabelo-Neto, R.C.; BORGES, L.E.P.; NORONHA, F.B. Study of the performance of Pt/Al₂O₃ and Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of toluene, methane and mixtures. **Catalysis Today**, v. 299, p. 251–262, 2018.

CHAI, S.; WANG, H.; LIANG, Y.; XU, B. Sustainable production of acrolein: Gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 250, p. 342–349, 2007.

CHAICHI, A.; SADRNEZHAAD, S.K.; MALEKJAFARIAN, M. Synthesis and characterization of supportless Ni-Pd-CNT nanocatalyst for hydrogen production via steam reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 1319-1336, 2018.

CHARY, K.V. R.; LAKSHMI, K. S.; RAO, P. V. R.; RAO, K. S. R.; PAPADAKI, M. Characterization and catalytic properties of niobia supported nickel catalysts in the hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 223, p. 353-361, 2004a.

CHARY, K.V.R.; KUMAR, C.P.; MURALI, A.; TRIPATHI, A.; CLEARFIELD, A. Studies on catalytic functionality of V_2O_5/Nb_2O_5 catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 216, p. 139-146, 2004b.

CHRISTENSEN, K.O.; CHEN, D.; LODENG, R.; HOLMEN, A. Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 314, p. 9–22, 2006.

COMPANHIA BRASILEIRA DE MINERAÇÃO E METALURGIA. Disponível em: http://www.cbmm.com.br/br/p/108/home.aspx>. Acesso em: 12 out. 2015.

CRACIUN, R.; DANIELL, W.; KNÖZINGER, H. The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming. **Applied Catalysis A:** General, v.230, p. 153-168, 2002.

DA SILVA, C.L.T.; CAMORIM, V.L.L.; ZOTIN, J.L.; PEREIRA, M.L.R.D.; FARO JR., A.C. Surface acidic properties of alumina-supported niobia prepared by chemical vapour deposition and hydrolysis of niobium pentachloride. **Catalysis Today**, v. 57, p. 209-217, 2000.

DATKA, J.; TUREK, A.M.; JEHNG, J.M.; WACHS, I.E. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation. Journal of Catalysis, v.135, p.186-199, 1992.

DE LA CRUZ, M.H.C.; ABDEL-REHIM, M.A.; ROCHA, A.S.; DA SILVA, J.F.C.; FARO JR., A.C.; LACHTER, E.R. Liquid phase alkylation of anisole by benzyl alcohol catalyzed on alumina-supported niobia. **Catalysis Communications**, v.8, p.1650-1654, 2007.

DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M. The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/γ -Al₂O₃. Journal of Power Sources, v.137, p. 264-268, 2004.

DUARTE, R.B.; NACHTEGAAL, M.; BUENO, J.M.C.; BOKHOVEN, J.A. Understanding the effect of Sm_2O_3 and CeO_2 promoters on the structure and activity of Rh/Al₂O₃ catalysts in methane steam reforming. **Journal of Catalysis,** v.296, p. 86-98, 2012.

ELIAS, K.F.M.; LUCRÉDIO, A.F.; ASSAF, E.M. Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 4407-4417, 2013.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogénea**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

GARCÍA-SANCHO, C.; RUBIO-CABALLERO, J.M.; MÉRIDA-ROBLES, J.M.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P. Mesoporous Nb₂O₅ as solid acid catalyst for dehydration of d-xylose into furfural. **Catalysis Today**, v. 234, p. 119-124, 2014.

GASNET. Gás Natural: Matéria-prima. Disponível em: http://www.gasnet.com.br/gasnatural/materiaprima.asp. Acesso em: 05 nov. 2015.

GEROSA, T.M. **O estudo da utilização do gás natural como insumo para a indústria química e petroquímica: modelagem de uma planta gás-química**. 153 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

GOMES NETO, E.H. **Hidrogênio, Evoluir sem poluir: A era do hidrogênio, das energias renováveis e das células a combustível**. Editora Brasil H₂ *Fuel Cell Energy*, Paraná, 2005.

GRAF, P.O.; MOJET, B.L.; OMMEN, J.G.; LEFFERTS, L. Comparative study of steam reforming of methane, ethane and ethylene on Pt, Rh and Pd supported on yttrium-stabilized zirconia. **Applied Catalysis A: General**, v. 332, p. 310-317, 2007.

GUARIDO, C.E.M. **Catalisadores para geração de hidrogênio a partir do etanol**. 191 f. Tese (Doutorado) – Curso em Pós Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

HALIBI, M.H.; CROON, M.H.J.M.; SCHAAF, J.; COBDEN, P.D.; SCHOUTEN, J.C. Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria–zirconia supported rhodium. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, p. 68-79, 2010.

HOFFER, T.; GUCZI, L. Promoter effect of niobia on Pt/A1₂O₃ catalysts Part I. Methanoldeuterium exchange on samples containing 5% Nb₂O₅. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 70, p. 85-98, 1991. HOLM, V.C.F.; CLARK, A. Reduction Studies on Supported Metal Oxide Catalysts. Journal of Catalysis, v. 11, p. 305-316, 1968.

HOMSI, D.; AOUAD, S.; GENNEQUIN, C.; ABOUKAIS, A.; ABI-AAD, E. A highly reactive and stable $Ru/Co_{6-x}Mg_xAl_2$ catalyst for hydrogen production via methane steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 10101-10107, 2014.

HOTZA, D.; COSTA, J.C.D. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 4915-4935, 2008.

HU, Z.; NAKAMURA, H.; KUNIMORI, K.; YOKOYAMA, Y.; ASANO, H.; SOMA,M.; UCHIJIMA, T. Structural Transformation in Nb₂O₅-promoted Rh catalysts during calcination and reduction treatments. **Journal of catalysis**, v. 119, p. 33-46, 1989.

JAISWAR, V.K.; KATHERIA, S.; DEO, G.; KUNZRU, D. Effect of Pt doping on activity and stability of Ni/MgAl₂O₄ catalyst for steam reforming of methane at ambient and high pressure condition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 18968-18976, 2017.

JEHNG, J.; TUREK, A.M.; WACHS, I.E. Surface modified niobium oxide catalyst: synthesis, characterization, and catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 83, p. 179-200, 1992.

JEHNG, J.; WACHS, I.E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v.8, p.37-55, 1990.

JEHNG, J.M.; WACHS, I.E. Molecular structures of supported niobium oxide catalysts under ambient conditions. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 67, p. 369-387, 1991.

JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C.; BOUKHA, Z.; RIVAS, B.; GONZÁLEZ-VELASCO, J.R.; GUTIÉRREZ-ORTIZ, J.I.; LÓPEZ-FONSECA, R. Behaviour of nickel-alumina spinel (NiAl₂O₄) catalysts for isooctane steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 5281-5288, 2015.

JONES, G.; JAKOBSEN, J.G.; SHIM, S.S.; KLEIS, J.; ANDERSSON, M.P.; ROSSMEISL, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEG, S.; HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J.K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 259, p. 147–160, 2008.

JUNG, Y.S.; YOON, W.L.; SEO, Y.S., RHEE, Y.W. The effect of precipitants on Ni- Al_2O_3 catalysts prepared by a co-precipitation method for internal reforming in molten carbonate fuel cells. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 103-111, 2012.

KARIMIPOURFARD, D.; KABIRI, S.; RAHIMPOUR, M.R. A novel integrated thermally double coupled configuration for methane steam reforming, methane oxidation and dehydrogenation of propane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 134-146, 2014.

KHO, E.T.; LOVELL, E.; WONG, R.J.; SCOTT, J.; AMAL, R. Manipulating ceria-titania binary oxide features and their impact as nickel catalyst supports for low temperature steam reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 530, p. 111–124, 2017.

KIM, M.; CHUNG, S.; YOO, C.; LEE, M.S.; CHO, I.; LEE, D.; LEE, K. Catalytic reduction of nitrate in water over Pd–Cu/TiO₂ catalyst: Effect of the strong metal-support interaction (SMSI) on the catalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142–143, p. 354 - 361, 2013.

KO, E.I.; HUPP, J.M.; ROGAN, F.H.; WAGNER, N.J. Preparation, reduction and chemisorption behavior of niobia-supported nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v.84, p.85-94, 1983.

LEE, S.M., WON, J.M., KIM, G.J., LEE, S.H., KIM, S.S., HONG, S.C. Improving carbon tolerance of Ni-YSZ catalytic porous membrane by palladium addition for low temperature steam methane reforming. **Applied Surface Science**, v. 419, p. 788–794, 2017.

LEE, S.Y.; LIM, H.; WOO, H.C. Catalytic activity and characterizations of $Ni/K_2Ti_xO_y$ -Al₂O₃ catalyst for steam methane reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 17645-17655, 2014.

LERTWITTAYANON, K.; YOURAVONG, W.; LAU, W.J. Enhanced catalytic performance of Ni/α -Al₂O₃ catalyst modified with CaZrO₃ nanoparticles in steam methane reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 28254-28265, 2017.

LEWANDOWSKA, A.E.; BAÑARES, M.A. In situ TPR/TPO-Raman studies of dispersed and nano-scaled mixed V-Nb oxides on alumina. **Catalysis Today**, v. 118, p. 323-331, 2006.

LI, D.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals. **Applied Catalysis A: General,** v. 408, p. 1-24, 2011.

LI, D.; ZENG, L.; LI, X.; WANG, X.; MA, H.; ASSABUMRUNGRAT, S.; GONG, J. Ceria-promoted Ni/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 532–541, 2015.

LI, G; HU, L.; HILL, J.M. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. **Applied Catalysis A:** General, v. 301, p. 16-24, 2006.

LI, Y.; YAN, S.; YUE, B.; YANG, W.; XIE, Z.; CHEN, Q.; HE, H. Selective catalytic hydration of ethylene oxide over niobium oxide supported on α -alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, p. 305–310, 2004.

LIMA, S.H.; FORRESTER, A.M.S.; PALACIO, L.A.; FARO JR., A.C. Niobia-alumina as methanol dehydration component in mixed catalyst systems for dimethyl ether production from syngas. **Applied Catalysis A: General**, v. 488, p. 19-27, 2014.

LOPES, I. S. **Estudo de catalisadores Pt-In/Nb₂O₅ na conversão de hidrocarbonetos**. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2003.

LUCRÉDIO, A.F.; FILHO, G.T.; ASSAF, E.M. Co/Mg/Al hydrotalcite-type precursor, promoted with La and Ce, studied by XPS and applied to methane steam reforming reactions. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 5851-5856, 2009.

MA, Z.; WU, X.; SI, Z.; WENG, D.; MA, J.; XU, T. Impacts of niobia loading on active sites and surface acidity in NbO_x/CeO_2 –ZrO₂ NH_3 –SCR catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, v. 179, p. 380–394, 2015.

MACÊDO NETO, O.R. **Catalisadores de níquel derivados de compostos tipo hidrotalcita contendo cério para a reforma do metano.** 91 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

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

MARIN-ASTORGA, N.; MARTÍNEZ, J.J.; SUAREZ, D.N.; CUBILLOS, J.; ROJAS, H.; ORTIZ, C.A. Nb₂O₅ as Heterogeneous Catalysts for the Selective Oxidation of Geraniol. **Current Organic Chemistry**, v. 16, p. 2797-2801, 2012.

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

MASSA, M.; ANDERSSON, A.; FINOCCHIO, E; BUSCA, G. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al_2O_3 -, SiO_2 -, and TiO_2 -supported Nb- and W-oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 307, p.170–184, 2013.

MATSUMURA, Y.; NAKAMORI, T. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 258, p. 107-114, 2004.

MENDES, F.M.T.; PEREZ, C.A.C.; NORONHA, F.B.; SCHMAL, M. TPSR of CO hydrogenation on Co/Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 101, p. 45-50, 2005.

MENDES, F.M.T., PEREZ, C.A.; SOARES, R.R.; NORONHA, F.B.; SCHMAL, M. Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb_2O_5/Al_2O_3 catalysts. **Catalysis Today**, v. 78, p. 449-458, 2003.

MESHKSAR, M.; DANESHMAND-JAHROMI, S.; RAHIMPOUR, M.R. Synthesis and characterization of cerium promoted Ni/SBA-16 oxygen carrier in cyclic chemical looping steam methane reforming. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 76, p. 73–82, 2017.

MONTEIRO, A. P. M. **Influência do método de preparação nas propriedades do óxido de ferro suportado.** 71 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

MORTOLA, V. B. Efeito da temperatura de calcinação em catalisadores de platina a base de óxidos de cério e zircônio mássicos e suportados em alumina nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

MOURA, J.S.; SOUZA, M.O.G.; RANGEL, M.C. Effect of magnesium on the properties of nickel and lanthanum-based catalysts in steam reforming. **Fuel**, v. 87, p. 3627-3630, 2008.

NAWFAL, M.; GENNEQUIN, C.; LABAKI, M.; NSOULI, B.; ABOUKAÏS, A.; ABI-AAD, E. Hydrogen production by methane steam reforming over Ru supported on Ni-Mg-Al mixed oxides prepared via hydrotalcite route. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 1269-1277, 2015.

NEVES, C.F.C.; SCHVARTZMAN, M.M.A.M. Separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA. **Química Nova**, v. 28, p. 622-628, 2005.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: Preparation, characterization and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 3603-3624, 1999.

OSAWA, T.; NAKAI, Y.; MOURI, A.; LEE, I.S. Studies of the preparation method of ceria-promoted nickel catalyst for carbon dioxide reforming of methane. Applied Catalysis A: General, v. 474, p. 100–106, 2014.

PALMA, S.; BOBADILLHA, L.F.; CORRALES, A.; IVANOVA, S.; ROMERO-SARRIA, F.; CENTENO, M.A. Effect of gold on a NiLaO₃ perovskite catalyst for methane steam reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 846-854, 2014.

PARIZOTTO, N.V.; ROCHA, K.O.; DAMYANOVA, S.; PASSOS, F.B.; ZANCHET, D.; MARQUES, C.M.P.; BUENO, J.M.C. Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: Effect of Ag on the control of coke formation. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, p. 12-22, 2007.

PENSAMENTO VERDE. **O que são calotas polares e as consequências de seu derretimento**, 23 maio 2014. Disponível em: http://www.pensamentoverde.com.br/meio-ambiente/o-que-sao-calotas-polares-e-consequencias-de-seu-derretimento/. Acesso em: 07 nov. 2015.

PETROBRAS. **Oferta de Gás Natural.** Disponível em: <<u>http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/oferta-de-gas-natural/</u>>. Acesso em: 2015.

PETROBRAS. **Relatório de Sustentabilidade 2016**. Disponível em: < http://www.petrobras.com.br/pt/sociedade-e-meio-ambiente/relatorio-de-sustentabilidade>. Acesso em: 12 mar. 2018.

PORTELA, L.S. **Estudo de catalisadores de níquel na produção de hidrogênio a partir do gás natural e GLP**. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PRIETO, P.J.S. Nanopartículas de Pt suportadas em Al_2O_3 e $CeO_2 - Al_2O_3$: Síntese, caracterização e propriedades catalíticas para reforma do metano. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

PROFETI, L.P.R.; TICIANELLI, E.A.; ASSAF, E.M. Co/Al_2O_3 catalysts promoted with noble metals for production of hydrogen by methane steam reforming. **Fuel**, v. 87, p. 2076-2081, 2008.

QUITETE, C.P.B. **Catalisadores de níquel suportados em hexa-aluminatos para a reforma a vapor do alcatrão**. 226 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

QUITETE, C.P.B.; BITTENCOURT, R.C.P.; SOUZA, M.M.V.M. Coking resistance evaluation of tar removal catalysts. **Catalysis Communications**, v. 71, p. 79–83, 2015.

RADFARNIA, H.R.; ILIUTA, M.C. Hydrogen production by sorption-enhanced steam methane reforming process using CaO-Zr/Ni bifunctional sorbent–catalyst. **Chemical Engineering and Processing**, v. 86, p. 96-103, 2014.

RAMÍREZ-CABRERA, E.; LAOSIRIPOJANA, N.; ATKINSON, A.; CHADWICK, D. Methane conversion over Nb-doped ceria. **Catalysis Today**, v. 78, p. 433-438, 2003.

RAMOS, A.L.D.; MARQUES, J.J. ; SANTOS, V.; FREITAS, L.S.; SANTOS, R.G.V.M.; SOUZA, M.M.V.M. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, v. 34, nº 10, p. 1704-1716, 2011.

ROCHA, A.S.; FARO JR., A.C.; OLIVIERO, L.; GESTEL, J.V.; MAUGÉ, F. Alumina-, niobia-, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline. **Journal of Catalysis**, v. 252, p. 321-334, 2007.

ROCHA, A.S.; FORRESTER, A.M.S.; LACHTER, E.R.; SOUSA-AGUIAR, E.F.; FARO JR., A.C. Niobia-modified aluminas prepared by impregnation with niobium peroxo complexes for dimethyl ether production. **Catalysis Today**, v.192, p. 104-111, 2012.

RODRIGUES, R.; ISODA, N.; GONÇALVES, M.; FIGUEIREDO, F.C.A.; MANDELLI, D.; CARVALHO, W.A. Effect of niobia and alumina as support for Pt catalysts in the hydrogenolysis of glycerol. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 457–467, 2012.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; CHRISTIANSEN, L.J.; HANSEN, J.H.B. Activity of steam reforming catalysts: Role and assessment. **Applied Catalysis**, v. 43, p. 287-303, 1988.

SANTANA, C.N. Síntese de Fischer-Tropsch: Processos Industriais e Adsorção de CO em Aglomerados Metálicos. 92 f. Projeto Final, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, A.C.S.F. Efeito do teor de CeO₂ em catalisadores de Pt/CeO₂-Al₂O₃ para as reações de oxidação parcial e reforma do metano. 147 f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

SANTOS, F.M.S.M.; SANTOS, F.A.C.M. O Combustível "Hidrogénio". Revista do ISPV, v. 31, p. 252-270, 2005.

SCHMAL, M.; ARANDA, D.A.G.; SOARES, R.R.; NORONHA, F.B.; FRYDMAN, A. A study of the promoting effect of noble metal addition on niobia and niobia alumina catalysts. **Catalysis Today**, v. 57, p.169-176, 2000.

SEO, J.G.; YOUN, M.H.; LEE, H.I.; KIM, J.J.; YANG, E.; CHUNG, J.S.; KIM, P.; SONG, I.K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous nickel–alumina xerogel catalysts: Effect of nickel content. **Chemical Engineering Journal**, v.141, p. 298-304, 2008.

SEO, J.G.; YOUN, M.H.; SONG, I.K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over nickel catalyst supported on mesoporous alumina prepared by a non-ionic surfactant-templating method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 1809-1817, 2009.

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

SHANMUGAM, V.; ZAPF, R.; NEUBERG, S.; HESSEL, V.; KOLB, G. Effect of ceria and zirconia promotors on Ni/SBA-15 catalysts for coking and sintering resistant steam reforming of propylene glycol in microreactors. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 859–869, 2017.

SHEN, Y.; ZHAO, K.; HE, F.; LI, H. The structure-reactivity relationships of using threedimensionally ordered macroporous $LaFe_{1-x}Ni_xO_3$ perovskites for chemical-looping steam methane reforming. **Journal of the Energy Institute**, https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.01.012.

SHENGHUA, H.; MINGWEI, X.; HUI, C.; YINLU, S.; JIANYI, S. Preparation of Highly Loaded and Active Ni/Al₂O₃ Catalysts for the Hydrogenation of Aromatic Rings. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, p. 917-925, 2011.

SILVA, J.B. **Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo.** 173 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.

SILVA, L.C. **Otimização da produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano em reator com membrana laboratorial.** 152 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

SIMSEK, E.; AVCI, A. K.; ÖNSAN, Z. I. Investigation of catalyst performance and microstructured reactor configuration for syngas production by methane steam reforming. **Catalysis Today**, v. 178, p. 157-163, 2011.

SORIA, M.A.; MATEOS-PEDRERO, C.; MARÍN, P.; ORDÓÑEZ, S.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Kinetic analysis of the Ru/SiO₂-catalyzed low temperature methane steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 413-414, p. 366-374, 2012. SOUZA, B.F. Scale-up das unidades de geração de gás de síntese para tecnologias gas to liquid – GTL. 82 f. Projeto Final, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

SOUZA, C.D.D. **Catalisadores bimetálicos para síntese de Fischer-Tropsch.** 123 f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SOUZA, M.M.V.M. Tecnologia do Hidrogênio. Editora Synergia, Rio de Janeiro, 2009.

SOUZA, M.M.V.M.; CLAVÉ, L.; DUBOIS, V.; PEREZ, C.A.C.; SCHMAL, M. Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, p. 133-139, 2004.

SOUZA, V.P. Reforma a vapor do metano sobre catalisadores de $Pt-Ni/\alpha-Al_2O_3$: Efeito das condições de síntese e do teor da Pt nas propriedades de oxi-redução, estruturas e catalíticas. 176 f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

STEFFENS, C.M.; DA ROS, S.; COUTINHO, E.B.; SCHWAAB, M. Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades texturais de óxido de nióbio. Anais da 27° Jornada Acadêmica Integrada da Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2012.

STOŠIC, D.; BENNICI, S.; RAKIĆ, V.; AUROUX, A. CeO₂–Nb₂O₅ mixed oxide catalysts: Preparation, characterization and catalytic activity in fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, v. 192, p.160-168, 2012.

TANABE, K. Application of niobium oxides as catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, p. 1-11, 1990.

TANABE, K. Catalytic application of niobium compounds. **Catalysis Today**, v. 78, p. 65–77, 2003.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 133, p. 191-218, 1995.

TRIGUEIRO, F.E.; FERREIRA, C.M.; VOLTA, J.-C.; GONZALEZ, W.A.; DE OLIVEIRA, P.G.P. Effect of niobium to Co/γ -Al₂O₃ catalysts on methane combustion. **Catalysis Today**, v. 118, p. 425-432, 2006.

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

VASCONCELOS, N. **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2006.

VAZZOLER, A. **Oxidação parcial do propano para geração de hidrogênio em catalisadores Ni/CeO₂/Al₂O₃.** 148 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

VÉDRINE, J.C.; COUDURIER, G.; OUQOUR, A.; OLIVEIRA, P.G.P.; VOLTA, J.C. Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. **Catalysis Today**, v. 28, p. 3- 15, 1996.

VERGARA, R. E se as calotas polares derretessem?, out. 2017. Disponível em: <<u>https://super.abril.com.br/tecnologia/as-calotas-polares-derretessem/</u>>. Acesso em 16 mar. 2018.

WANG, Z.; SHAO, X.; HU, X.; PARKINSON, G.; XIE, K.; DONG, D.; LI, C.Z. Hierarchically structured NiO/CeO₂ nanocatalysts templated by eggshell membranes for methane steam reforming. **Catalysis Today**, v. 228, p. 199-205, 2014.

WATANABE, R.; KAWASAKI, W.; MA, X.; FUKUHARA, C. High Tolerance to Coke Deposition in Methane Steam Reforming for Yttria-stabilized Zirconia Catalyst-supported Nickel by Electroless Plating. **Chemistry Letters**, v.44, p. 82–84, 2015.

WATTANATHANA, W.; NOOTSUWAN, N.; VERANITISAGUL, C.; KOONSAENG, N.; LAOSIRIPOJANA, N.; LAOBUTHEE, A. Simple cerium-triethanolamine complex: Synthesis, characterization, thermal decomposition and its application to prepare ceria support for platinum catalysts used in methane steam reforming. Journal of Molecular Structure, v. 1089, p. 9-15, 2015.

WOLFBEISSER, A.; SOPHIPHUN, O.; BERNARDI, J.; WITTAYAKUN, J.; FÖTTINGER, K.; RUPPRECHTER, G. Methane dry reforming over ceria-zircnia supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, v. 277, p. 234–245, 2016.

XIE, T.; ZHAO, X.; ZHANG, J.; SHI, L.; ZHANG, D. Ni nanoparticles immobilized Cemodified mesoporous silica via a novel sublimation deposition strategy for catalytic reforming of methane with carbon dioxide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 9685- 9695, 2015.

YAN, L.; LIU, Y.; ZHA, K.; LI, H.; SHI, L.; ZHANG, D. Deep insight into the structureactivity relationship of Nb modified SnO₂-CeO₂ catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO by NH₃. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, p. 502–514, 2017. ZEPPIERI, M.; VILLA, P.L.; VERDONE, N.; SCARSELLA, M.; FILIPPIS, P. Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel- and rhodium-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 387, p. 147-154, 2010.

ZHAO, X.; LU, M.; LI, H.; FANG, J.; SHI, L.; ZHANG, D. In situ preparation of Ni nanoparticles in cerium-modified silica aerogels for coking- and sintering-resistant dry reforming of methane. **New Journal of Chemistry**, v. 41, p. 4869-4878, 2017.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, p. 47-64, 2003.

CÁLCULO DO GRAU DE REDUÇÃO DAS AMOSTRAS

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni^{\circ} + H_2O$$

Consumo Teórico de H₂

$$= \frac{1 \text{ mol } H_2 \times \frac{10^6 \mu \text{ mol}}{\text{ mol}}}{1 \text{ mol } \text{NiO} \times \frac{74,7 \text{ g. NiO}}{1 \text{ mol } \text{NiO}} \times \frac{1 \text{ g. catalisador}}{x \text{ g. NiO}} / x \text{ g. NiO}$$

Consumo Teórico de $H_2 = \frac{13386,89 \times x \mu \text{mol}H_2}{\text{g. catalisador}}$

Cada catalisador possui seu valor de x, que é a quantidade de NiO fornecida pela análise de FRX. Tais valores estão na parte de Resultados e Discussão.

Consumo Experimental:

 $Volume \ de \ H_2 \ (mL) = \frac{\text{área dos picos} \times vazão \ de \ \frac{H_2}{Ar} \times teor \ de \ H_2 \ no \ gás \ redutor}{altura \ do \ delta}$

Número de moles de
$$H_2(mol) = \frac{P \times V_{H_2}}{R \times T} = \frac{1 \times V_{H_2}}{82,05 \times 273}$$

Número de moles
$$deH_2\left(\frac{\mu mol H_2}{g. catalisador}\right) = \frac{n_{H_2} \times 10^6 \,\mu mol/mol}{massa \, do \, catalisador}$$

Grau de Redução (%) =
$$\frac{Consumo Experimental}{Consumo teórico} \times 100$$

APÊNDICE B

<u>CÁLCULO DO TOF (TURNOVER FREQUENCY)</u>

 $TOF = \frac{moles \ de \ CH_4 \ convertidos / tempo}{número \ de \ átomos \ de \ Ni \ superficias}$

Numerador: $\frac{\text{Moles de CH4 convertidos}}{\text{tempo}} = \text{vazão x conversão}$

Na entrada do reator, entra uma vazão de 100 mL/min de uma corrente composta de 10% CH₄/He. Logo, a vazão de metano que entra no reator é 10 mL/min.

Pela lei dos gases ideais, é possível transformar o volume de CH_4 em número de moles. A vazão volumétrica de 10 mL/min e torna 0,0004 moles/min. Transformando a unidade de tempo para o sistema internacional, tem-se 0,024 moles/hora.

A equação de conversão é mostrada na seção Metodologia como equação 4.

Logo, o numerador fica:

$$\frac{\text{Moles de CH}_4 \text{ convertidos}}{\text{tempo}} = 0,024 \frac{\text{moles}}{h} \times \frac{[CH_4]\text{inicial} - [CH_4]\text{final}}{[CH_4]\text{inicial}}$$

Denominador:

número de átomo de Ni na superfície = $\frac{massa_{catalisador} \times teor Ni \times dispersão}{Massa Molecular Ni}$

Por fim, a equação de TOF fica:

$$TOF = \frac{moles \ de \ CH_4 \ convertidos / tempo}{número \ de \ átomos \ de \ Ni \ superficias} = \frac{0,024 \times \frac{[CH_4]inicial - [CH_4]final}{[CH_4]inicial}}{\frac{[CH_4]inicial}{Massa \ Molecular \ Ni}}$$