

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados nas reações de  
reforma do CH<sub>4</sub>: influência de promotores nas  
propriedades superficiais e catalíticas”**

**Natália Valenga Parizotto\***

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA  
INORGÂNICA.

**Orientadora: Prof. Dra. Clelia Mara de Paula Marques**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2007**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P234cn

Parizotto, Natália Valenga.

Catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados nas reações de reforma do CH<sub>4</sub> : influência de promotores nas propriedades superficiais e catalíticas / Natália Valenga Parizotto. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

174 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Química inorgânica. 2. Catalisador de níquel. 3. Promotores. 4. Reforma - metano. 5. Adsorção de CO. 6. XANES. I. Título.

CDD: 546 (20<sup>a</sup>)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Doutorado**

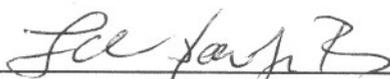
---

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado da candidata **Natália Valenga Parizotto** realizado em 23 de novembro de 2007:*



---

Prof. Dra. Clélia Mara de Paula Marques



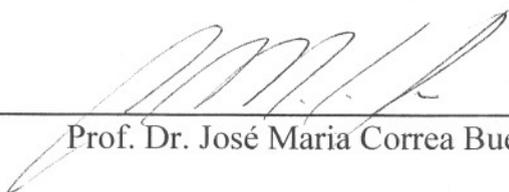
---

Prof. Dr. Fábio Barboza Passos



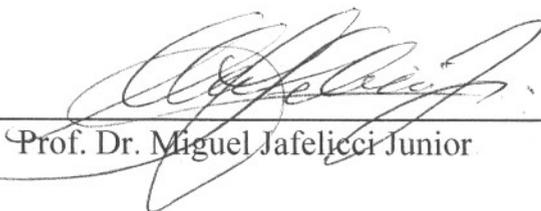
---

Prof. Dra. Regina Célia Galvão Frem



---

Prof. Dr. José Maria Correa Bueno



---

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior

Este trabalho é dedicado à minha família, meus pais Sérgio e Maria Lucia, aos meus irmãos Mateus e João e ao meu marido Joelmir. Pelo amor incondicional, pelo apoio incansável e pela presença constante.

## **Agradecimentos**

À Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques, orientadora, conselheira e amiga sempre presente, obrigada por me receber neste grupo e me fazer sentir parte desta família.

Ao Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno, pelas constantes contribuições, sugestões e principalmente por disponibilizar os laboratórios da Catálise do DEQ-UFSCar para a realização da maior parte deste trabalho.

Ao Dr. Joelmir Augusto Costa Dias, meu marido, pelas contribuições científicas e pelo apoio fundamental, por não me deixar desanimar pela distância e pela saudade e possibilitar um final de doutorado tranquilo e concentrado.

Ao Dr. Benecildo Riguetto e ao doutorando Wellington Cassinelli, companheiros de IV, amigos de convivência diária, pelas horas de ensino e aprendizado, pelo apoio, pelas sugestões e todo o trabalho conjunto.

À pesquisadora Dra. Daniela Zanchet do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, pela contribuição com os resultados de Microscopia Eletrônica de Transição.

Ao Prof. Dr. Fábio Passos da Universidade Federal Fluminense pelos resultados de TPO-MS.

Aos meus colegas de orientação e amigos Alexandre, Adriana, Cássia, Janete, Kléper, Renatinha IC, Renata Uema, Paulo, Romilda e Vanessa, foi muito bom participar deste grupo com vocês!

Aos meus queridos amigos Ana Cláudia, André, Sania, Ramirez, Álvaro, Uga!, Augusto, Lílian, Patrícia, Leandro, Carlos, Bia, Karina, Eduardo, Josy, Francisco e Rômulo, amizades que fizeram a diferença nestes 6 anos.

Aos demais colegas do LabCat por fazerem cada dia ser mais fácil, mais alegre e mais produtivo.

Às minhas queridas amigas Karen e Sania, colegas de república e minha família de São Carlos, agradeço a vocês duas por fazerem do nosso “apê” um lar.

Aos técnicos Ademir e Oscar pela paciência em resolver cada um dos problemas que lhes proporcionei!

A todos os funcionários do DQ e do DEQ da UFSCar que contribuíram direta ou indiretamente com o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

## Índice de Tabelas

TABELA 2.1 – Algumas propriedades químicas e físicas do Níquel [4].....	5
TABELA 2.2 – Algumas propriedades físicas do Níquel [3].....	5
TABELA 2.3 – Algumas propriedades termodinâmicas do Ni [3].....	5
TABELA 2.4 – Energia de ligação dos elétrons para o elemento Ni nos diferentes orbitais atômicos [5].....	6
TABELA 2.5 – Principais propriedades químicas e físicas do CH <sub>4</sub> [6].....	8
TABELA 2.6 – Sistemas bimetálicos compostos de Ni na forma de adsorbato ou substrato com metais diversos [57].....	37
TABELA 2.7 – Algumas propriedades gerais de Ag, Pt e La [4].....	42
TABELA 4.1. Composição nominal dos catalisadores preparados e denominação utilizada neste trabalho.....	53
TABELA 5.1 – Área específica ( $S_{BET}$ ), volume de poro ( $V_p$ ) e dispersão do Ni para as amostras xAg-yNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	66
TABELA 5.2 – Razão de intensidade das bandas AF e BF (AF/BF) para as amostras 15NiAl, 0,3Ag15NiAl e 0,6Ag15NiAl, após a adsorção de CO e após a purga em N <sub>2</sub> .....	82
TABELA 5.3 – Parâmetros de XPS para os catalisadores xAg <sub>y</sub> NiAl calcinados e reduzidos.....	86
TABELA 5.4 – Valores de TOF <sub>CH<sub>4</sub></sub> a 510°	TABELA 7.2 – Razão da intensidade relativa das bandas (AF/BF) para os espectros das amostras apresentados na FIGURA 5.4.C e massa de carbono depositado durante os testes de estabilidade. 87
TABELA 6.1 – Tamanho médio de partículas de NiO e Ni <sup>0</sup> dos catalisadores, estimado pela equação de Scherrer.....	101
TABELA 6.2 – Razão da intensidade relativa das bandas (AF/BF) para os espectros das amostras apresentados na FIGURA 6.4.....	104
TABELA 6.3 – Taxa de reação e energia de ativação aparente ( $E_a^{ap}$ ) das amostras para a reforma a vapor do CH <sub>4</sub> com razão V/C = 2.....	107
TABELA 6.4 – Conversão do metano em ensaios de reforma a vapor do CH <sub>4</sub> em função da temperatura (razão V/C=0,5).....	108
TABELA 7.1 – Tamanho médio de partículas de NiO e Ni <sup>0</sup> da série de catalisadores xPt15Ni <sub>y</sub> LaAl, estimado pela equação de Scherrer e dispersão metálica obtida por TPD-H <sub>2</sub> .....	128

TABELA 7.2 – Razão da intensidade relativa das bandas (AF/BF) para os espectros das amostras apresentados na FIGURA 7.4.....131

## Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – Esquema proposto por WEI e IGLESIA para o mecanismo de reforma a vapor e reforma seca do CH <sub>4</sub> [8].	10
FIGURA 2.2 – Região de deposição de carbono em diagrama C-H-O nas condições de reação empregadas por AYABE e colaboradores (adaptado de [34]).	19
FIGURA 2.3 – Dependência da conversão com a temperatura para a reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> sobre catalisador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em processo de aquecimento e resfriamento. Condições de reação: CH <sub>4</sub> , 16.7%; O <sub>2</sub> , 1.7%; H <sub>2</sub> O, 41.6%; N <sub>2</sub> (balanço); S/C = 2.5; SV = 7200 h <sup>-1</sup> ; (---) conversão de equilíbrio (adaptado de [34]).	21
FIGURA 2.4 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de: carbono pirolítico sobre suporte MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (A), carbono encapsulante (B) e carbono do tipo whisker (C) sobre catalisador de reforma Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . [41]	25
FIGURA 2.5 – Ilustração esquemática do processo pelo qual os <i>whiskers</i> de carbono se formam cataliticamente, em uma partícula de níquel durante a reforma a vapor [41].	26
FIGURA 2.6 – Energias para as espécies sobre Ni(211) e Ni(111). Todas as energias são relativas a CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> O na fase gasosa e calculados usando os resultados para cada uma das espécies [44].	27
FIGURA 2.7. No modelo apresentado por BENGAARD e colaboradores [44] a ilha de grafeno é semi-hexagonal e está ligada à borda de sítios do tipo degrau.	28
FIGURA 2.8 – Modelo de representação da dehidroxilação na região de contato de duas partículas adjacentes [51].	32
FIGURA 2.9 – Modelo de interação superficial entre óxido de lantânio e a alumina com formação de interface ordenada (adaptação de [51]).	33
FIGURA 2.10 – Quatro diferentes comportamentos de sistemas bimetálicos divididos quanto às energias calculadas de mistura ( $e_{mist}$ ) e segregação ( $e_{segr}$ ) (adaptado de [62]).	36
FIGURA 2.11 – Imagens STM de uma superfície Ni(111) com 2%(A) e 7% (B) de uma monocamada de Au. Os átomos de Au aparecem em preto na figura [64].	38
Figura 2.12 – Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do CO.	45
FIGURA 2.13 – Formação da ligação CO-metal [81].	46

FIGURA 4.1 – Representação simplificada da unidade utilizada para a realização dos ensaios catalíticos. ....	54
FIGURA 4.2 – Célula DRIFT HTHV – Spectra Tech utilizada nos ensaios de Adsorção de CO. ....	59
FIGURA 4.3 – Esquema representativo da linha de gases utilizada para os experimentos de FTIR do CO adsorvido. ....	60
FIGURA 5.1 – Difratogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b) e 0,6Ag15NiAl (c) calcinadas. ....	67
FIGURA 5.2 – Difratogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b) e 0,6Ag15NiAl (c) reduzidas e passivadas. ....	68
FIGURA 5.3 – Perfis de redução à temperatura programada das amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b) e 0,6Ag15NiAl (c). ....	68
FIGURA 5.4 – Perfil de redução de uma amostra 15NiAl não calcinada. ....	69
FIGURA 5.5 – Espectros XANES coletados à temperatura ambiente no modo de transmissão, para a borda K-Ni do padrão de NiO (a), das amostras calcinadas 5NiAl (b) e 0,6Ag5NiAl (c) e do padrão de Ni <sup>0</sup> (d). ....	70
FIGURA 5.6 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento sob fluxo de H <sub>2</sub> para a amostra 5NiAl. ....	71
FIGURA 5.7 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento sob fluxo de H <sub>2</sub> para a amostra 0,6Ag5NiAl. ....	71
FIGURA 5.8 – Perfis de redução à temperatura programada das amostras 5NiAl (a) e 0,6Ag5NiAl (b). ....	72
FIGURA 5.9 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni do padrão de NiO (a), das amostras reduzidas 5NiAl (b) e 0,6Ag5NiAl (c), e do padrão de Ni <sup>0</sup> (d). ....	73
FIGURA 5.10 - Espectros FTIR do CO adsorvido sobre o catalisador 15NiAl com pulsos de P <sub>CO</sub> = 9 torr (espectros a e b) P <sub>CO</sub> = 22 torr (espectros c e d). ....	74
FIGURA 5.11 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N <sub>2</sub> para o catalisador 15NiAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e) e 250°C (f). ....	75
FIGURA 5.12 – Espécie de CO bidentado associado ao CO linear [102]. ....	78
FIGURA 5.14 - Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho do CO adsorvido sobre as amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b), 0,6Ag15NiAl (c) e 10AgAl (d), após purga de 10 min sob fluxo de N <sub>2</sub> , à temperatura ambiente. ....	81

FIGURA 5.15 – Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N <sub>2</sub> para o catalisador 0,3Ag15NiAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e) e 250°C (f).....	83
FIGURA 5.16 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N <sub>2</sub> para o catalisador 0,6Ag15NiAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e) e 250°C (f).....	84
FIGURA 5.17 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N <sub>2</sub> para o catalisador 10AgAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c) e 150°C (d). ....	84
FIGURA 5.19 – Energias de ativação aparente $E_a^{ap}$ e pré-fatores $A$ medidos experimentalmente para a reforma a vapor do CH <sub>4</sub> para os catalisadores: 15NiAl (■); 0,1Ag15NiAl (●); 0,3Ag15NiAl (▲) e 0,6Ag15NiAl (▼).....	88
FIGURA 5.20 – Conversão do CH <sub>4</sub> versus tempo de reação durante ensaios de estabilidade a 600°C e razão V/C igual a 0,5 para os catalisadores 15NiAl (■); 0,3Ag15NiAl (▲) e 0,6Ag15NiAl (▼). ....	88
FIGURA 5.22 – Imagens de MET das amostras 15NiAl (a) e 0,3Ag15NiAl (b) usadas nos testes de estabilidade da FIGURA 5.20 (reforma a vapor do CH <sub>4</sub> , a 600°C por 6h, razão V/C=0,5). ....	90
FIGURA 5.23 – Imagem de MET de alta resolução da amostra 0,3Ag15NiAl usada no teste de estabilidade da FIGURA 5.20. ....	91
FIGURA 6.1 – Difratomogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,3Ag15NiAl (c) e 0,3Ag15Ni12LaAl (d) na forma de óxido (calcinação a 450°C por 2h sob fluxo de ar).....	100
FIGURA 6.2 – Difratomogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,3Ag15NiAl (c) e 0,3Ag15Ni12LaAl (d) reduzidas e passivadas. ....	101
FIGURA 6.3 – Perfis de TPR das amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b), 15Ni12LaAl (c) e 0,3Ag15Ni12LaAl (d). ....	102
FIGURA 6.4 - Espectros FTIR do CO adsorvido sobre as amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,3Ag15NiAl (c) e 0,3Ag15Ni12LaAl (d). ....	104
FIGURA 6.5 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N <sub>2</sub> para o catalisador 15Ni12LaAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e) e 250°C (f).....	106

FIGURA 6.6 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N <sub>2</sub> para o catalisador 0,3Ag15Ni12LaAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e) e 250°C (f).....	107
FIGURA 6.7 – Conversão de CH <sub>4</sub> versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> a 800°C, H <sub>2</sub> O:O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,3Ag15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,3Ag15Ni12LaAl (▽), e a conversão do CH <sub>4</sub> no equilíbrio termodinâmico (☆).....	110
FIGURA 6.8 – Fração molar do H <sub>2</sub> na saída do reator versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> a 800°C, H <sub>2</sub> O:O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,3Ag15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,3Ag15Ni12LaAl (▽). 110	110
FIGURA 6.9 – Fração molar do CO na saída do reator versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> a 800°C, H <sub>2</sub> O:O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para as amostras (■) 15NiAl, (○) 0,3Ag15NiAl, (▲) 15Ni12LaAl e (▽) 0,3Ag15Ni12LaAl. 111	111
FIGURA 6.11 – Difração de raios X das amostras (a) 15NiAl, (b) 0,3Ag15NiAl, (c) 15Ni12LaAl e (d) 0,3Ag15Ni12LaAl, após 24h na reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> a 800°C, H <sub>2</sub> O:O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0,65:0,5:1). .....	112
FIGURA 6.12 – Conversão de CH <sub>4</sub> versus tempo de reação durante a oxidação parcial do CH <sub>4</sub> a 800°C, H <sub>2</sub> O:O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,3Ag15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,3Ag15Ni12LaAl (▽), e a conversão do CH <sub>4</sub> no equilíbrio termodinâmico (☆).....	114
FIGURA 6.13 – Razão H <sub>2</sub> /CO na saída do reator versus tempo de reação durante a oxidação parcial do CH <sub>4</sub> a 800°C, para as amostras (■) 15NiAl, (○) 0,3Ag15NiAl, (▲) 15Ni12LaAl e (▽) 0,3Ag15Ni12LaAl. ....	115
FIGURA 6.18 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo da mistura CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> (1:0,5) para a amostra 15NiAl.....	119
FIGURA 6.19 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo da mistura CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> (1:0,5) para a amostra 15Ni12LaAl.....	119
FIGURA 7.1 – Difrátogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,05Pt15NiAl (c) e 0,05Pt15Ni12LaAl (d) na forma de óxidos.....	127
FIGURA 7.2 – Difrátogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,05Pt15NiAl (c) e 0,05Pt15Ni12LaAl (d) reduzidas.....	128

FIGURA 7.3 – Perfis de TPR das amostras 15NiAl (a), 0,05Pt15NiAl (b), 15Ni12LaAl (c) e 0,5Pt15Ni12LaAl (d). .....	129
FIGURA 7.4 – Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho do CO adsorvido sobre as amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,05Pt15NiAl (c) e 0,05Pt15Ni12LaAl (d). .....	130
FIGURA 7.5 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N <sub>2</sub> para o catalisador 0,05Pt15NiAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e), e 250°C (f). .....	132
FIGURA 7.6 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N <sub>2</sub> para o catalisador 0,05Pt15Ni12LaAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e), e 250°C (f). .....	133
FIGURA 7.7 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo de H <sub>2</sub> para a amostra 0,05Pt15NiAl....	134
FIGURA 7.8 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo de H <sub>2</sub> para a amostra 15Ni12LaAl. ....	135
FIGURA 7.9 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo de H <sub>2</sub> para a amostra 0,05Pt15Ni12LaAl. ....	135
FIGURA 7.10 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> para a amostra 15NiAl. ....	137
FIGURA 7.11 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> para a amostra 0,05Pt15NiAl. ....	137
FIGURA 7.12 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo de CO para a amostra 15NiAl. ....	139
FIGURA 7.13 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo de CO para a amostra 0,05Pt15NiAl. .	139
FIGURA 7.14 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo da mistura CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> (1:0,5) para a amostra 0,05Pt15NiAl. ....	141
FIGURA 7.15 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento <i>in situ</i> sob fluxo da mistura CH <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> (1:0,5) para a amostra 0,05Pt15Ni12LaAl. ....	141

FIGURA 7.16 – Conversão de CH <sub>4</sub> versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> a 800°C, H <sub>2</sub> O:O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,05Pt15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,05Pt15Ni12LaAl (▽), e a conversão do CH <sub>4</sub> no equilíbrio termodinâmico (☆).....	143
FIGURA 7.17 – Fração molar do H <sub>2</sub> na saída do reator versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> a 800°C, H <sub>2</sub> O:O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,05Pt15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,05Pt15Ni12LaAl (▽). .....	144
FIGURA 7.18 – Fração molar do CO na saída do reator versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> a 800°C, H <sub>2</sub> O:O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,05Pt15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,05Pt15Ni12LaAl (▽). .....	145
FIGURA 7.19 – Conversão de CH <sub>4</sub> versus tempo de reação durante a oxidação parcial do CH <sub>4</sub> a 800°C, O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0,5:1) para as amostras 15NiAl (■), 0,05Pt15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,05Pt15Ni12LaAl (▽), utilizando 40mg de catalisador, e a conversão do CH <sub>4</sub> no equilíbrio termodinâmico (☆).....	146
FIGURA 7.20 – Conversão de CH <sub>4</sub> versus tempo de reação durante a oxidação parcial do CH <sub>4</sub> a 800°C, O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,05Pt15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,05Pt15Ni12LaAl (▽), utilizando 20mg de catalisador, e a conversão do CH <sub>4</sub> no equilíbrio termodinâmico (☆).....	147
FIGURA 7.21 – Razão H <sub>2</sub> /CO versus tempo de reação durante a oxidação parcial do CH <sub>4</sub> a 800°C, O <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub> (0,5:1), para as amostras (■) 15NiAl, (○) 0,05Pt15NiAl, (▲) 15Ni12LaAl e (▽) 0,05Pt15Ni12LaAl, utilizando 20 mg de catalisador. ....	147
FIGURA A.1 – Padrão de difração de raios X do NiO. ....	161
FIGURA A.2 – Padrão de difração de raios X do Ni <sup>0</sup> .....	161
FIGURA A.3 – Padrão de difração de raios X do NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	162
FIGURA A.4 – Padrão de difração de raios X da γ-alumina. ....	162
FIGURA A.5 – Padrão de difração de raios X do La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	162
FIGURA A.6 - Padrão de difração de raios X do AgO. ....	163
FIGURA A.7 - Padrão de difração de raios X do Ag <sup>0</sup> . ....	163
FIGURA A.8 – Espectro de absorção de raios X na região de XANES na borda K-Ni da amostra padrão de NiO. ....	165
FIGURA A.9 – Espectro de absorção de raios X na região de XANES na borda K-Ni da amostra padrão de Ni <sup>0</sup> .....	166

## Resumo

**CATALISADORES DE Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UTILIZADOS NAS REAÇÕES DE REFORMA DO CH<sub>4</sub>: INFLUÊNCIA DE PROMOTORES NAS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E CATALÍTICAS.** A demanda por fontes de energia alternativas ao petróleo faz do gás natural um substituinte imediato. O metano, principal componente do gás natural, é a fonte mais utilizada para a produção de H<sub>2</sub> e gás de síntese (H<sub>2</sub>+CO) com aplicação na indústria química e na geração de energia em células a combustível. O H<sub>2</sub> e o gás de síntese são gerados principalmente através das reações de reforma do CH<sub>4</sub>. Dentre estas reações está a reforma a vapor, oxidação parcial, reforma seca e reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>. Nestes processos, os catalisadores mais utilizados são a base de Ni, devido ao seu baixo custo se comparado aos catalisadores a base de metal nobre, além de apresentar uma boa atividade catalítica. No entanto, dependendo da atmosfera reacional, os catalisadores de Ni são bastante susceptíveis à oxidação, perda de área específica devido às altas temperaturas de reação (acima de 800°C) e deposição de carbono. Vários óxidos (de terras-raras e alcalino-terrosos) e metais (Pt, Ir, Pd, Rh, Ag, Au) são utilizados como promotores, visando propriedades específicas, como a alta estabilidade térmica e resistência à oxidação e/ou deposição de carbono durante a reação. Os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados pelo método de impregnação por via úmida de uma  $\gamma$ -alumina comercial com uma solução de um sal precursor de Ni, obtendo-se catalisadores 15%Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para modificar as propriedades deste catalisador, o óxido de lantânio foi adicionado à alumina para conferir ao suporte uma menor perda de área a altas temperaturas, um baixo teor de platina foi utilizado para promover a redução do NiO e a prata para minimizar a deposição de carbono. Os catalisadores Ag-15Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à reforma a vapor, mostraram-se resistentes à deposição de carbono e esta maior resistência pode ser atribuída à formação de espécies do tipo Ag-Ni na superfície do catalisador que impedem a formação dos intermediários que levam à nucleação dos filamentos de carbono. No entanto, em condições mais oxidantes, de oxidação parcial e reforma autotérmica, o catalisador AgNiAl desativou-se pela formação do espinélio NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. No entanto, quando o suporte foi modificado com La, a difusão do Ni no suporte para a formação do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi bloqueada e os catalisadores mantiveram-se estáveis. Já as amostras promovidas com Pt mostraram-se bastante estáveis quanto à oxidação da fase ativa indicando

que, mesmo em atmosfera altamente oxidante, a presença da Pt aumenta a taxa de redução do Ni, mantendo-o predominantemente com o estado de oxidação zero. Foi possível observar ainda, que a redução do óxido de níquel em temperaturas mais baixas na presença da Pt, ocorre devido ao efeito de *spillover* do hidrogênio. Além disso, a presença da Pt não provoca modificação estrutural significativa do Ni, como pode ser confirmado eliminando-se o *spillover* do H utilizando-se CO como redutor.

## Abstract

### **Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS APPLIED IN THE REFORMING REACTIONS OF CH<sub>4</sub>: INFLUENCE OF PROMOTORS IN THE SURFACE AND CATALYTIC PROPERTIES.**

The demand for energy sources alternative to petroleum makes the natural gas its immediate substitute. The methane, major component of the natural gas, is the most used source to the production of H<sub>2</sub> and synthesis gas (H<sub>2</sub>+CO) for the application in the chemical industry and in the energy generation by fuel cells. The H<sub>2</sub> and syn-gas are mainly obtained from the reforming reactions of CH<sub>4</sub>. Among these reactions there are the steam reforming, partial oxidation, dry reforming and autothermal reforming of methane. In these processes, the most used catalysts are the Ni-based ones, due to their lower cost when compared to the noble metals catalysts, besides its good catalytic activity. However, depending on the reaction atmosphere, the Ni catalysts are very susceptible to oxidation, surface area loss due to the high reaction temperatures (above 800°C) and carbon deposition. Some oxides (rare-earth and alkaline-earth) and metals (Pt, Ir, Pd, Rh, Ag, Au) are used as promoters in order to obtain specific properties, as high thermal stability and resistance to oxidation and/or carbon deposition during reaction. In this work, the catalysts were prepared by the wetness impregnation method of a commercial alumina with an aqueous solution of a Ni precursor salt, to obtain the 15%Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. To modify the catalyst properties, the La oxide was added to alumina to decrease the surface area loss of the support at high temperatures, a low Pt loading was added to promote NiO reduction and Ag was added to minimize carbon deposition. The Ag-15Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts applied to the steam reforming, showed high resistance to carbon deposition and this can be attributed to the formation of Ag-Ni species at Ni surface that block the formation of intermediaries that lead to filament nucleation. Nevertheless, under more oxidant conditions, of partial oxidation and autothermal reforming, the AgNiAl catalyst, deactivated due to the formation of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. When the support was modified with La, the Ni diffusion through the support to the formation of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was blocked and the catalyst remained stable. The Pt promoted samples showed high resistance to the active phase oxidation indicating that, even at high oxidant atmosphere, the presence of Pt increases the reduction rate of Ni, maintaining the oxidation state Ni<sup>0</sup> predominant. It was also

possible to observe, that the nickel oxide reduction at lower temperatures in the presence of Pt, can be attributed mainly to the hydrogen spillover. Besides, the presence of Pt does not cause any significant modification at Ni surface, as can be confirmed when the spillover effect was eliminated using CO as reductant.

## SUMÁRIO

<b>1) Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2) Estado da Arte .....</b>	<b>3</b>
2.1) Níquel – Ni [3].....	3
2.1.1) Fontes e Aplicações .....	3
2.1.2) Propriedades químicas e físicas.....	4
2.2) Metano – CH <sub>4</sub> [7] .....	7
2.2.1) Fontes .....	7
2.2.2) Propriedades Gerais .....	8
2.3) Reforma a vapor do CH <sub>4</sub> .....	9
2.3.1) Catalisadores a base de Ni utilizados na Reforma a vapor do CH <sub>4</sub> .....	11
2.4) Oxidação parcial do CH <sub>4</sub> .....	15
2.4.1) Catalisadores de níquel para a oxidação parcial do CH <sub>4</sub> .....	17
2.5) Reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	19
2.5.1) Catalisadores para a reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	21
2.6) Desativação dos catalisadores de Ni .....	23
2.6.1) Degradação térmica e sinterização .....	23
2.6.2) Deposição de carbono .....	25
2.7) Adição de promotores aos catalisadores de Ni.....	29
2.7.1) Aumento da estabilidade térmica .....	29
2.7.2) Supressão da formação de carbono .....	35
2.7.3) Catalisador de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> promovido com La e Ag para a reforma de hidrocarbonetos.....	40
2.8) Os promotores para os catalisadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	41
2.8.1) Algumas propriedades de Ag, Pt e La .....	42
Na TABELA 2.7 estão apresentadas algumas propriedades gerais de Ag, Pt e La, utilizados como promotores dos catalisadores de Ni.....	42
2.9) Fundamentos das principais técnicas utilizadas .....	43
2.9.1) FTIR do CO adsorvido .....	43
2.9.2) <i>Espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES [82-83]....</i>	46
<b>3) Objetivo .....</b>	<b>49</b>
<b>4) Materiais e Métodos .....</b>	<b>51</b>
4.1) Reagentes utilizados.....	51

---

4.1.1) Reagentes sólidos.....	51
4.1.2) Gases.....	51
4.2) Preparação dos Catalisadores.....	52
4.2.1) Modificação do suporte .....	52
4.2.2 - Obtenção dos precursores .....	52
4.3 - Ensaio de Atividade e Estabilidade dos Catalisadores .....	54
4.3.1) Medida de energia de Ativação – Reforma a vapor do CH <sub>4</sub> .....	55
4.3.2) Ensaio de estabilidade – Reforma autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	56
4.3.3) Ensaio de estabilidade – Oxidação Parcial do CH <sub>4</sub> .....	57
4.3.4) Ativação do catalisador em atmosfera de Oxidação Parcial do CH <sub>4</sub> .....	57
4.4) Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO).....	58
4.4.1) Célula DRIFT .....	59
4.4.2) Linha de gases da célula DRIFT .....	59
4.5) Espectroscopia de Absorção de Raios X (X-ray absorption near edge structure - XANES) .....	61
4.6) Técnicas adicionais de caracterização dos catalisadores.....	61
4.6.1) Medida de Área Específica e Volume de Poros (B.E.T.).....	61
4.6.2) Redução à Temperatura Programada (TPR) .....	61
4.6.3) Difração de Raios X (DRX) .....	62
4.6.4) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	63
4.6.5) Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	63
4.6.6) Análise termogravimétrica (ATG) das amostras usadas .....	63
4.6.7) Oxidação à temperatura programada (TPO) das amostras usadas .....	64
<b>5) Catalisadores de Ni suportado em alumina para a reforma a vapor do CH<sub>4</sub>: efeito da adição de Ag na minimização da deposição de carbono [85].....</b>	<b>65</b>
5.1) Caracterização dos catalisadores.....	66
5.1.1) FTIR do CO adsorvido sobre o catalisador 15NiAl.....	73
5.1.2) FTIR do CO adsorvido sobre os catalisadores xAg <sub>y</sub> NiAl .....	80
5.2) Ensaio catalítico .....	87
5.3) Discussão de Resultados .....	91
5.3.1) Propriedades superficiais dos catalisadores .....	91
5.3.2) Medidas de energia de ativação aparente .....	93

---

5.3.3) Controle da deposição de carbono.....	95
5.4 – Conclusões parciais .....	97
<b>6) Estudo do mecanismo de oxi-redução de catalisadores Ag-Ni/La- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à reforma a vapor e oxidação parcial do CH<sub>4</sub>..</b>	<b>99</b>
6.1) Caracterização dos Catalisadores .....	100
6.2) Ensaio Catalítico .....	108
6.2.1) Reforma a vapor do CH <sub>4</sub> .....	108
6.2.2) Reforma Autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	109
6.2.3) Oxidação parcial do CH <sub>4</sub> .....	113
6.2.4) Ensaio de temperatura programada em atmosfera de oxidação parcial do CH <sub>4</sub> .....	115
6.3) XANES – variação do estado de oxidação do Ni sob atmosfera de oxidação parcial do metano .....	118
6.4) Discussão dos resultados .....	120
6.5) Conclusões parciais.....	122
<b>7) Influência da adição de pequenas quantidades de Pt no processo de oxi-redução de catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reforma autotérmica e oxidação parcial do CH<sub>4</sub> .....</b>	<b>125</b>
7.1) Caracterização dos catalisadores .....	126
7.2) Espectroscopia de Absorção de Raios X – XANES.....	134
7.2.1) XANES – H <sub>2</sub> .....	134
7.2.2) XANES – CH <sub>4</sub> .....	136
7.2.2) XANES – CO .....	138
7.2.4) XANES – CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> .....	140
7.3) Ensaio Catalítico .....	143
7.3.1) Reforma Autotérmica do CH <sub>4</sub> .....	143
7.3.2) Oxidação Parcial do CH <sub>4</sub> .....	145
7.3.3) Ensaio de ativação dos catalisadores em atmosfera de Oxidação Parcial do CH <sub>4</sub> .....	148
7.4) Discussão de resultados .....	149
7.5) Conclusões parciais.....	155
<b>8) Conclusões Gerais.....</b>	<b>157</b>
<b>9) Sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>159</b>

---

<b>Anexo 1 .....</b>	<b>161</b>
Difratogramas padrão de raios X .....	161
<b>Apêndice 1 .....</b>	<b>165</b>
Espectros na região de XANES dos padrões utilizados .....	165
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>167</b>

## 1) Introdução

A atual demanda por novas fontes de energia alternativas à utilização de combustíveis derivados do petróleo (diesel, gasolina, GLP), torna o gás natural fonte de energia significativa para a matriz energética mundial. As reservas totais de gás natural, no Brasil, correspondem a cerca de 588 bilhões de m<sup>3</sup> com uma produção anual de 17,7 bilhões de metros cúbicos no ano de 2006 [1].

O gás natural tem sido utilizado diretamente, na geração de energia em usinas termelétricas. Como combustível, o gás natural proporciona uma combustão limpa, isenta de agentes poluidores, sendo portanto, ideal para processos que exijam a queima em contato direto com o produto final, como, por exemplo, a indústria cerâmica e a fabricação de vidro e cimento. O gás natural também pode ser utilizado como redutor siderúrgico na fabricação de aço e, de formas variadas, como matéria-prima na indústria petroquímica, principalmente para a produção de metanol, e na indústria de fertilizantes, para a produção de amônia e uréia. Além disso, ele pode ser utilizado como combustível para veículos e ainda para domicílios.

O principal componente do gás natural é o CH<sub>4</sub> que corresponde a cerca de 80 a 90% de sua composição, além de hidrocarbonetos mais pesados como etano e propano. A geração de produtos de maior valor agregado como H<sub>2</sub> e o gás de síntese (H<sub>2</sub> + CO), por meio de reações com o CH<sub>4</sub>, tem sido amplamente aplicada na indústria e extensamente investigada na literatura. A geração de H<sub>2</sub> não só é importante por sua grande demanda na indústria química, mas também por ser considerado uma fonte de energia limpa, sendo aplicado em células a combustível.

Dessa forma, as reações com CH<sub>4</sub> para a geração de H<sub>2</sub> ou gás de síntese (H<sub>2</sub> + CO) apresentam grande importância e a elas têm sido dedicados muitos estudos. Dentre estas reações estão a reforma a vapor do CH<sub>4</sub>, que é a mais utilizada industrialmente; a reforma do CH<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub>, também chamada de reforma seca; a oxidação parcial do CH<sub>4</sub>; e a reação que combina vapor d'água ou CO<sub>2</sub> e oxigênio na alimentação, denominada reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>.

Todas estas reações apresentam uma alta energia de ativação necessitando da presença de um catalisador, além de operarem em altas temperaturas para serem obtidas altas conversões de CH<sub>4</sub>. O catalisador mais utilizado industrialmente, é o catalisador de Ni suportado em uma matriz de  $\alpha$ -

alumina ou aluminato de magnésio. A utilização do Ni (U\$ 30,00/kg), apesar de catalisadores a base de Rh (U\$215.520,00/kg), Pt (U\$ 48.110,00/kg), Pd (U\$ 12.940,00) e Ir (U\$14.000,00/kg) [2] apresentarem atividades mais elevadas, se deve ao seu custo mais baixo, que permite a utilização de teores metálicos elevados, que levam a uma boa atividade. No entanto, em condições reacionais, o catalisador de Ni apresenta alta susceptibilidade à formação de depósitos de carbono em sua superfície que podem levar à perda de atividade e aumento da pressão reacional por entupimento do reator. Industrialmente, essa formação de carbono é contornada com uma alimentação de vapor bastante acima da estequiométrica (cerca de 3 a 4 vezes), o que encarece o processo devido à demanda de energia necessária para levar a água à temperatura de reação. Além disso, as altas temperaturas de reação (700 a 900°C) podem levar a mudanças na estrutura do catalisador e perda da atividade catalítica.

Ainda é preciso acrescentar, que a susceptibilidade do catalisador de Ni à oxidação também pode levar à perda de atividade, o que pode acontecer em atmosferas reacionais com a presença de oxigênio, como a reforma autotérmica e a oxidação parcial.

Torna-se interessante, portanto o desenvolvimento de um catalisador de Ni suportado em uma matriz estável termicamente para que a perda de área específica seja minimizada, além de sua modificação superficial de modo a minimizar a susceptibilidade à deposição de carbono e à oxidação em meio reacional.

## 2) Estado da Arte

Antes de serem abordadas as reações de interesse deste trabalho, torna-se necessária a descrição de algumas características e propriedades de níquel e do metano, pois são os principais objetos deste estudo. Nas seções 2.1 e 2.2, serão descritas a origem, principais fontes, aplicações e propriedades físicas e químicas de Ni e CH<sub>4</sub>.

### 2.1) Níquel – Ni [3]

O nome níquel deriva de “*kupfernickel*”, referência dada a nicolita pelos mineiros alemães quando a identificaram no século XVII, mas antes da era cristã, o metal já era utilizado. Moedas japonesas de 800 anos a.C. e gregas de 300 anos a.C. continham níquel, acredita-se que seja uma liga natural com o cobre. Nos anos 300 a 400 a.C. fabricavam-se armas que possuíam ferro meteorítico, com conteúdo de níquel variando entre 5 e 15%. Em 1751, Axel Frederich Cronstedt descreveu que havia detectado níquel metálico e, em 1755, o químico sueco Torbern Bergman confirmou seu trabalho. O minério teve pouca importância real na economia industrial até 1820, quando Michael Faraday, com a colaboração de seu associado Stodard, foram bem sucedidos fazendo uma liga sintética de ferro-níquel, sendo o início da liga níquel-aço que representa uma grande contribuição para o desenvolvimento industrial mundial. Em 1838, a Alemanha produziu o primeiro níquel metálico refinado, tendo iniciado o refinamento com umas poucas centenas de toneladas de minério importado e, em 1902, foi formada a *International Nickel Co. of Canadá Ltd.*, a principal produtora de níquel do distrito de Sudbury.

#### 2.1.1) Fontes e Aplicações

O níquel é encontrado em diversos minerais, em meteoritos (formando liga metálica com o ferro) e, em princípio, existe níquel no núcleo da Terra. É resistente à corrosão, e só pode ser utilizado como revestimento por

eletrodeposição. O metal e algumas de suas ligas metálicas, como o metal Monel, são utilizados para manejar o flúor e alguns fluoretos porque reage com dificuldade com estas substâncias.

As reservas nacionais medidas de minérios de Ni correspondem a 4.420.401 ton, sendo que a produção brasileira de Ni no ano de 2005 foi de aproximadamente 87.586 ton [3].

Aproximadamente 65% do níquel consumido são empregados na fabricação de aço inoxidável da fase austenítica e outros 12% em superligas de níquel. O restante é repartido na produção de outras ligas metálicas, baterias recarregáveis, reações catalíticas, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição. Dentre estas aplicações, podem ser destacadas a produção de:

- Alnico (liga Al + Ni+ Co) – liga utilizada em imãs;
- O mu-metal (liga Ni + Fe) – usado para proteger campos magnéticos por sua elevada permeabilidade magnética;
- As ligas níquel-cobre (monel) são muito resistentes a corrosão, utilizadas em motores marítimos e na indústria química;
- A liga níquel-titânio (nitinol-55) apresenta o fenômeno memória de forma e é usada em robótica;
- Cadinhos de laboratórios químicos;
- Catalisador da hidrogenação de óleos vegetais (Ni-Raney);
- Catalisadores para reações de reforma de hidrocarbonetos, etc.

### 2.1.2) Propriedades químicas e físicas

O níquel é um metal de transição, de coloração branco-prateada, com configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ , condutor de eletricidade e calor, dúctil e maleável porém não pode ser laminado, polido ou forjado facilmente, apresentando certo caráter ferromagnético. Seu estado de oxidação mais comum é +2, podendo apresentar outros -1, 0, +1, +3, ou +4.

Nas TABELAS 2.1, 2.2 e 2.3, estão apresentadas algumas propriedades físicas, termodinâmicas e eletrônicas do níquel. Na TABELA 2.4, estão apresentadas as energias de ligação dos elétrons nos diferentes orbitais.

TABELA 2.1 – Algumas propriedades físico-químicas do Níquel [3].

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Configuração eletrônica	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Número atômico	28
Massa molar	58,6934
Afinidade eletrônica	112 kJ/mol
Eletronegatividade	1,91
Distância de ligação Ni-Ni	249,2 pm
Raio atômico (empírico)	135 pm
Raio atômico (calculado)	149 pm
Raio covalente	121 pm
Raio de van der Waals	163 pm
Potencial de Redução	-0,23 eV

TABELA 2.2 – Algumas propriedades físicas do Níquel [4]

<b>Propriedade Física</b>	<b>Valor</b>
Densidade do sólido	8908 kg/m <sup>3</sup>
Volume molar	6,59 cm <sup>3</sup>
Velocidade do som	4970 m/s
Resistividade elétrica	7.10 <sup>-8</sup> Ω.m
Temperatura de fusão	1455 °C
Entalpia de fusão	17 kJ/mol
Temperatura de ebulição	2913 °C
Entalpia de vaporização	378 kJ/mol
Condutividade térmica	91 W/m.K

TABELA 2.3 – Algumas propriedades termodinâmicas do Ni [5]

<b>Estado</b>	<b>ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup> (kJ/mol)</b>	<b>ΔG<sub>f</sub><sup>o</sup> (kJ/mol)</b>	<b>S<sup>o</sup> (kJ/mol)</b>
Sólido	0	0	29,9
Líquido	430	385	128,08
Gás (Ni <sub>2</sub> )	628	-	-

TABELA 2.4 – Energia de ligação dos elétrons para o elemento Ni nos diferentes orbitais atômicos [6].

Denominação	Orbital	Energia (eV)
K	1s	8333
L <sub>I</sub>	2s	1008
L <sub>II</sub>	2p <sub>1/2</sub>	870
L <sub>III</sub>	2p <sub>3/2</sub>	852
M <sub>I</sub>	3s	110
M <sub>II</sub>	3p <sub>1/2</sub>	68
M <sub>III</sub>	3p <sub>3/2</sub>	66

## 2.2) Metano – CH<sub>4</sub> [7]

O metano, principal componente do gás natural, é um dos gases primordiais no planeta Terra e apresenta altíssima estabilidade termodinâmica. O gás natural é tipicamente encontrado na terra em depósitos de hidrocarbonetos (petróleo), em hidratos de gás abaixo do fundo do mar ou sob áreas de geleiras, nas emissões de vulcões de lama, neste último caso, por vezes acompanhado de hélio, nitrogênio, betume e salmouras ricas em iodo e bromo. As transformações do metano explicam praticamente todo o ciclo geoquímico do carbono na terra. O metano é considerado o terceiro gás que provoca efeito estufa (depois do dióxido de carbono e vapor d'água). Ele possui um menor tempo de residência na atmosfera, quando comparado com o CO<sub>2</sub>. O terceiro relatório do IPCC em 2001 (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) demonstrou que na média dos últimos 100 anos, cada quilo de CH<sub>4</sub> tem a capacidade de aquecer a Terra 25 vezes maior do que a mesma massa de CO<sub>2</sub> [7]. A concentração de metano na atmosfera está aumentando à razão aproximada de 1% ao ano – duas vezes mais depressa que a do dióxido de carbono. Seu nível atual já é cerca de 1,7 ppm, o que representa mais do que o dobro do nível pré-industrial.

O gás natural é às vezes chamado de gás dos pântanos, por ser um subproduto da deterioração. A denominação gás natural é dada porque ele exsuda das paredes das minas de carvão e pode ser coletado como combustível fóssil. Ele ainda é denominado de biogás, pois pode ser produzido pela digestão anaeróbica de matéria orgânica, como lixo e esgoto.

### 2.2.1) Fontes

Principais fontes de metano são:

- emanção através de vulcões de lama e falhas geológicas;
- decomposição de resíduos orgânicos;
- fontes naturais (pântanos);
- extração de combustível mineral – o metano é extraído de depósitos geológicos como um combustível mineral juntamente com outros combustíveis hidrocarbonetos;
- o processo de digestão em animais herbívoros;

- bactérias encontradas em plantações de arroz;
- aquecimento ou combustão de biomassa anaeróbica.

Cerca de 60% da emissão de metano no mundo é produto da ação humana, vindo principalmente da agricultura. Durante os últimos 200 anos, a concentração deste gás na atmosfera aumentou de 0,8 para 1,7 ppm.

### 2.2.2) Propriedades Gerais

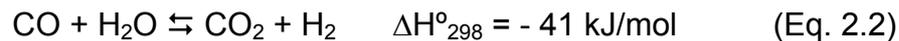
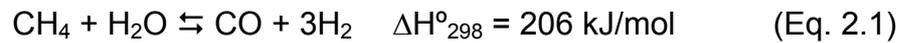
Na TABELA 2.5, estão apresentadas algumas importantes propriedades químicas e físicas do CH<sub>4</sub>.

TABELA 2.5 – Principais propriedades químicas e físicas do CH<sub>4</sub> [7]

Propriedade	Valor
Massa molar	16,04 g/mol
Ponto de fusão	-182,5 °C
Ponto de ebulição	-161,6 °C
$\Delta H_{\text{vap}}$	8,17 kJ/mol
Densidade do gás	0,722 g/dm <sup>3</sup>
$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ gás	-74,87 kJ/mol
$S^{\circ}$ gás	188 J/mol.K
Ponto de fulgor	-188 °C
Energia da ligação C-H	435 kJ/mol
Temperatura de auto-ignição	600 °C

### 2.3) Reforma a vapor do CH<sub>4</sub>

A geração de hidrogênio a partir da reação do metano com vapor d'água é realizada através das seguintes reações:



A reação de reforma a vapor do metano (Eq. 2.1) é altamente endotérmica e é operada em altas temperaturas. Paralelamente à reação de reforma a vapor, ocorre a reação representada pela Eq. 2.2, denominada reação de *shift* (ou de deslocamento gás – água). Além destas reações, na superfície dos catalisadores, normalmente empregados nestes processos, também ocorrem as seguintes reações de formação de coque:



As reações representadas pelas equações Eq. 2.1 e Eq. 2.2 são reversíveis e o estado de equilíbrio químico é facilmente alcançado, devido às altas velocidades de reação. Embora a razão H<sub>2</sub>O/Carbono, ou seja, vapor/carbono (V/C), nas equações estequiométricas das reações Eq. 2.1 e Eq. 2.2 seja V/C = 2, um excesso de vapor é necessário para evitar a formação de coque e a rápida desativação do catalisador. Este excesso de água adicionado ao sistema, evita a deposição de carbono por meio das reações representadas por Eq. 2.4 e Eq. 2.5.

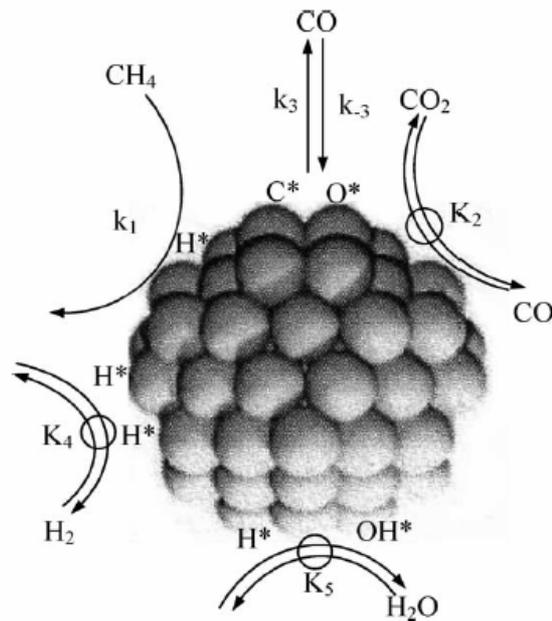


FIGURA 2.1 – Esquema proposto por WEI e IGLESIA para o mecanismo de reforma a vapor e reforma seca do  $CH_4$  [8].

Na FIGURA 2.1, está apresentado um esquema proposto por WEI e IGLESIA [8] que representa as etapas de reação, tanto para a reforma a vapor quanto para a reforma seca do  $CH_4$ , assim como a decomposição do  $CH_4$ , a reação de *shift* e passos requeridos para formar espécies de carbono quimissorvidos, precursores para a formação de filamentos. Segundo o mecanismo proposto pelos autores, o  $CH_4$  se decompõe a carbono quimissorvido ( $C^*$ ) via passos seqüenciais de abstração do hidrogênio elementar, e se torna mais rápido à medida que os átomos de H elementares são abstraídos das moléculas de  $CH_4$  reagentes. O carbono quimissorvido é removido utilizando-se os co-reagentes  $CO_2$  ou  $H_2O$ . Os autores consideram ainda que, quando os átomos metálicos expostos são as espécies superficiais mais abundantes, somente a constante de reação para a ativação da primeira ligação C-H do  $CH_4$  aparece na expressão de velocidade da reação. A etapa determinante da reação é a ativação do  $CH_4$ , sendo a reação então considerada de primeira ordem e sua velocidade independe da concentração dos co-reagentes  $CO_2$  ou  $H_2O$  [8].

O fato da reforma a vapor (Eq. 2.1) ser uma reação muito endotérmica implica na necessidade de se operar a altas temperaturas (acima de  $800^\circ C$ ), de modo a favorecer a reação direta (formação de  $CO$  e  $H_2$ ). No entanto, em temperaturas entre  $500^\circ C$  e  $800^\circ C$  [9], ocorre a formação de coque e a alteração na

estabilidade do catalisador, uma vez que o vapor favorece a sinterização da fase ativa e seu suporte. A formação de coque via reações Eq. 2.4 e 2.5, é menos favorecida com o aumento da temperatura; enquanto para as reações Eq. 2.3 e 2.6 a deposição se torna importante a temperaturas mais altas, podendo rapidamente desativar o catalisador e bloquear o reator.

Quando se utilizam metais não nobres como catalisador, tem-se a formação de filamentos de carbono até o completo bloqueio do reator. A minimização do acúmulo de carbono é um ponto extremamente importante para as indústrias que utilizam o processo de reforma a vapor. Sabe-se que, alterando algumas condições operacionais é possível diminuir a formação de coque. O método mais freqüentemente utilizado é aumentar a razão vapor/carbono, favorecendo o inverso da reação Eq. 2.5, mantendo-se assim a atividade do catalisador. No entanto, do ponto de vista industrial seria muito interessante se fosse possível operar com “baixa” razão V/C, próxima à razão estequiométrica, sem a formação de coque. Isto diminuiria o consumo de energia para vaporizar a água e aquecê-la até a temperatura de reação [10]. Esta economia de energia é significativa no custo do hidrogênio produzido. O grande obstáculo para se operar nesta baixa razão V/C, é a necessidade de associar o custo do catalisador com a propriedade de alta resistência a deposição de coque quando a reação é efetuada nestas condições.

### **2.3.1) Catalisadores a base de Ni utilizados na Reforma a vapor do CH<sub>4</sub>**

Catalisadores a base de níquel são os mais utilizados industrialmente nas reações de reforma do CH<sub>4</sub>, devido ao baixo custo deste metal e sua boa atividade. Na literatura vários suportes e promotores têm sido utilizados na aplicação dos catalisadores de níquel à reforma a vapor.

Catalisadores de Ni suportados nas perovskitas LaAlO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, La<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>, foram aplicados na reforma a vapor do CH<sub>4</sub> [11], comparando-se a atividade catalítica e resistência à deposição de carbono destes catalisadores com as propriedades do catalisador convencional Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ni/LaAlO<sub>3</sub> e Ni/SrTiO<sub>3</sub> apresentaram alta atividade catalítica entre os catalisadores Ni/perovskitas e estabilidade mais elevada do que o catalisador convencional. Análises de temperatura programada de oxidação sobre os catalisadores usados,

revelaram que espécies de carbono inativo detectadas para Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não foram formadas no catalisador Ni/LaAlO<sub>3</sub>. Os autores observaram ainda que a transferência de oxigênio estrutural das perovskitas ocorre durante a reação e que a redutibilidade das perovskitas durante a reação tem grande influência na atividade para a reforma a vapor. Além disso, é atribuído ao oxigênio estrutural das perovskitas o importante papel de promover a oxidação dos fragmentos de CH<sub>x</sub> adsorvidos no Ni metálico.

Perovskitas LaNi<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> também foram estudadas na reforma a vapor do CH<sub>4</sub> para a obtenção de gás de síntese [12]. A estrutura dos três metais é parcialmente mantida com forte interação entre o níquel livre e a perovskita, sendo que a formação de carbono foi bastante limitada e a regeneração da estrutura perovskita dos três metais foi possível após a re-calcinação do material.

Catalisadores de Ni suportado em óxido de cálcio e aluminato de cálcio também são utilizados no intuito de se produzir grandes quantidades de hidrogênio por meio da reforma a vapor do CH<sub>4</sub> [13].

MATSUMARA e colaboradores [14] estudaram os efeitos de suportes como sílica,  $\gamma$ -alumina e zircônia para catalisadores de níquel aplicados a reforma a vapor do CH<sub>4</sub>. Foi observado um decréscimo na atividade do catalisador de níquel suportado em sílica pré-reduzido em H<sub>2</sub>, pela oxidação das partículas de níquel. O catalisador de Ni suportado em  $\gamma$ -alumina não se reduziu efetivamente em hidrogênio a 500°C e foi inativo na reforma a 500°C. Entretanto, quando tratado a 700°C o catalisador é completamente reduzido enquanto o Ni é parcialmente oxidado durante a reação. O catalisador de níquel suportado em zircônia mostrou-se o mais efetivo para a reforma a vapor a 500°C. No estágio inicial da reação, apenas com metano, os grupos hidroxila superficiais deste grupo de catalisadores reagiram com o metano para a produção de hidrogênio e dióxido de carbono, e segundo os autores, isto sugere que os grupos hidroxila desempenham um importante papel no mecanismo da reforma a vapor para CO<sub>2</sub>. Uma quantidade significativa de água pode se acumular na superfície do catalisador de Ni suportado em zircônia na reação realizada somente com vapor, e isto resultaria na formação de quantidades significativas de hidrogênio e CO<sub>2</sub> durante a reação com metano.

Além disso, a promoção de catalisadores de Ni suportado no óxido de zircônio modificado com 8% de óxido de ítrio (*yttria stabilized zirconia* - YSZ), com 1% de Sn [14], mostrou um aumento na resistência à formação de carbono, se

comparado com o catalisador monometálico. Devido à formação de liga Sn/Ni, a oxidação do carbono é preferencial à sua nucleação e formação de filamentos. Foi observado que o catalisador Sn/Ni é muito mais resistente ao envenenamento por carbono do que o catalisador monometálico de Ni na reforma a vapor do metano, propano e iso-octano em razões V/C moderadas.

Catalisadores de Ni modificados com Ru e suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  foram estudados para se verificar o efeito do Ru na supressão da deposição de carbono e *self activation* (ativação em meio reacional do catalisador na forma óxida, sem prévia ativação em  $\text{H}_2$ ) [15]. O catalisador de Ni promovido com teor de Ru <1% mostrou moderada atividade quando ativado em condições de reação, enquanto o catalisador não promovido apenas foi ativo quando previamente ativado em  $\text{H}_2$ . Foi verificada a supressão da deposição de carbono nos catalisadores promovidos com Ru, e entre os dois suportes utilizados, o  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mostrou maior atividade.

Ni, Pt, Ru e Rh suportados em Ce-ZrO<sub>2</sub> foram estudados com o objetivo de identificar catalisadores altamente estáveis e ativos para aplicação em um reator de membrana [16]. Foi observado que a atividade catalítica é mais elevada quando os metais nobres, Pt, Ru e Rh são utilizados, sendo que a maior conversão de  $\text{CH}_4$  foi obtida com o catalisador a base de Rh.

RYU e colaboradores [17] estudaram um catalisador comercial de Ni suportado em um monólito composto de placas de uma liga Fe-Cr de 50  $\mu\text{m}$  de espessura. O catalisador de Ni/monólito apresentou a maior conversão na reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  e nenhum aumento da pressão do reator. Esta maior conversão é atribuída pelos autores ao aumento na capacidade de transferência de calor com a utilização de um monólito metálico. Além disso, os autores doparam o catalisador comercial com baixos teores (0,12% em massa) de metal nobre (Ru e Pt) e observaram que os catalisadores promovidos resultaram-se tão ativos quanto os catalisadores pré-reduzidos de Ni. Entretanto, os catalisadores de Ni promovido com metal nobre mostraram-se ativos para a reforma a vapor mesmo na ausência de um procedimento de pré-redução.

FOLETTO e colaboradores [18] utilizaram o espinélio  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  como suporte na obtenção de catalisadores a base de Ni/Pt. Os autores observaram que a adição de um baixo teor de Pt (0,05-0,3% em massa) ao catalisador Ni/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (15% em massa de Ni) promoveu um aumento na área específica do catalisador o

que, para os autores, está relacionado com o aumento observado na conversão do CH<sub>4</sub>.

Catalisadores de Ni/Mg(Al)O dopados com traços de Ru mostraram atividade auto-regenerativa durante operação diária de *start-up* e *shut-down* para a reforma a vapor do CH<sub>4</sub> [19]. De acordo com os resultados de EXAFS e TPR foi sugerida a formação de uma liga Ru-Ni na superfície de finas partículas metálicas de Ni. O catalisador Ni/Mg(Al)O foi passivado pela incorporação oxidativa do Ni<sup>0</sup> para Ni<sup>2+</sup> na periclase Mg(Ni,Al)O, e a presença do Ru provocou a regeneração do níquel metálico a partir do Ni<sup>2+</sup> por meio de *spillover* de hidrogênio (este efeito será discutido posteriormente). A auto-regeneração do catalisador Ru–Ni/Mg(Al)O é atribuída à contínua formação de espécies ativas de níquel metálico que ocorre cooperativamente tanto pela redução de Ni<sup>2+</sup> → Ni<sup>0</sup> pelo *spillover* de H<sub>2</sub> pelo Ru ou pela liga Ru-Ni, quanto pela redução-oxidação reversível entre Ni<sup>0</sup> e Ni<sup>2+</sup> na periclase Mg(Ni,Al)O.

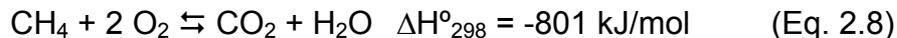
Até mesmo catalisadores de níquel não-suportados foram estudados por RAKASS e colaboradores para a reforma a vapor do CH<sub>4</sub> [20]. A atividade catalítica e a superfície de catalisadores não suportados de níquel na forma de pó foi estudada com o objetivo de explorar o potencial deste tipo de catalisador em células a combustível de reforma interna e externa. Os autores observaram alta conversão de CH<sub>4</sub> e baixa susceptibilidade à formação de carbono.

## 2.4) Oxidação parcial do CH<sub>4</sub>

A oxidação parcial do CH<sub>4</sub> para a produção de gás de síntese, apresenta algumas vantagens em relação à reforma a vapor do metano, devido à obtenção de uma mistura de gás de síntese com razão H<sub>2</sub>/CO baixa, interessante para a utilização na produção de metanol e combustíveis sintéticos. Além disso, a reação global para oxidação parcial do metano, representada pela Eq. 2.7, é exotérmica, ao contrário da reforma a vapor.



Na literatura, muitos são os trabalhos dedicados ao mecanismo de reação da oxidação parcial do metano. Não há consenso, mas o processo via duas etapas é o mais aceito. A primeira etapa consiste na oxidação total de parte do metano (Eq. 2.8), uma reação bastante exotérmica.



A segunda etapa inclui a reforma do metano remanescente pela água (Eq. 2.1) e CO<sub>2</sub> (Eq. 2.9) formados na combustão.



Assim como foi descrito para a reforma a vapor, o catalisador mais estudado para a oxidação parcial é o catalisador a base de Ni. No entanto, devido à alta concentração de oxigênio no meio reacional, as espécies de Ni estão sujeitas a oxidação durante a reação e conseqüente perda de atividade para a reforma [21].

JIN e colaboradores [21] estudaram o mecanismo da reação de oxidação parcial do metano para catalisadores de Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores observaram que, sobre o catalisador reduzido (Ni<sup>0</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a ativação do metano segue o mecanismo de dissociação, enquanto, sobre catalisadores oxidados (NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o metano é primeiramente oxidado a dióxido de carbono e água e, simultaneamente, o NiO é reduzido a Ni<sup>0</sup>. A dissociação do CH<sub>4</sub> ocorre sobre sítios

ativos de Ni<sup>0</sup>, gerando H<sub>2</sub> e espécies superficiais de C. Os autores observaram um processo transiente durante a reação de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>. O estado de oxidação do níquel passava de NiO para Ni<sup>0</sup> em certa temperatura crítica, e simultaneamente, a reação passava rapidamente de oxidação total do metano para oxidação parcial. Foi observado ainda, que a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> ocorre em uma fina camada do leito catalítico. Esta zona de reação estava próxima da isotérmica, na qual praticamente 100% do oxigênio e mais de 90% do metano eram convertidos.

Os autores [21] ainda consideram as espécies de Ni<sup>0</sup>, como sendo os sítios ativos para a oxidação parcial do CH<sub>4</sub>. Tanto CH<sub>4</sub> quanto O<sub>2</sub> são ativados nos sítios de Ni<sup>0</sup>, gerando espécies superficiais do tipo Ni<sup>δ+</sup>·····C e Ni<sup>δ+</sup>·····O<sup>δ-</sup>. Os autores consideram a formação destas duas espécies, como sendo parte do mecanismo da reação de oxidação parcial. A espécie Ni<sup>δ+</sup>·····O<sup>δ-</sup> sobre a superfície de Ni<sup>0</sup>, fracamente adsorvidas são espécies móveis de oxigênio. A reação entre os intermediários Ni<sup>δ+</sup>·····O<sup>δ-</sup> e Ni<sup>δ+</sup>·····C gera o produto CO. A presença do NiO na superfície reduz significativamente a seletividade a CO. Os autores concluem, portanto, que as espécies de NiO não são possíveis intermediários para a oxidação parcial e que o mecanismo de reação deve seguir a rota de oxidação direta (Eq. 2.7).

Em outro trabalho [22], é proposto que a reação de oxidação parcial ocorre primeiramente pelo mecanismo de pirólise ou dissociação direta do CH<sub>4</sub>. O CO<sub>ads</sub> adsorvido é um intermediário comum da reação e facilmente se desorve para a formação do CO<sub>(g)</sub>, especialmente em altas temperaturas, ou convertido a CO<sub>2(g)</sub>, preferencialmente em baixas temperaturas. Foi observado também que catalisadores totalmente reduzidos exibiram menor atividade, e isto é atribuído à necessidade da existência de sítios de Ni metálico e sítios parcialmente oxidados para que altas atividades e seletividades sejam obtidas.

LOOIJ e GEUS [23] estudaram a natureza da fase ativa de um catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub>, aplicado à oxidação parcial do metano. Segundo os autores, a combustão do CH<sub>4</sub>, ocorre parcialmente no óxido de Ni *bulk*. A maior parte da reação de combustão é atribuída a uma fase altamente ativa associada a uma espécie de níquel parcialmente oxidada e para a reforma do metano a gás de síntese, é necessária a presença de sítios metálicos de Ni. É afirmado ainda que, a natureza da fase ativa não é uniforme ao longo do leito catalítico em condições de reação. Os autores demonstram que a ocorrência paralela da reforma e da combustão pode ser excluída em conversões de O<sub>2</sub> de até 25%, uma vez que a

formação de gás de síntese exige a presença de sítios metálicos de Ni. Para conversões de O<sub>2</sub> superiores a 25%, o estado de oxidação do Ni *bulk* deve ser igual a zero favorecendo a produção de gás de síntese.

#### 2.4.1) Catalisadores de níquel para a oxidação parcial do CH<sub>4</sub>

Os catalisadores de Ni suportado em alumina são os mais utilizados na oxidação parcial do CH<sub>4</sub>. JIN e colaboradores [21] estudaram o mecanismo de oxidação parcial catalítica do CH<sub>4</sub> sobre catalisadores de Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Catalisadores de Ni suportado em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24-26] e  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27,28] também são bastante aplicados à reação de oxidação parcial catalítica. Outros suportes, tais como TiO<sub>2</sub> [29], MgO e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [30], e SiO<sub>2</sub> [23], também são utilizados para os catalisadores de Ni aplicados à oxidação parcial de hidrocarbonetos.

KYO HARU e colaboradores [31] estudaram os catalisadores bimetálicos Ir-Ni na oxidação parcial do CH<sub>4</sub>. O catalisador bimetálico foi preparado com o objetivo de diminuir os teores de Ni e Ir utilizados nos catalisadores monometálicos, e para evitar a deposição de carbono nos catalisadores à base de Ni, pela adição de Ir. Entre os suportes utilizados, foi observado que o catalisador suportado em La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a melhor atividade catalítica. Este bom desempenho observado para o catalisador Ir-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi atribuído a um efeito sinérgico, que supostamente diminuiria a temperatura de redução das espécies de NiO sobre La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com a co-adição de Ir.

A alta concentração de oxigênio no meio reacional pode causar a desativação do catalisador por oxidação da fase ativa. A adição de CaO de forma a se obter uma interface do espinélio CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entre Ni e o suporte alumina, pode suprimir a transformação de fase para a formação do espinélio NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [32]. Além disso, observou-se que a modificação do suporte com CaO pode suprimir a deposição de carbono sobre o catalisador.

TSIPOURIARI e colaboradores [33] estudaram a oxidação parcial catalítica do metano a gás de síntese sobre vários catalisadores a base de níquel. Foi observado que, em contraste com os catalisadores de níquel convencionais que desativam com o tempo de reação, o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibiu boa atividade e alta estabilidade. Esta mais alta estabilidade do catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está relacionada

com a decoração dos cristalitos de Ni por espécies de lantânio, principalmente oxicarbonatos, que favorecem a remoção do excesso de carbono depositado.

## 2.5) Reforma autotérmica do $\text{CH}_4$

A reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  é um processo que combina as reações de reforma a vapor ou reforma seca do  $\text{CH}_4$  com a adição de oxigênio ou ar à reação. Esta mistura reacional permite a introdução de diferentes concentrações de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  e no caso deste trabalho, da  $\text{H}_2\text{O}$ , levando a diferentes composições possíveis de alimentação.

A FIGURA 2.2, apresenta um diagrama de AYABE e colaboradores [34], que representa a deposição do carbono, obtido por meio de cálculos termodinâmicos, em termos da composição de C, O e H da reação. A deposição de carbono é esperada na região rica em carbono abaixo da curva da respectiva temperatura. Os autores ressaltam, no entanto que a deposição de carbono foi observada, até mesmo nas regiões termodinamicamente desfavoráveis. Isto pode ocorrer quando fragmentos de hidrocarbonetos formados pelas reações de dissociação, formam cadeias carbônicas antes de reagir com os reagentes oxigenados.

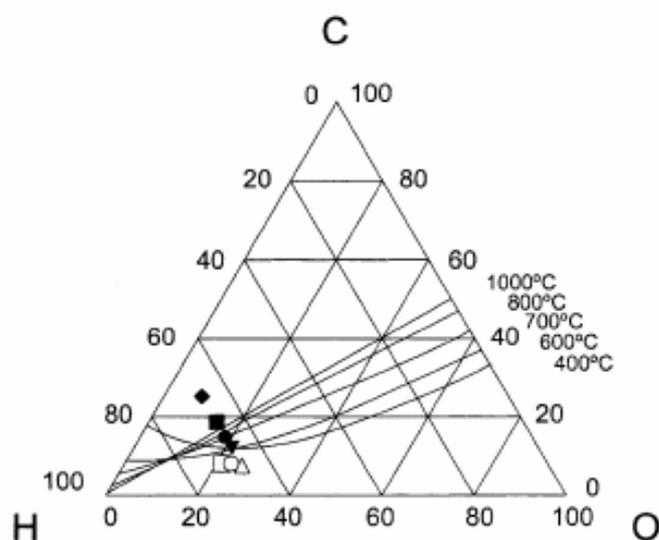


FIGURA 2.2 – Região de deposição de carbono em diagrama C-H-O nas condições de reação empregadas por AYABE e colaboradores (adaptado de [34]).

Em um processo de reforma do gás natural, muitas reações podem ocorrer ao mesmo tempo. HALABI e colaboradores [35] consideram como o conjunto

de reações envolvidos na reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  as reações já apresentadas nas Eq. 2.1-4 e 2.7-9. As reações de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ , *shift* e a combustão total do  $\text{CH}_4$  (Eq. 2.1, 2.2 e 2.8, respectivamente), seriam as rotas reacionais que prevaleceriam no processo de reforma autotérmica. A reação de deslocamento gás-água, tenderia a influenciar a razão final  $\text{H}_2/\text{CO}$  dependendo da razão V/C da alimentação. Em altas temperaturas operacionais, a reação favoreceria a produção de CO ao invés de  $\text{H}_2$ , e esta seria a razão pela qual altas razões V/C são utilizadas nas reformas do metano. Ainda segundo os autores, as reações representadas pelas Eq. 2.3 e 2.4 (respectivamente reação de decomposição e reação de *Boudouard*) estariam associadas à formação de coque, mas estas reações seriam suprimidas pelas altas temperaturas, e altas razões O/C e V/C operacionais.

Na FIGURA 2.3, está representado um estudo realizado por AYABE e colaboradores [34] no qual eles verificam a dependência entre a conversão do metano e a temperatura durante o aquecimento e o resfriamento de um catalisador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  durante a reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$ . No processo de aquecimento de  $300^\circ\text{C}$  a  $850^\circ\text{C}$ , é possível observar que a atividade era bastante baixa e a conversão do  $\text{CH}_4$  era inferior a 10% em toda faixa de temperatura. Por outro lado, a atividade para a reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  foi bastante elevada no resfriamento e esteve bastante próxima da conversão de equilíbrio. A baixa atividade no aquecimento pode ser atribuída à oxidação do Ni pelo oxigênio gasoso. A ativação do oxigênio ocorre em temperaturas mais baixas do que a oxidação catalítica do metano nas condições de autotérmica. Portanto, em operações de autotérmica, a oxidação do catalisador de Ni deve ser evitada. Catalisadores de metais nobres, não apresentam diferença entre o processo de aquecimento e resfriamento, uma vez que a oxidação do catalisador não ocorre. Com o decréscimo da temperatura, a atividade do catalisador de Ni cai rapidamente a quase zero a  $300^\circ\text{C}$ . A conversão em baixa temperatura não é coerente com a conversão no equilíbrio. Os autores concluem, portanto, que uma alta temperatura é necessária para a ativação do metano.

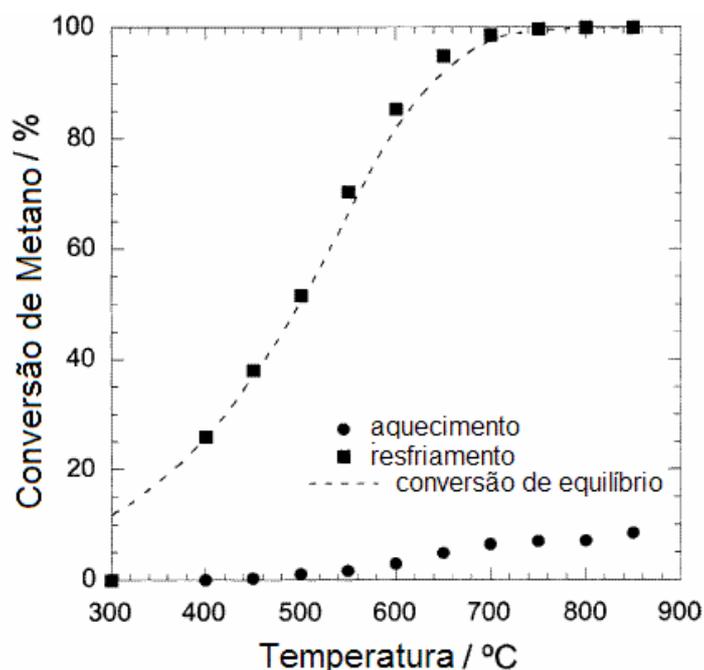


FIGURA 2.3 – Dependência da conversão com a temperatura para a reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  sobre catalisador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em processo de aquecimento e resfriamento. Condições de reação:  $\text{CH}_4$ , 16.7%;  $\text{O}_2$ , 1.7%;  $\text{H}_2\text{O}$ , 41.6%;  $\text{N}_2$  (balanço); S/C = 2.5; SV = 7200  $\text{h}^{-1}$ ; (---) conversão de equilíbrio (adaptado de [34]).

### 2.5.1) Catalisadores para a reforma autotérmica do $\text{CH}_4$

AYABE e colaboradores [34] estudaram a reforma autotérmica do metano e propano sobre catalisadores de metais suportados. A seqüência obtida para a atividade de catalisadores contendo 2% em massa de metal suportado em alumina para a reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  foi:  $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Co}$ . A atividade catalítica de um catalisador 10%Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi maior do que a obtida para o catalisador 2%Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . No entanto, a atividade do catalisador de Ni foi bastante diminuída, devido à oxidação do catalisador pelo gás reagente em baixas temperaturas. Segundo os autores, uma baixa deposição de carbono foi observada na reforma autotérmica do metano na esperada região livre de deposição no equilíbrio (FIGURA 2.2), uma grande quantidade de carbono depositado, foi observada para a reforma autotérmica do propano, mesmo em condições de alta razão V/C. O carbono depositado apresentava-se na forma de fibras. Os autores sugerem que a reforma autotérmica inicia-se pela decomposição do hidrocarboneto

na zona de entrada dos reagentes, e então a reação de reforma ocorre subsequentemente no leito catalítico.

NURUNNABI e colaboradores [36] investigaram o efeito da adição de metal nobre a um catalisador de solução sólida NiO-MgO, na atividade catalítica e deposição de carbono para a reforma a vapor oxidativa do CH<sub>4</sub>. Os autores observaram que o metal nobre aumentou a conversão do CH<sub>4</sub> e este efeito promotor era facilmente observado mesmo com teores bastante baixos de metal nobre, como 0,035%Rh. A adição de metal nobre pode manter as espécies de Ni no estado reduzido, podendo facilitar a ativação do CH<sub>4</sub> e a redutibilidade do catalisador. Em condições pressurizadas de reação, foi observado que a adição de Pt e Rh provocou um decréscimo quase total do carbono depositado para Ni<sub>0,2</sub>Mg<sub>0,8</sub>O.

TAKEGUCHI e colaboradores [37] estudaram catalisadores de Ni suportado em várias soluções sólidas de ZrO<sub>2</sub> com óxidos de alcalino-terrosos e terras-raras, nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. Os autores observaram que as partículas de Ni suportadas na solução sólida CaO-CeO-ZrO<sub>2</sub> tinham alta interação com o suporte e que este catalisador mostrou alta atividade e estabilidade para a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>.

DIAS e ASSAF [38], observaram que a adição de pequenas quantidades de Pt, Pd e Ir, a catalisadores de Ni/ $\gamma$ -alumina para a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>, aumentaram a conversão do metano. Este aumento de atividade dos catalisadores foi atribuído pelos autores ao aumento observado da área metálica com a adição dos promotores.

Catalisadores de Pt, também são estudados para sua aplicação na reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>. Catalisadores de Pt suportada no óxido misto ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostram-se mais ativos e estáveis que os catalisadores suportados nos óxidos ZrO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [39].

## **2.6) Desativação dos catalisadores de Ni**

As principais causas de perda de atividade durante os processos de reforma são: a deposição de carbono, a desativação por envenenamento e a sinterização das partículas durante o processo [40]. Neste trabalho, a perda de área metálica e área específica do suporte e a formação de carbono serão abordados como principais causas de perda de atividade.

### **2.6.1) Degradação térmica e sinterização**

De acordo com BARTHOLOMEW [40], a desativação térmica de um catalisador resulta: (i) da perda da área catalítica devido ao crescimento dos cristalitos da fase catalítica, (ii) perda da área do suporte devido ao colapso do suporte e da área catalítica devido ao colapso dos poros dos cristalitos da fase ativa, e/ou (iii) transformações químicas das fases catalíticas e não-catalíticas. Os pontos (i) e (ii) são comumente chamados de sinterização. Os processos de sinterização ocorrem geralmente em altas temperaturas (>500°C) e são geralmente acelerados pela presença de vapor d'água.

São três os principais mecanismos de crescimento de cristalitos: (a) migração de cristalitos, que envolve a migração de cristalitos inteiros sobre a superfície do suporte seguida por colisão e coalescência; (b) migração de átomos, que envolve o desligamento de átomos dos cristalitos, a migração destes átomos sobre a superfície do suporte e então, a captura desses átomos por grandes cristalitos; e (c) em altas temperaturas, o transporte por volatilização/sublimação [40].

Em geral, os processos de sinterização são cineticamente lentos (em temperaturas moderadas) e irreversíveis ou difíceis de reverter. Por este motivo, segundo BARTHOLOMEW [40], o mecanismo de sinterização torna-se mais fácil de evitar do que reverter. A presença de promotores ou impurezas afeta a sinterização pelo aumento (cloro, enxofre) ou pela diminuição (oxigênio, cálcio, cério) da mobilidade do átomo metálico no suporte [40].

Em atmosfera redutora, a estabilidade do cristalito metálico geralmente diminui com o decréscimo da temperatura de fusão do metal, na ordem Ru > Ir > Rh

> Pt > Pd > Ni > Cu > Ag, mas essa ordem pode ser afetada por interações metal-suporte relativamente altas. Em atmosferas oxidantes, a estabilidade do cristalito metálico depende da volatilidade dos óxidos metálicos e na força da interação entre o óxido metálico e o suporte. Para os metais nobres, a estabilidade dos metais em ar decresce na ordem Rh > Pt > Ir > Ru, e a formação do RuO<sub>4</sub> que é volátil, contribui para a instabilidade do Ru.

A sinterização, envenenamento por enxofre e a susceptibilidade à formação de carbono, influenciam a atividade de catalisadores de níquel para reforma a vapor. Os limites de coqueamento e a atividade do catalisador são afetados pelo tamanho das partículas de Ni, e a área de Ni determina a capacidade de adsorção de enxofre [41]. O envenenamento por enxofre se dá por sua deposição sobre os sítios metálicos que leva ao bloqueio dos sítios ativos e, conseqüentemente, perda de atividade catalítica.

A sinterização do suporte também deve ser considerada, e segundo BARTHOLOMEW [40], ela pode ocorrer por um ou mais dos seguintes processos: (a) difusão superficial, (b) difusão no estado sólido, (c) evaporação ou condensação de átomos ou moléculas voláteis, (d) difusão de grãos, e (e) transformações de fase. Em atmosferas oxidantes,  $\gamma$ -alumina e sílica são as matrizes mais estáveis termicamente, e em atmosfera redutora carbonos são as matrizes mais estáveis. A  $\gamma$ -alumina, um dos suportes mais estudados, pode sofrer perda de área específica e transições de fase, conforme será discutido posteriormente. Aditivos e impurezas afetam as propriedades térmicas dos suportes pela ocupação dos sítios do tipo defeitos ou pela formação de novas fases. Metais alcalinos, por exemplo, aceleram a sinterização, enquanto os óxidos de cálcio, bário, níquel e lantânio, forma fases espinélicas altamente estáveis termicamente com a alumina.

## 2.6.2) Deposição de carbono

A formação de carbono na superfície de catalisadores de níquel pode levar à perda de atividade ou ao entupimento do leito catalítico, bloqueando o fluxo dos gases que leva a um aumento crítico da pressão reacional. Três tipos de depósitos de carbono são observados em um reformador: pirolítico, encapsulante e o carbono do tipo *whisker* [41,42] (FIGURA 2.4).

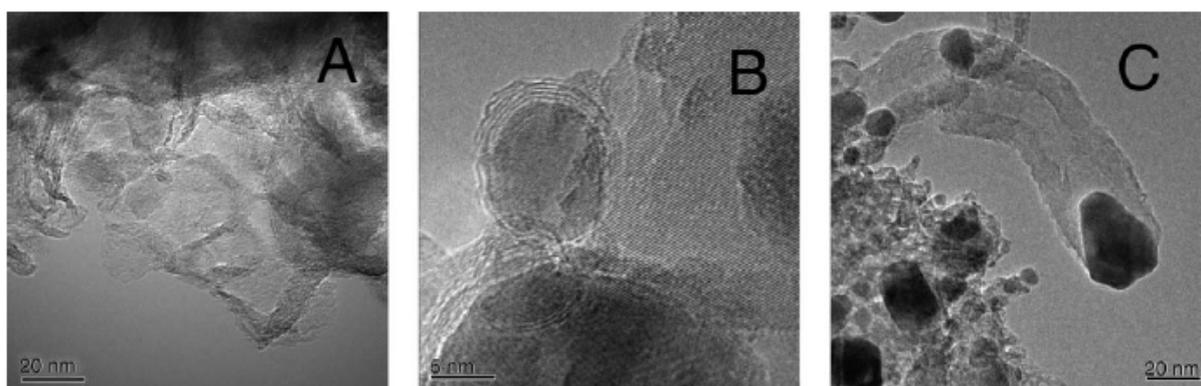


FIGURA 2.4 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de: carbono pirolítico sobre suporte  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (A), carbono encapsulante (B) e carbono do tipo *whisker* (C) sobre catalisador de reforma  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ . [41]

O carbono pirolítico (FIGURA 2.4(a)) [41] é formado pela exposição do metal a hidrocarbonetos pesados e em altas temperaturas. Hidrocarbonetos de cadeia longa podem atingir altas temperaturas no reformador devido à baixa atividade, no caso de envenenamento ou sinterização da fase ativa, por exemplo.

O carbono encapsulante (FIGURA 2.4(b)), pode ser formado durante a reforma de hidrocarbonetos pesados com alta concentração de compostos aromáticos. A taxa de formação de goma (carbono encapsulante) é alcançada a baixas temperaturas e em alto ponto de ebulição da mistura de hidrocarbonetos. O carbono encapsulante consiste de um filme fino de espécies do tipo  $\text{CH}_x$  ou algumas camadas de grafite recobrando as partículas de Ni, como ilustrado na FIGURA 2.5(b) resultando em perda de atividade. A desativação de um pré-reformador devido à formação de goma é observada como um decaimento no perfil de temperatura do leito catalítico, sem aumento na pressão. A formação desta goma pode ser difícil de distinguir da desativação por envenenamento com enxofre.

O carbono do tipo *whisker* (filamento – FIGURA 2.4(c)) é a forma mais destrutiva de depósitos de carbono para catalisadores de níquel aplicados principalmente à reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ .

Segundo TRIMM [42,43], inicialmente tem-se a ativação do hidrocarboneto através da adsorção com a quebra da ligação C – H. Estas quebras sucessivas das ligações C – H na superfície do Ni levam à formação de espécies altamente reativas de carbono ( $\text{C}_\alpha$ ), que são provavelmente de carbono atômico. A maior parte do  $\text{C}_\alpha$  é gaseificada por reações de formação de CO, mas uma pequena parte pode ser convertida a  $\text{C}_\beta$  (espécie menos reativa), por processo de polimerização e rearranjo das espécies de  $\text{C}_\alpha$ . No entanto, se há excesso na formação de  $\text{C}_\alpha$ , ou se sua gaseificação é lenta, a polimerização a  $\text{C}_\beta$  é favorecida. Sendo o  $\text{C}_\beta$  muito menos reativo, ele deve se acumular na superfície do catalisador ou se *dissolver* no níquel.

Os filamentos de carbono crescem pela reação de hidrocarbonetos ou do CO nos planos expostos da partícula de Ni, sendo que a nucleação do carbono gráfico ocorre na interface partícula de Ni/filamento, como esquematizado por SEHESTED [41] e está apresentado na FIGURA 2.5.

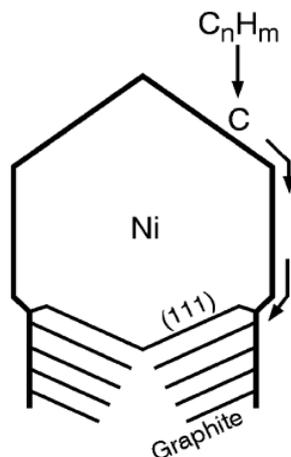


FIGURA 2.5 – Ilustração esquemática do processo pelo qual os *whiskers* de carbono se formam cataliticamente, em uma partícula de níquel durante a reforma a vapor [41].

A FIGURA 2.6, apresenta os resultados obtidos por BENGAARD e colaboradores [44], por meio de cálculos de teoria funcional de densidade (*density functional theory* – DFT), para o processo de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  sobre uma superfície de Ni(111) e uma superfície com “degraus” de Ni(211).

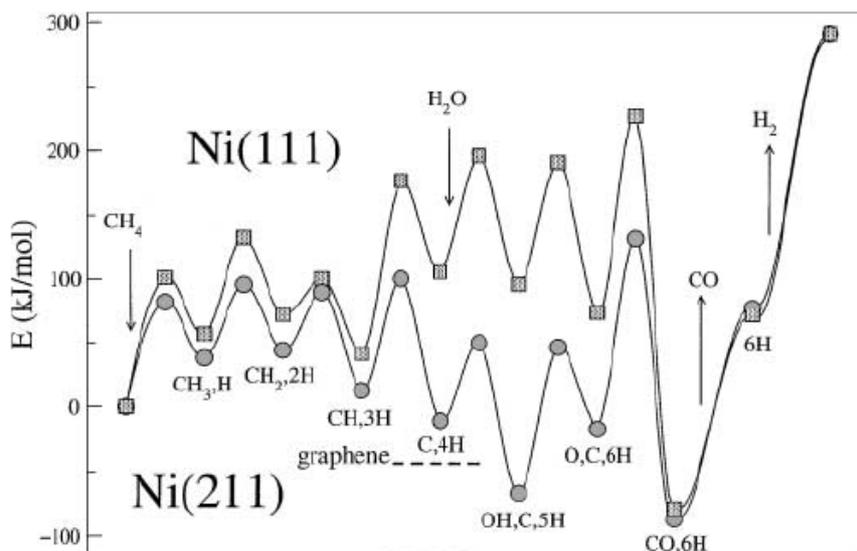


FIGURA 2.6 – Energias para as espécies sobre Ni(211) e Ni(111). Todas as energias são relativas a  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  na fase gasosa e calculados usando os resultados para cada uma das espécies [44].

Dois pontos devem ser destacados, segundo os autores [44]: (1) os degraus são mais ativos do que a superfície de empacotamento denso para a maior parte dos passos elementares do processo, incluindo a ativação do metano, que é considerada a etapa determinante da velocidade de reação; e (2) o carbono atômico é muito mais estável nos sítios do tipo “degraus” do que nos sítios do tipo terraços.

O ponto 1 indica que existem dois canais diferentes de reação: um com baixa barreira de ativação que está associado aos degraus, e outro de energia de ativação bastante elevada associado aos terraços. O ponto 2 indica que qualquer nucleação do grafite na superfície de uma partícula de Ni deve ocorrer nos degraus. A disponibilidade de sítios do tipo degraus é importante não só para se obter altos valores de TOF (*turnover frequency*, frequência de reação), mas também para a formação de carbono grafite. A estrutura carbônica de um filamento é a de grafenos formando tubos, com diâmetro próximo ao diâmetro da partícula de Ni.

O mecanismo de crescimento do filamento de carbono não é totalmente entendido. Um mecanismo bastante aceito [44] consiste na (i) decomposição do gás contendo carbono na superfície da partícula metálica; (ii) os átomos de carbono isolados dissolvem-se no *bulk* (interior da partícula) e, (iii) difundem-se para as faces (ou terraços) onde o crescimento do filamento é favorecido. O crescimento do filamento é mantido com a constante difusão de

átomos de C através da partícula de Ni. A distribuição dos átomos de carbono leva a um gradiente de concentração: a superfície desta partícula está rica em átomos de carbono. A solubilidade do carbono na superfície da partícula de Ni (interface Ni/gás) é diferente daquela na interface Ni/filamento, e este gradiente de concentração pode ser a força motriz para a difusão do carbono através das partículas de Ni.

Quando BENGAARD e colaboradores [44] consideraram energia igual a zero para o carbono adsorvido no degrau Ni(211), o carbono na monocamada de grafeno sobre Ni(111) resultou na energia  $E_{\text{grafeno}} = -33$  kJ/mol. Estes resultados de DFT mostram que o carbono está estabilizado nos sítios do tipo degrau. Segundo os autores, o início da formação dos filamentos se daria então pela formação de estruturas semi-hexagonais ligadas aos degraus da superfície metálica (FIGURA 2.7).

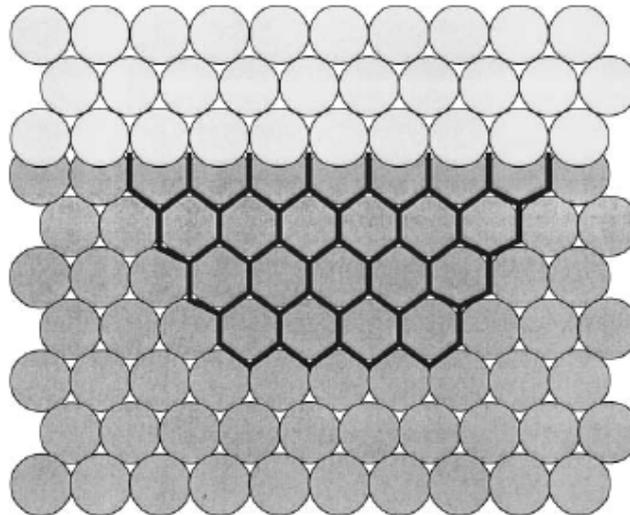


FIGURA 2.7. No modelo apresentado por BENGAARD e colaboradores [44] a ilha de grafeno é semi-hexagonal e está ligada à borda de sítios do tipo degrau.

## **2.7) Adição de promotores aos catalisadores de Ni**

### **2.7.1) Aumento da estabilidade térmica**

Como foi descrito anteriormente, as altas temperaturas e as diferentes atmosferas de reação (oxidante, redutora, presença de vapor d'água) podem levar à perda de atividade devido à sinterização da fase ativa e/ou do suporte.

A modificação da alumina, o suporte mais utilizado, com a adição de promotores óxidos tem sido bastante estudada na literatura [45-56], e aplicada para os diferentes processos de reforma do metano.

SCHAPER et al. [45], estudaram a perda de área específica das fases  $\gamma$  e  $\theta$  da alumina a altas temperaturas (800 - 1100°C). Os autores sugeriram que a perda de área nestas condições se dá por sinterização via difusão das partículas na superfície. A transformação da fase  $\gamma$  para a fase  $\alpha$  segue à perda de área. Eles afirmaram ainda, que qualquer aditivo (ou promotor) a ser adicionado ao suporte, deve permanecer na superfície de modo a diminuir a taxa de difusão superficial. São requeridos para tal, cátions grandes que não se “dissolvam” na estrutura da  $\gamma$ -alumina e que formem um composto com o suporte na superfície do material.

Em outro trabalho realizado com  $\gamma$ -alumina modificada com 0 – 5% mol de óxido de lantânio, SCHAPER e colaboradores [46], verificaram que a sinterização da  $\gamma$ -alumina entre 600°C e 1100°C ocorreu via difusão superficial. Quando da adição do óxido de lantânio, houve um decréscimo na sinterização da alumina pela formação do aluminato de lantânio  $\text{LaAlO}_3$  na superfície. Além disso, para os autores, a adição de  $\text{La}_2\text{O}_3$  aumentou em 100°C a temperatura em que ocorre a transformação de fase, pela redução da taxa de nucleação. Eles sugerem que esta redução se dá, porque a formação do aluminato de lantânio na superfície diminui drasticamente o número de sítios em que a nucleação ocorre.

CHEN et al. [47], estudaram os efeitos de diversos métodos de adição de espécies de lantânio na estabilização da alumina. Por meio de medidas de área específica (BET), difração de raios X – método pó, análises térmicas e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), os autores observaram que a sinterização devido ao colapso de microporos e a transformação para a fase

$\alpha$ -alumina contribuem para a perda de área específica, a altas temperaturas. Além disso, sugerem que a transformação da fase  $\gamma$  para a fase  $\alpha$  envolve a transição de empacotamento cúbico denso para empacotamento hexagonal do oxigênio.

BÉGUIN et al. [48] realizaram estudo de envelhecimento da alumina nas temperaturas de 500, 1050 e 1220°C, com teores de 0; 2,65 e 11% em massa de lantânio. Para a alumina, a área específica medida foi de 107 m<sup>2</sup>/g, 57 m<sup>2</sup>/g e 4 m<sup>2</sup>/g, nas temperaturas de calcinação de 500, 1050 e 1220°C, respectivamente. Para o suporte com teor de 2,65% de lantânio a área específica para a amostra calcinada a 1050°C foi de 86 m<sup>2</sup>/g, enquanto que, para a amostra tratada a 1220°C a área resultante foi de 5 m<sup>2</sup>/g. Para os autores, isso quer dizer que o baixo teor de La só teria efeito significativo, para temperaturas abaixo de 1050°C. A amostra contendo 11% de La foi preparada de modo a se obter uma monocamada de aluminato de lantânio na superfície da alumina. Em 1050°C a área específica da alumina para este teor mais elevado de lantânio foi de 65 m<sup>2</sup>/g, reduzindo para 14 m<sup>2</sup>/g a 1220°C. A queda na área específica com o aumento do teor de lantânio foi sugerida pelos autores, como sendo devido à presença de parte do aluminato de lantânio dentro dos poros ou nas paredes dos poros, levando a uma menor área. Mas em qualquer um dos casos, as áreas obtidas foram maiores que as correspondentes para alumina pura.

BURTIN et al. [49] estudaram a influência de dopantes como Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ga<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> e Th<sup>4+</sup> na transição de fase da  $\gamma$ -alumina em  $\alpha$ -alumina. Os autores sugeriram a presença de inúmeros defeitos na superfície da alumina e que, com a alta temperatura, estes defeitos se tornam muito móveis e reativos. Ocorre então uma interação estrutural da alumina (hidrogênio liga-se a grupos hidroxila, por exemplo) com a subsequente eliminação de água e, com a continuidade desse processo, o resultado é uma alumina com baixa área específica que finalmente se transforma em  $\alpha$ -alumina. A única maneira de inibir ou ao menos reduzir a sinterização, segundo os autores, é então remover ou neutralizar os defeitos na superfície. Se, com a adição de lantânio, ocorre a formação de LaAlO<sub>3</sub> na superfície, a causa principal da sinterização é anulada pela imobilização dos íons alumínio em uma estrutura estável. O processo de difusão torna-se menos pronunciado, o que retarda o processo de perda de área específica.

CHURCH e CANT [50] estudaram o efeito da adição de óxidos de terras raras e alcalinos terrosos na perda de área específica da alumina em altas

temperaturas. Em condições de alta temperatura  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  não mostraram efeito estabilizador do suporte e  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$  mostraram efeito estabilizador moderado, com menor perda de área específica. Eles verificaram também que os íons  $\text{Ce}^{4+}$  e  $\text{La}^{3+}$  são bastante eficazes como estabilizadores da área específica da alumina em condições moderadas de temperatura de envelhecimento. Mas em condições mais severas, foi observado que o íon  $\text{Ce}^{4+}$  segregava na forma de uma fase separada  $\text{CeO}_2$  e perdia a efetividade como estabilizador da superfície da alumina. A diminuição da perda de área específica foi, neste trabalho, mais expressiva para o suporte modificado com lantânio.

ARAI e MACHIDA [51] reportam, em estudos de sinterização de alumina, que os grupos hidroxila superficiais teriam um papel importante no que diz respeito ao crescimento da partícula de alumina em transição. Neste modelo por ele proposto, mostrado na FIGURA 2.8, a sucessiva eliminação de água pelos grupos hidroxila residentes em partículas adjacentes, causariam o crescimento da partícula. Isto geraria ligações  $\text{Al} - \text{O} - \text{Al}$  e traria mais hidroxilas em adjacência. Com a desidroxilação, haveria a formação de *necks* (do inglês, pescoços) entre as partículas que dariam o início ao crescimento destas partículas, acompanhado pela significativa perda de área específica. Para os autores, a presença de vapor de água no meio intensifica a perda de área. Isso porque o papel das moléculas de água seria o de manter as concentrações superficiais de hidroxilas, que dão início à formação dos chamados *necks* entre as partículas.

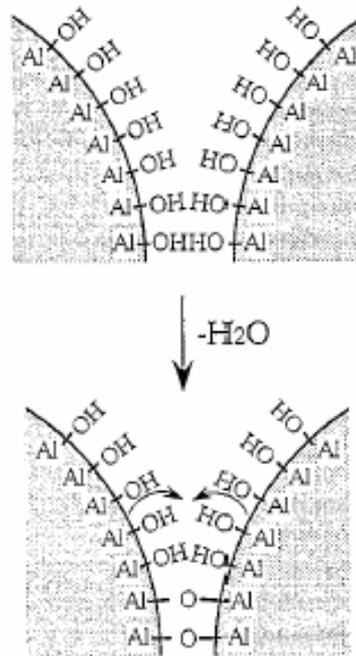


FIGURA 2.8 – Modelo de representação da dehidroxilação na região de contato de duas partículas adjacentes [51].

A estabilização da alumina modificada com lantânio foi sugerida por vários autores, como sendo consequência da formação de camada superficial de  $\text{LaAlO}_3$ . ARAI e MACHIDA [51] em trabalho sobre o desenvolvimento de suportes catalíticos termicamente estáveis, propuseram um modelo para a estrutura da alumina modificada com lantânio, apresentado na FIGURA 2.9. Este modelo, de acordo com as propostas descritas anteriormente, mostra a formação de interface “ordenada” do óxido de lantânio com a alumina de transição. Para os autores, a formação desta interface se deve à similaridade do empacotamento dos oxigênios e a continuidade da rede de ânions na estrutura formada.

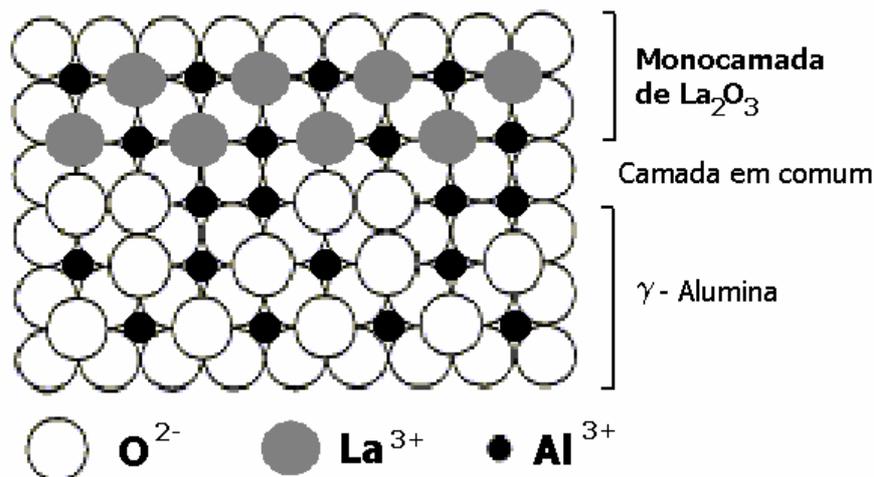


FIGURA 2.9 – Modelo de interação superficial entre óxido de lantânio e a alumina com formação de interface ordenada (adaptação de [51]).

CHENG e colaboradores [52] estudaram a adição de óxidos de alcalinos terrosos (Mg e Ca) e lantanídeos (La e Ce) a catalisadores Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Foi observado efeito promotor na atividade inicial de todos os catalisadores durante a reforma do  $\text{CH}_4$  com  $\text{CO}_2$ . A ação promotora observada com a adição dos óxidos foi associada pelos autores ao enfraquecimento da interação Ni – Alumina, comparada a esta mesma interação no catalisador não promovido.

Em estudos realizados com alumina modificada com Cério e Lantânio VAZQUEZ e colaboradores [53] verificaram que há maior interação La – Alumina em relação a Ce – Alumina. Esta observação, para os autores, justifica o maior efeito estabilizador do La quando adicionado ao suporte. Os autores obtiveram os espectros vibracionais das amostras de alumina contendo teores de 0; 5,3; 7,9 e 10,5% em peso de lantânio como modificador. Observou-se a formação de pontes do tipo Al – O – La e, uma vez que os cátions  $\text{La}^{3+}$  têm maior número de coordenação que os cátions alumínio, a ocupação de sítios octaédricos por íons  $\text{Al}^{3+}$  é inibida. Segundo os autores, isto previne a drástica sinterização a altas temperaturas, relacionada à transformação da fase  $\gamma$  em  $\alpha$  da alumina que envolveria a migração de cátions Al em sítios tetraédricos para sítios octaédricos.

SLAGTERN et al. [55] analisaram, por técnica de microscopia eletrônica de varredura, um catalisador contendo 0,15% em massa de níquel e 1,7% em massa de La suportados em alumina. As micrografias obtidas mostraram que o La está distribuído sobre toda a superfície da alumina, embora não

homogeneamente. O níquel apresentava-se distribuído aleatoriamente na superfície para amostra contendo ou não lantânio. Ainda neste trabalho, é atribuído ao lantânio um efeito de aceleração na gaseificação de espécies do tipo carbonáceas formadas na superfície do catalisador, o que viria a suprimir a deposição de coque.

ROSSIGNOL e KAPPENSTEIN [56] estudaram a síntese de uma alumina via o método sol-gel e a introdução de elementos dopantes como Ba, Mg, Pr, La e Ce, via três métodos de preparação diferentes; os autores observaram que a introdução de elementos dopantes via o método sol-gel, resultou na maior área específica BET.

Em trabalho anteriormente realizado em nosso grupo, óxidos mistos  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  com teores de  $\text{CeO}_2$  na faixa de 0,5–12% foram preparados pela impregnação de uma alumina comercial com uma solução aquosa de  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  [57]. Foi observada a formação de diferentes tipos de espécies de óxido de cério dependendo do teor do óxido e da temperatura de calcinação das amostras. Foi observada a formação de nanocristalitos de céria na superfície da alumina, quando o teor de  $\text{CeO}_2$  era maior do que 6% e em teores menores a céria encontrava-se amorfa. Teores de céria inferiores a 6% estabilizaram propriedades texturais da alumina. O espectro de XPS do suporte contendo 1% de céria mostrou a presença de uma forte interação entre a céria e a alumina que leva à formação de uma fase superficial do tipo  $\text{CeAlO}_3$ .

## 2.7.2) Supressão da formação de carbono

Controlar a formação de coque pela prevenção da formação de carbeto, é a justificativa dada por TRIMM [43] para a introdução de um segundo metal, promotor de resistência à deposição de carbono, à composição do catalisador. Ainda segundo o autor, o carbeto de níquel é intermediário essencial no processo de formação de coque.

A estrutura eletrônica do carbono é muito similar à estrutura eletrônica de metais tetra e pentavalentes do tipo  $p$  (Ge, Sn e Pb, ou As, Sb ou Bi) e também do enxofre. Estes elementos contêm elétrons  $p$  livres na camada mais externa, próximos a um orbital  $s$  estável. O carbeto de níquel é formado pela interação de elétrons  $2p$  do carbono com elétrons  $3d$  do níquel. Portanto, é possível que metais  $p$  tetra ou pentavalentes possam também interagir com elétrons  $3d$  do níquel, reduzindo então a chance de formação do carbeto de níquel [43].

Segundo o autor, a formação de uma liga para reduzir a formação do carbeto também pode ser utilizada, mas isso pode levar à modificação de algumas propriedades do níquel que podem ser vantajosas ou não. Como a formação do carbeto de níquel é esperada somente na superfície do catalisador, é interessante, portanto, uma liga que se forme somente nesta superfície ou então que haja a formação de um compósito na superfície entre o dopante  $M$  e o  $Ni$ , similar a  $MO_x - Ni$ . Ou seja, espera-se que este segundo componente segregue até a superfície. Pequenas quantidades de dopantes que segregam à superfície têm efeito significativo, alguns dos mais utilizados são: Pt, Ir, Sn, Ge, Sb, Bi, Ag e Zn, entre outros [43]. Resultados descritos na literatura, onde são utilizados estes dopantes mostram uma diminuição maior ou menor (dependendo do caso) na formação de coque durante a reação de reforma a vapor [43,58-61]. De acordo com TRIMM [43] fica claro que o dopante pode fazer com que haja um decréscimo na formação de coque, e é interessante que ele não cause efeitos desativantes no catalisador.

A utilização de sistemas bimetálicos pode resultar em vantagens se consideradas as propriedades obtidas com a liga, tornando-se bastante superiores se comparadas com os metais puros.

LARSEN e CHORKENDORFF [62], em trabalho sobre o desenvolvimento de catalisadores, discutem a respeito da composição da superfície de catalisadores bimetálicos. Segundo os autores, quando se discute a superfície de

sistemas como estes, duas características são bastante importantes: a energia de segregação e a energia de mistura. Se a energia de segregação é positiva a energia livre da superfície aumentará com a quantidade de outro componente na camada superficial resultando em uma configuração menos favorável energeticamente. Uma energia de segregação negativa resulta no adsorbato diminuindo a energia livre da superfície e então criando uma situação energética mais favorável

Já a energia livre de mistura é o ganho de energia na formação de uma ligação entre diferentes tipos de átomos. Considerando a camada mais externa composta de dois componentes, a energia da mistura é a diferença na energia livre total da superfície para uma fase completamente separada e uma camada em liga. Se a energia de mistura é positiva, ganha-se energia na formação das ligações misturadas. Se, no entanto, a energia de mistura é negativa, o sistema evitará esta perda e os componentes sofrerão separação de fases. A FIGURA 2.10 esquematizada por LARSEN e CHORKENDORFF [62] representa bastante bem os quatro sistemas resultantes da combinação destas duas energias.

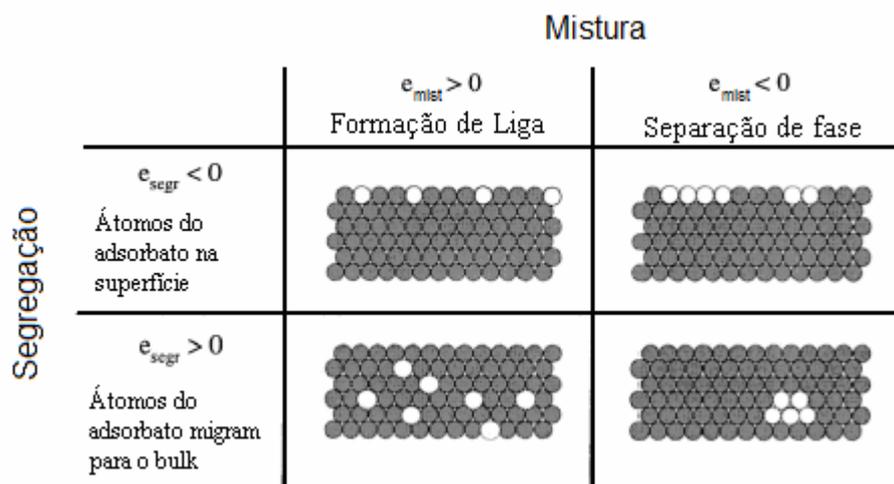


FIGURA 2.10 – Quatro diferentes comportamentos de sistemas bimetálicos divididos quanto às energias calculadas de mistura ( $e_{mist}$ ) e segregação ( $e_{segr}$ ) (adaptado de [62]).

No caso dos catalisadores, o mecanismo aceito para a formação dos filamentos de carbono tem relação com a superfície do Ni. Portanto, a formação de uma liga superficial seria bastante interessante. Neste caso, é preciso analisar quais promotores tem este comportamento quando adicionados à superfície de um metal

como o níquel. Segundo a TABELA 2.6, metais como Cu, Rh, Pd, Ag, Pt e Au têm este efeito de formação de liga superficial.

TABELA 2.6 – Sistemas bimetálicos compostos de Ni na forma de adsorbato ou substrato com metais diversos [62]

	$e_{mist} > 0$ formação de liga	$e_{mist} < 0$ separação de fase
$e_{segr} < 0$	Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au / Ni Ni / Rh	Ni/Fé Ni/Co
$e_{segr} > 0$	Fe, Co, Ru / Ni Ni/Pd	-

### 2.7.2.a) Estudo da interação Au/Ni em monocristais

No que diz respeito à reforma a vapor existe grande interesse no desenvolvimento de catalisadores com ligas superficiais [62]. Com este intuito, o entendimento da estrutura destas ligas combinados com o entendimento da relação entre a composição superficial e a reatividade do catalisador contribui no desenvolvimento de novos catalisadores. Superfícies de monocristais têm sido utilizadas como modelo da fase ativa de catalisadores. Vários trabalhos em ciência de superfície têm sido desenvolvidos de modo a aperfeiçoar as condições nas quais a atividade e estabilidade dos catalisadores sejam maiores.

Em vários estudos, não só em catálise, as ligas têm mostrado um conjunto de propriedades muito mais interessantes do que os metais elementares. Na catálise as ligas têm mostrado propriedades catalíticas bastante superiores as dos metais em suas propriedades individuais [63]. Neste enfoque, o sistema Au/Ni tem sido bastante estudado.

No caso do sistema Au/Ni, eles pertencem a classes diferentes, ou seja, não há miscibilidade destes dois componentes no *bulk*. No entanto, é possível a formação de liga estável na camada mais externa. O calor de solução do Au no Ni é grande e positivo (27 kJ/mol). NIELSEN et al [64] encontraram, por estudos de STM que, quando o ouro é adicionado a qualquer das superfícies de níquel de baixo índice, uma liga se forma na primeira camada de átomos. A FIGURA 2.11 mostra imagens STM de uma liga Au/Ni formada na primeira camada de átomos. Os átomos

de Ni próximos aos átomos de Au aparecem em pontos claros por causa de uma modificação na geometria e estrutura eletrônica, indicando que a atividade química dos átomos de níquel pode ser modificada pelos átomos de Au mais próximos [64].

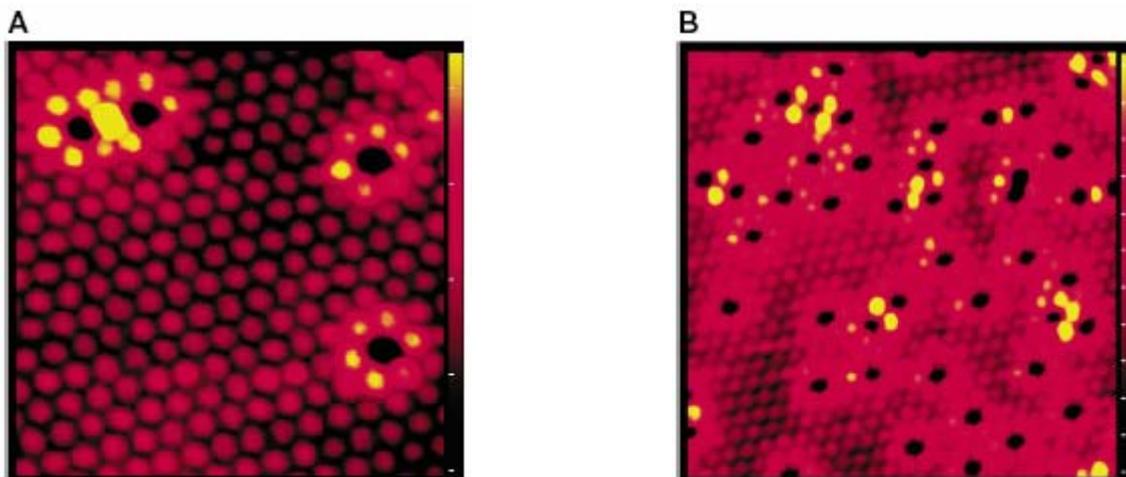


FIGURA 2.11 – Imagens STM de uma superfície Ni(111) com 2%(A) e 7% (B) de uma monocamada de Au. Os átomos de Au aparecem em preto na figura [64].

Os átomos de níquel nas camadas superficiais têm menor coordenação em comparação com os átomos no interior do *bulk*. Quando os átomos de Au estão em liga com a camada superficial, os átomos de Ni vizinhos sofrem acréscimo em sua densidade eletrônica, ou equivalentemente, um maior número de coordenação efetivo. Pode-se dizer então que os átomos de ouro que estão formando liga na camada superficial ajudam a minimizar a energia superficial do níquel.

O elemento ouro é considerado um dos metais menos reativos, sendo assim, considerada sua baixa reatividade, sua utilização em catálise heterogênea tem sido pouco estudada [65]. No entanto, estudos recentes comprovam que a adição de ouro altamente disperso sobre óxidos metálicos, mostra elevada alteração em suas propriedades químicas [66].

É esperado que a interface Au/Ni seja razoavelmente fina, uma vez que o diagrama de fases da liga AuNi do *bulk* mostra uma faixa larga de miscibilidade em temperaturas menores que 1000 K e solubilidades mútuas de Au e Ni são bastante limitadas em temperaturas menores [67]. Entretanto encontram-se na literatura estudos indicando que uma quantidade de ouro menor que uma monocamada sobre um monocristal de níquel tende a formar liga superficial [68].

Recentes interesses na investigação das propriedades químicas e catalíticas do ouro vêm desenvolvendo a utilização de catalisadores de ouro em processos químicos, controle de poluição e aplicação em células a combustível [65].

### 2.7.2.b) Adsorção de Álcalis

ROSTRUP-NIELSEN e CHRISTIANSEN citados por BENGAARD et al [44] observaram para o processo de reforma a vapor do metano, em testes com uma série de catalisadores de Ni e outros metais de transição, com e sem potássio adicionado, que a energia de ativação para a dissociação do metano permanecia praticamente constante enquanto a velocidade por unidade de área de superfície metálica decrescia fortemente com o aumento do teor de potássio. Os autores estudaram o efeito da adição de potássio na capacidade de adsorção de N<sub>2</sub>, levando em consideração que os átomos de N<sub>2</sub> se adsorvem exclusivamente nos sítios com defeitos. Eles observaram que a promoção dos catalisadores com potássio, não causava mudanças na área específica da fase ativa e a área total BET. Entretanto, a adição de potássio provocou efeito bastante pronunciado na capacidade de adsorção de N<sub>2</sub>, sugerindo que o número de sítios com defeitos (*steps*) é fortemente reduzido pelo potássio. BENGAARD e colaboradores [44] sugerem que o potássio se adsorve preferencialmente a sítios contendo átomos de níquel de baixa coordenação em sítios do tipo degrau e que isso determina a atividade dos catalisadores de níquel.

### 2.7.2.c) Adsorção de Au

BENGAARD e colaboradores [44] realizaram cálculos usando a teoria funcional de densidade para uma superfície de Ni contendo Au nas faces Ni(111) e (211). Os cálculos mostraram que o Au na borda dos “degraus” é favorecido em 36 kJ/mol em relação ao Au na face (111). Simulações de Monte Carlo em nanopartículas de Au/Ni mostraram que os átomos de Au movem-se preferencialmente para sítios de Ni de baixa coordenação. Mesmo em altas temperaturas, não foi observado nenhum átomo de Au no *bulk* da partícula de Ni. Além disso, os átomos de ouro não mostraram tendência a formar *clusters* sobre partícula de Ni.

Neste trabalho [44], os autores concluíram que promotores como potássio e ouro, ligam-se preferencialmente a átomos de níquel de baixa coordenação nos sítios do tipo degraus. Isto indica que o principal efeito da adição de promotores na minimização da deposição de carbono poderia ser a habilidade de suprimir o acesso do carbono aos sítios “steps” ou com defeitos.

#### 2.7.2.d) Adsorção de Ag

VANG e colaboradores [69] e LAURITSEN e colaboradores [70] estudaram a adição de Ag à superfície do Ni (100) e, segundo os autores, a adição de Ag leva ao bloqueio parcial de sítios do tipo degraus. É sugerido que a Ag se adsorve preferencialmente sobre os átomos de Ni de baixa coordenação. O catalisador de Ni promovido com Ag foi testado para a hidrogenólise do etano, e foi observado que a adição de Ag decresce a constante de velocidade em aproximadamente uma ordem de grandeza [70].

#### 2.7.3) Catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido com La e Ag para a reforma de hidrocarbonetos

Em uma patente desenvolvida por KAWAGOSHI et al. [71], foi estudada a aplicação de catalisadores de níquel suportado em alumina contendo prata e lantânio como promotores. Os autores desenvolveram um catalisador para reforma a vapor de hidrocarbonetos (butano e Nafta: 94,6%v parafinas, 0,2%v olefinas, 3%v naftênicos, 2,3%v aromáticos), no qual o níquel é o principal componente ativo e foram adicionados pelo menos 2mg de Ag como um promotor para cada 100g do catalisador e, como suporte, foi utilizada a alumina. O emprego da prata contribuiu na supressão da formação de coque e, este efeito promotor foi sugerido pelos autores como relacionado ao aumento da reatividade entre o carbono e o vapor proporcionado pela prata.

KAWAGOSHI et al. [71] adicionaram ao catalisador Ag/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elementos de terras raras (TR) ou uma mistura deles: La, Ce, Y, Pr e Nd, com uma razão atômica Ag/TR = 1. No caso do lantânio, sua adição contribuiu com a inibição da deposição de carbono e aumentou a resistência térmica do catalisador.

O bloqueio parcial da superfície do Ni pela adição de Ag, principalmente dos sítios de Ni de menor número de coordenação [69,70], pode estar relacionado com o decréscimo observado por KAWAGOSHI e colaboradores [71] na deposição de carbono durante a reforma de hidrocarbonetos.

## **2.8) Os promotores para os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Os catalisadores estudados no presente trabalho serão aplicados em reações de reforma do CH<sub>4</sub> na presença de água e/ou oxigênio, que são operadas em temperaturas bastante elevadas. Por isso tem-se a necessidade de um catalisador resistente à deposição de carbono em condições de baixa razão vapor/carbono, que seja resistente à oxidação do Ni em atmosfera oxidante e que apresente alta estabilidade térmica.

Para a minimização da deposição de C, foram estudados catalisadores de Ni promovidos com baixos teores de Ag e, para evitar a oxidação da fase ativa em atmosfera reacional, foi estudada a adição de um baixo teor de Pt.

A adição de pequenas quantidades de Pt ao catalisador de Ni, é bastante conhecida por ajudar a redução do Ni, deslocando a redução do NiO para menores temperaturas [72-74]. Este efeito no processo de redução do NiO na presença da Pt é atribuído ao *spillover* do hidrogênio [75]. De acordo com este efeito, durante o processo de redução da amostra de NiO promovida com Pt, como a Pt se reduz em temperaturas mais baixas, as partículas de Pt<sup>0</sup> se tornam sítios de dissociação de H<sub>2</sub> e o H atômico reduz as espécies de NiO em temperaturas menores do que o H<sub>2</sub> molecular. A adição de Pt ao NiO aumentaria a concentração de H no óxido, mas normalmente não diminuiria a energia de ativação da redução para abaixo da redução não catalisada [75].

E por fim, buscando-se um aumento na estabilidade térmica da alumina, o suporte foi modificado com o óxido de lantânio. Este promotor, de acordo com o que foi descrito anteriormente, pode conferir à alumina, uma maior resistência às altas temperaturas de reação e à perda de área específica.

### 2.8.1) Algumas propriedades de Ag, Pt e La

Na TABELA 2.7 estão apresentadas algumas propriedades gerais de Ag, Pt e La, utilizados como promotores dos catalisadores de Ni.

TABELA 2.7 – Algumas propriedades gerais de Ag, Pt e La [5].

Propriedade	Ag	Pt	La
Configuração eletrônica	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Número atômico	47	78	57
Massa molar	107,86	195,08	138,9
Eletronegatividade	1,93	2,28	1,1
Raio atômico (calculado)	165 pm	177 pm	-
Raio covalente	153 pm	128 pm	169
Potencial de redução	+0,8 eV	+1,2 eV	-2,52 eV
Raio de van der Waals	172 pm	175 pm	125

## 2.9) Fundamentos das principais técnicas utilizadas

### 2.9.1) FTIR do CO adsorvido

A espectroscopia na região do infravermelho, representa uma das mais importantes ferramentas na pesquisa em catálise [76].

A Radiação Infravermelha (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. Esta radiação se encontra na região com número de onda entre 14300 e 20  $\text{cm}^{-1}$ , sendo mais comumente utilizada na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , onde ocorrem ressonâncias com as vibrações moleculares. As posições e intensidades das bandas resultantes da absorção e emissão de radiação nesta região do espectro eletromagnético podem ser utilizadas tanto para a identificação ou a caracterização estrutural de um material, quanto à quantificação de um composto em uma mistura [77,78].

A espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada para caracterizar propriedades estruturais e superficiais de materiais sólidos, como catalisadores heterogêneos, bem como para investigar mecanismos e intermediários de reações que ocorrem sobre sua superfície. Uma grande vantagem da espectroscopia na região do infravermelho, é que esta técnica pode ser utilizada para estudar catalisadores *in situ* [79]. Na caracterização de catalisadores contendo metais de transição é possível operar em absorbância (ou transmitância) ou em reflectância. As propriedades superficiais de catalisadores heterogêneos baseados em metais de transição são normalmente examinadas usando-se moléculas sonda como CO, NO e  $\text{N}_2\text{O}$ , pois:

- Os espectros são simples e podem ser interpretados e relacionados diretamente com as características do catalisador;

- As vibrações moleculares não são afetadas significativamente pela adsorção destas moléculas na superfície do catalisador na faixa de 4000 – 1200  $\text{cm}^{-1}$ , onde as vibrações do sólido não interferem na vibração da molécula sonda. Quando as vibrações intrínsecas do sólido são muito fortes, o método de reflectância difusa é preferencialmente utilizado.

Na Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) as medidas são feitas sem a necessidade de preparação da amostra, em pastilhas auto-suportadas e em condições

apropriadas, os espectros de reflectância difusa são semelhantes aos espectros de transmissão e são qualitativamente interpretados da mesma forma. A luz total refletida consiste na reflexão especular, na qual o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, e na reflexão difusa, na qual a radiação entra na amostra e sofre reflexão, refração, espalhamento e absorção, antes de deixar a superfície em todas as direções. Se a componente especular for pequena, o espectro de reflectância difusa é semelhante ao de transmitância com algumas diferenças nas intensidades relativas das bandas.

Na Espectroscopia de Reflectância Difusa o espectro é descrito em função da equação Kubelka-Munk:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

onde:

K = coeficiente de absorção, uma função da frequência;

S = coeficiente de absorção e espalhamento;

$R_{\infty}$  = reflectância difusa da amostra infinitamente espessa, medida como função de  $\nu$ .

Se o coeficiente de espalhamento não depender da frequência, a função Kubelka-Munk transforma o espectro medido  $R_{\infty}(\nu)$  em espectro de absorção K ( $\nu$ ).

### **2.9.1.a) A adsorção de CO sobre catalisadores de metal suportado**

O monóxido de carbono sobre metais consiste em um dos sistemas de adsorção mais estudados na espectroscopia vibracional [80]. O forte dipolo associado com a ligação C-O torna esta molécula particularmente fácil de ser estudada. A frequência de estiramento da ligação C-O é bastante informativa sobre o ambiente direto da molécula. A frequência de estiramento da ligação C-O é um excelente indicador do modo como o CO está ligado ao substrato. O CO adsorvido linearmente, absorve em frequências entre 2000 e 2130  $\text{cm}^{-1}$ , o CO adsorvido na forma de ponte ou bidentado, entre 1880 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ , e o CO tridentado, abaixo de 1800  $\text{cm}^{-1}$ . A frequência de absorção depende do metal ao qual o CO está adsorvido, sua estrutura superficial e o grau de cobertura do CO. A dependência em

relação ao grau de cobertura de CO é devido a interações entre os dipolos das moléculas de CO, que resulta no aumento da frequência de estiramento de CO com o aumento no grau de cobertura [79].

A ligação em uma molécula de monóxido de carbono isolada, cujo diagrama de níveis de energia está apresentado na Figura 2.12, é resultante da combinação de um orbital híbrido  $sp_z$  do átomo de carbono com o orbital  $p_z$  do oxigênio para produzir uma ligação  $\sigma$ , enquanto os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  dos átomos de carbono e oxigênio se combinam para a formação de duas ligações  $\pi$ . Restando um par de elétrons isolado no orbital  $2s$  do oxigênio e um par isolado no orbital híbrido  $sp_z$  do carbono, que podem formar uma ligação coordenada em um complexo com um orbital receptor adequado tal como um orbital  $d$  em um átomo metálico. Ocorre então a formação de uma ligação  $\sigma$  entre o átomo de carbono e o átomo do metal. Uma vez que a formação de uma única ligação  $\sigma$  resulta em uma grande carga formal negativa no átomo central, considera-se que a retro-doação de um orbital metálico  $d$  para o orbital molecular antiligante  $\pi^*$  do CO, ocorre para remover o excesso de carga negativa e estabilizar a ligação [80].

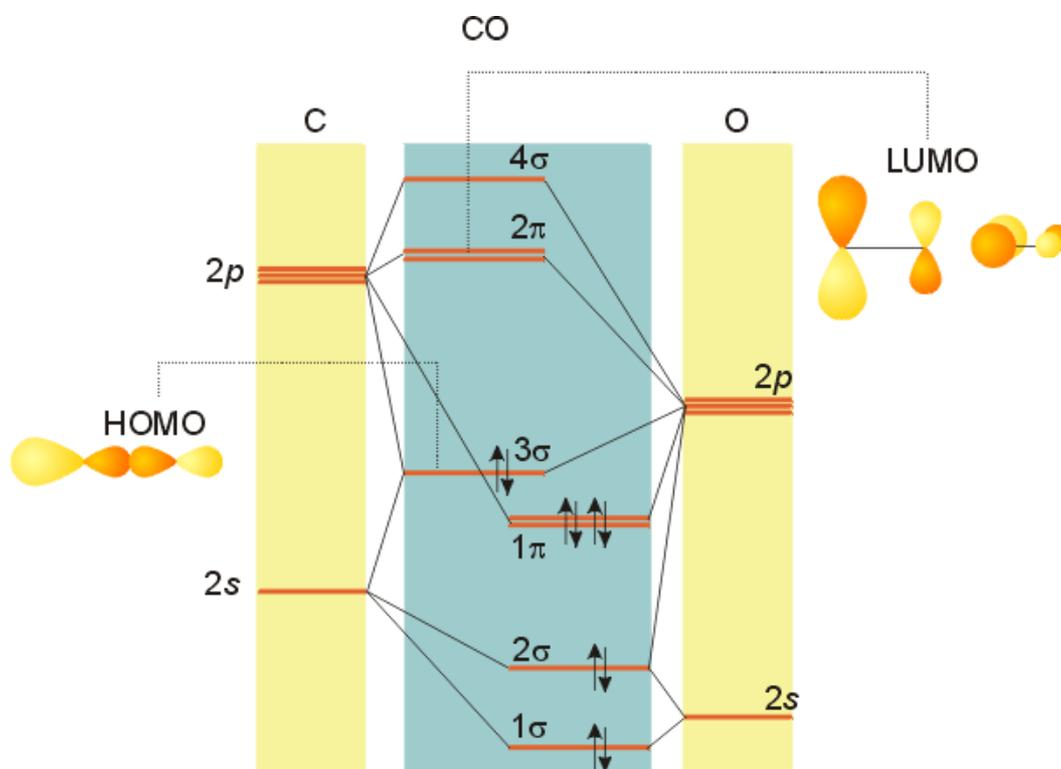


Figura 2.12 – Diagrama de níveis de energia dos orbitais moleculares do CO.

Para os metais de transição, os átomos metálicos ligados a um determinado átomo metálico na superfície, terão disponíveis orbitais  $d$  parcialmente preenchidos com simetria apropriada para formar ligações  $\pi$  com o átomo de metal determinado e então competir com a molécula de CO adsorvida pelos elétrons do metal adsorvente. A extensão desta competição dos átomos metálicos vizinhos pelos elétrons, vai determinar a frequência e o coeficiente de extinção molar para a banda da ligação C-O da molécula adsorvida. Como um átomo metálico pode ocupar uma posição em diferentes faces cristalinas ou uma posição em arestas, cantos ou deslocamentos da superfície, o número de coordenação do átomo metálico e a competição por elétrons, variam [80].

Na FIGURA 2.13 está apresentado o modelo proposto por SHRIVER e ATKINS [81] para interação metal-CO.

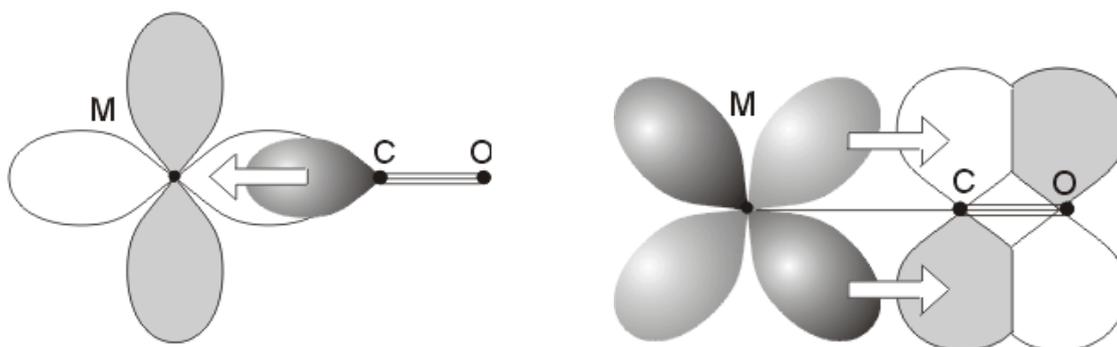


FIGURA 2.13 – Formação da ligação CO-metal [81].

### **2.9.2) Espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES [82-83]**

A técnica de absorção de raios X fornece informações a respeito da estrutura local de um material. A técnica é baseada na absorção dos raios X e a criação de fotoelétrons que são espalhados por átomos vizinhos na estrutura. Efeitos de interferência são visíveis no espectro de absorção de raios X e dão informações detalhadas da distância, número e tipo de vizinhos do átomo absorvedor. O fenômeno é conhecido desde 1920, mas somente pode ser aplicado com o surgimento das fontes de raios X provenientes da luz síncrotron nos anos 1970.

Considerando-se o espectro de absorção de um átomo livre que possui um elétron com energia de ligação  $E_b$ , se este átomo é irradiado com raios X de energia  $h\nu$ , a absorção se dá quando  $h\nu \geq E_b$  e o elétron deixa o átomo com uma energia cinética  $E_k = h\nu - E_b$ . O espectro de absorção de raios X contém então, uma série de arestas correspondentes a todos os elétrons presentes no átomo, mas não apresenta nenhuma estrutura adicional.

A estrutura fina é observada se o átomo está cercado de vizinhos. Neste caso, o fotoelétron que pode ter caráter de onda ou partícula, pode ser retro-espalhado de um átomo vizinho. Devido ao caráter de onda, os elétrons retirados e os retro-espalhados causam interferência. Dependendo do comprimento de onda do elétron, a distância entre o átomo emitido e o espalhador assim como o deslocamento de fase causado pelo espalhamento, a interferência entre as ondas pode ser destrutiva ou construtiva. Como resultado, a seção de corte para a absorção de raios X é modulada pela interferência entre as ondas de fotoelétrons. O espectro de absorção de raios X exibe uma estrutura fina que se estende por algumas centenas de eV acima da borda de absorção.

O espectro de absorção de raios X é normalmente dividido em duas regiões: a próxima da borda (XANES) – tipicamente a 30eV da principal borda de absorção e a estrutura fina estendida (EXAFS).

A região de XANES é de maior interesse neste trabalho. A forma e a posição da borda de absorção são sensíveis ao estado de oxidação, tipo de ligante e ambiente de coordenação. XANES pode ser usado como impressão digital para a identificação de fases.



### 3) Objetivo

O objetivo deste trabalho é o estudo da influência da adição de baixos teores de Ag e Pt e da modificação do suporte com La, nas propriedades catalíticas e superficiais de catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para as reações de reforma a vapor, autotérmica e oxidação parcial do CH<sub>4</sub>.



## 4) Materiais e Métodos

### 4.1) Reagentes utilizados

#### 4.1.1) Reagentes sólidos

Como suporte para os catalisadores preparados foi utilizada a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da marca Strem Chemicals.

Utilizou-se o Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ([Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O) – nitrato de níquel hexahidratado, 99,39% de pureza, da marca Aldrich, como precursor de Ni para a preparação dos catalisadores.

O AgNO<sub>3</sub> – nitrato de prata, 99,8% de pureza, da marca Merck, foi utilizado como precursor de Ag para a preparação dos catalisadores.

O H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.5H<sub>2</sub>O – hidrogenohexacloroplatinato (IV) pentaidratado, da Umicore, foi utilizado como precursor de Pt.

O sal La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.xH<sub>2</sub>O – nitrato de lantânio hidratado, 99,9% de pureza, da marca Aldrich foi utilizado como fonte de lantânio para modificação do suporte.

#### 4.1.2) Gases

Os gases utilizados nos ensaios e tratamento dos catalisadores foram:

- Ar comprimido medicinal (AGA);
- He – gás hélio 99,997% (AGA);
- H<sub>2</sub> – gás hidrogênio 99,997% (AGA);
- N<sub>2</sub> – gás nitrogênio 99,997% (AGA);
- Ar – gás argônio 99,999% (AGA);
- CO – gás monóxido de carbono 99,999% (AIR LIQUIDE);
- CH<sub>4</sub> – gás metano 99,95% (AGA);
- O<sub>2</sub> – gás oxigênio 99,95% (AGA);
- CO<sub>2</sub> – gás dióxido de carbono;
- 5%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> – mistura para calibração (AGA).

## **4.2) Preparação dos Catalisadores**

### **4.2.1) Modificação do suporte**

O suporte utilizado foi preparado a partir de uma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta foi submetida a um tratamento térmico, no qual a amostra foi aquecida até 500°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por 8h em fluxo de ar sintético de 80mL/min.

O suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após o tratamento térmico foi submetido a um processo de modificação com a impregnação de lantânio. Para tal, foi adicionada à  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> uma solução aquosa de nitrato de lantânio na concentração adequada, de modo a ser obtido o teor de lantânio desejado no suporte.

A solução de lantânio foi preparada de modo que fosse utilizado 1,0 mL de água deionizada para cada grama de suporte a ser impregnado. A solução de lantânio foi então adicionada gota a gota à alumina contida num copo de béquer mantido em banho-maria (aproximadamente 90 – 100°C). Deste modo, mexendo-se continuamente, mantinha-se o suporte sempre seco. Por fim, a amostra foi seca por 12 h em estufa a 100°C e submetida, então, a um tratamento térmico aquecendo-se a amostra até 900°C com taxa de aquecimento de 3°C/min permanecendo 8h nesta temperatura em fluxo de 80 ml/min de ar comprimido.

### **4.2.2 - Obtenção dos precursores**

Para a impregnação da fase ativa Ni ou Ag/Ni, foram preparadas soluções aquosas de nitrato de níquel hexahidratado e de nitrato de prata na proporção adequada de cada sal para que fosse obtida a massa desejada do metal de interesse. Esta solução foi adicionada gota a gota ao suporte, contendo ou não lantânio, em um copo de béquer mantido em banho-maria. A cada pequena adição da solução o suporte era misturado vigorosamente de modo que a cada nova adição da solução de precursores metálicos, o suporte estivesse seco. A temperatura do banho foi mantida entre aproximadamente 90 – 100°C.

Após a impregnação da fase ativa, o precursor obtido foi mantido em estufa por 12h a 100°C, sendo em seguida submetido a um tratamento térmico

aquecendo-se a amostra até 450°C com taxa de aquecimento de 3°C/min permanecendo nesta temperatura por 2h em fluxo de ar sintético (80 mL/min).

Para a série de catalisadores contendo Pt como promotor, foram preparadas soluções aquosas contendo a massa adequada do precursor de Pt, de modo que as amostras tivessem em sua composição 0,05% em massa de Pt. Estas soluções foram impregnadas em catalisadores de 15%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 15%Ni/12%La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> já calcinados, sendo este método chamado de *impregnação sucessiva*. Os precursores foram mantidos em estufa por 12h a 100°C e em seguida foi realizado o mesmo tratamento térmico descrito anteriormente.

Adicionalmente, foi preparada uma amostra 10%Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pela impregnação da  $\gamma$ -alumina calcinada a 900 °C com uma solução aquosa de AgNO<sub>3</sub> na concentração desejada. O método de impregnação e posterior tratamento térmico utilizados foram os mesmos descritos anteriormente para os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Todas as amostras preparadas e suas respectivas composições e denominações neste trabalho, estão listadas na TABELA 4.1.

TABELA 4.1. Composição nominal dos catalisadores preparados e denominação utilizada neste trabalho (os valores correspondem à porcentagem em massa de cada elemento).

Amostra	%Ag	%Pt	%Ni	%La	Denominação
5%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	5	-	5NiAl
0,6%Ag-5%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	-	5	-	0,6Ag5NiAl
15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	15	-	15NiAl
0,1%Ag-15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	-	15	-	0,1Ag15NiAl
0,3%Ag-15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	-	15	-	0,3Ag15NiAl
0,6%Ag-15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	-	15	-	0,6Ag15NiAl
0,05%Pt-15%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,05	15	-	0,05Pt15NiAl
15%Ni/12%La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	15	12	15Ni12LaAl
0,3%Ag-15%Ni/12%La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	-	15	12	0,3Ag15Ni12LaAl
0,05%Pt-15%Ni/12%La-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0,05	15	12	0,05Pt15Ni12LaAl
10%Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	-	-	-	10AgAl

### 4.3 - Ensaios de Atividade e Estabilidade dos Catalisadores

Os ensaios de atividade e estabilidade dos catalisadores foram realizados em reator tubular de quartzo, de leito fixo, em uma unidade de reação representada no esquema da FIGURA 4.1.

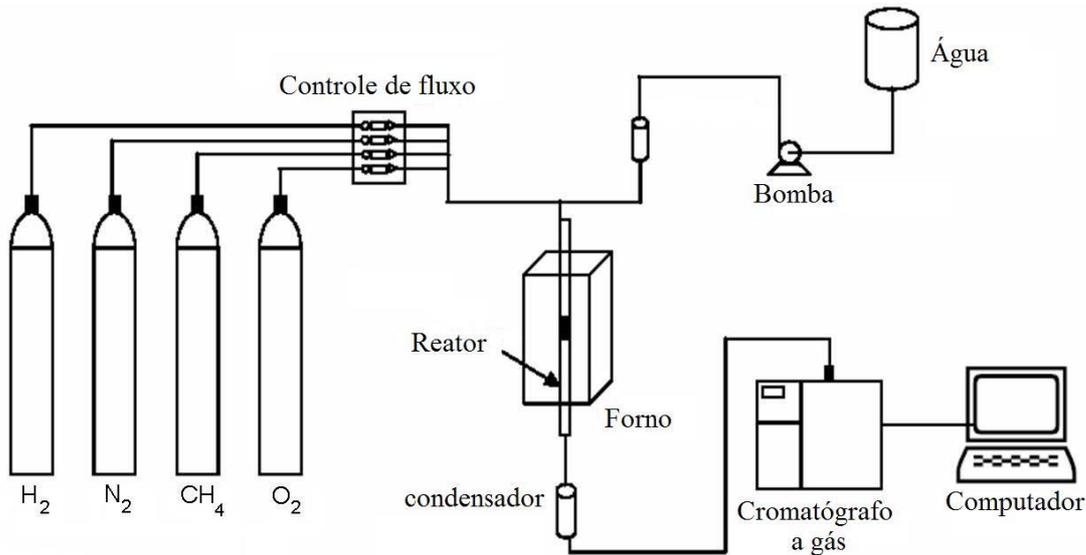


FIGURA 4.1 – Representação simplificada da unidade utilizada para a realização dos ensaios catalíticos.

Os efluentes da reação foram separados e identificados por um cromatógrafo a gás da marca VARIAN modelo 3400. A análise da composição do efluente seco foi realizada empregando-se um detector de condutividade térmica e duas colunas cromatográficas:

- Porapak N – granulometria 80/100, 12' x 1/8", para separação do dióxido de carbono;
- Peneira molecular 5A – granulometria 45/60, 4' x 1/8", para separação do nitrogênio, metano e monóxido de carbono.

Pode-se dividir o esquema da unidade reacional utilizada (FIGURA 4.1) em três seções: a de alimentação, a de reação e aquela em que é feita a análise. A seção de alimentação contém cilindros dos gases H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Após a redução

da pressão do cilindro por meio de válvula reguladora, a vazão de cada gás é regulada por um controlador de fluxo até o valor desejado. A água deionizada é levada até o vaporizador por uma bomba de pistão, e passa por um vaporizador a 270°C onde é misturada com os outros gases em razão determinada.

Utilizou-se um reator de quartzo com um braço lateral por meio do qual entram os gases, e outra abertura, em que é inserido um termopar em um poço de termopar, também de quartzo, localizado ao longo do eixo do reator. A extremidade inferior do poço deve estar em contato com o catalisador, que, na forma de pó, é colocado sobre um leito de lã de quartzo e quartzo moído.

Após a passagem pelo reator, os efluentes passam por um condensador e em seguida o líquido é separado dos gases. A água é liberada, seguindo um caminho diferente daquele dos gases, que passam por uma peneira molecular (13X) que retira a umidade remanescente. Os gases são então direcionados à seção de análise deste sistema, constituída por um cromatógrafo a gás. Nele, os dados obtidos são mostrados e armazenados em um computador também acoplado ao sistema. O Cromatógrafo a Gás permite identificar os produtos da reação e calcular a concentração aproximada dos mesmos, mediante injeções feitas ao longo do período de reação. É possível também, através das medidas cromatográficas, observar a ocorrência de uma possível desativação do catalisador em estudo.

#### **4.3.1) Medida de energia de Ativação – Reforma a vapor do CH<sub>4</sub>**

As taxas da reforma a vapor do CH<sub>4</sub> foram medidas à pressão ambiente, utilizando-se os catalisadores na forma de pó (100 mg) diluídos em quartzo (300 mg) de granulometria similar para reduzir efeitos difusivos. As amostras foram reduzidas a 800°C sob fluxo de H<sub>2</sub> por 2h. Uma mistura reacional mantida na razão CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub> igual a 1:2:0,61 e uma pressão total de 130 kPa foi alimentada ao reator. O H<sub>2</sub> foi adicionado à alimentação para manter o catalisador reduzido, assim como utilizado no processo industrial. O fluxo total e a temperatura foram variados na faixa de 100-300 cm<sup>3</sup>/min de 420 a 510°C, respectivamente. As taxas de TOF do CH<sub>4</sub> em conversão do metano igual a zero foram calculadas através da curva da taxa de reação versus conversão do metano. A taxa de reação foi obtida em

condições diferenciais, as limitações devido às resistências de transferência de calor e massa externa e internamente às partículas, foram minimizadas aplicando-se critérios experimentais. Os valores de  $E_a^{ap}$  e  $\ln A$  foram obtidos por meio de ajuste dos dados experimentais à equação:

$$TOF_{dir(T)} = Ae^{-E_a^{ap} / RT} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Para estudar o comportamento dos catalisadores mediante condições de reação desativantes (baixa razão vapor/carbono e temperatura mais elevada) foram realizados os ensaios de estabilidade. Nestes ensaios aumentou-se a temperatura para 600°C e a razão V/C foi reduzida para 1/2, portanto a mistura H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O / CH<sub>4</sub> de alimentação do reator passou a ser 55 / 40 / 9,375 / 75. Após o início da alimentação do reator com CH<sub>4</sub>, manteve-se o mesmo na temperatura de reação (600 – 700°C) por 6 horas, sendo os ensaios interrompidos antes deste tempo nos casos em que ocorreu o bloqueio da passagem de gás no reator, devido à intensa deposição de carbono.

A taxa de conversão do Metano foi calculada pela seguinte relação:

$$\%CH_{4\text{convertido}} = \frac{(CH_4 + CO + CO_2) - CH_4}{(CH_4 + CO + CO_2)} \quad (\text{Eq 4.2})$$

CH<sub>4</sub> = quantidade de CH<sub>4</sub> não reagido em mol

CO = quantidade de CO produzido em mol

CO<sub>2</sub> = quantidade de CO<sub>2</sub> produzido em mol

CH<sub>4</sub> + CO + CO<sub>2</sub> = quantidade total de C presente na reação em mol

#### 4.3.2) Ensaios de estabilidade – Reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>

Os ensaios de estabilidade em condições de reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>, foram realizados a 800°C utilizando-se 40mg de catalisador diluído em 70mg de SiC, para homogeneizar o leito e evitar a formação de pontos quente (*hot spots*). Após a redução dos catalisadores em fluxo de H<sub>2</sub> puro de 40ml/min a 500°C, foi retirada a alimentação com H<sub>2</sub> e introduzida a alimentação com 40ml/min de N<sub>2</sub>.

Com uma taxa de aquecimento de 5°C/min o reator foi aquecido até a temperatura de reação de 800°C. Iniciava-se primeiramente com a alimentação de vapor de água e em seguida CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>. Os testes foram realizados durante 24h sob fluxo da mistura CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> igual a 75 : 37,5 : 48,75 : 40.

A fração molar de cada componente dos gases de saída do reator foi calculada em função da soma das frações molares de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> que foi considerada igual a 1.

#### **4.3.3) Ensaios de estabilidade – Oxidação Parcial do CH<sub>4</sub>**

Os ensaios de estabilidade em condições de oxidação parcial do CH<sub>4</sub>, foram realizados a 800°C utilizando-se 40 ou 20 mg de catalisador diluído em 70mg de SiC. Após a redução dos catalisadores em fluxo de H<sub>2</sub> puro de 40 mL/min a 500°C, foi retirada a alimentação com H<sub>2</sub> e introduzida a alimentação com 40ml/min de N<sub>2</sub>. Com uma taxa de aquecimento de 5°C/min o reator foi levado à temperatura de reação de 800°C. Atingida a temperatura de reação, iniciava-se a alimentação com CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>. Os testes foram realizados durante 24 h (para 40 mg de catalisador) e 12 h (para 20 mg de catalisador) sob fluxo da mistura CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> igual a 75 : 37,5 : 40.

#### **4.3.4) Ativação do catalisador em atmosfera de Oxidação Parcial do CH<sub>4</sub>**

Os catalisadores, sem prévia redução em H<sub>2</sub>, foram aquecidos até 300°C sob fluxo de N<sub>2</sub>. Nesta temperatura, foi iniciada a alimentação com CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> resultando na mistura CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> igual a 75 : 37,5 : 40. Os efluentes foram analisados neste patamar e em seguida, a temperatura foi aumentada para 400°C. Após a análise dos efluentes, a temperatura de reação foi aumentada a cada 100°C, de 300°C até 800°C. Em seguida, foi realizado o procedimento inverso, diminuindo-se a temperatura a cada 100°C analisando-se os efluentes em cada patamar de temperatura.

#### **4.4) Espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier do CO adsorvido (DRIFTS-CO)**

As medidas foram realizadas em espectrofotômetro FTIR NICOLET 4700 MAGNA equipado com sistema de vácuo e detector MCT (telureto de mercúrio e cádmio) operado à temperatura do nitrogênio líquido.

Utilizando-se o micro-reator de célula DRIFT (célula utilizada para análise de reflectância difusa na região do infravermelho), os catalisadores foram submetidos a um processo de redução sob fluxo de mistura  $H_2$  (20%)/ $N_2$ , com taxa de aquecimento de aproximadamente  $10^\circ C/min$  mantendo-se a temperatura por 2 horas a  $500^\circ C$ . Em seguida, a amostra foi resfriada até  $400^\circ C$  sob fluxo constante da mistura. A partir desta temperatura, o resfriamento foi realizado sob fluxo de He puro até a temperatura de  $25^\circ C$ .

Após a estabilização da temperatura da célula DRIFT em  $25^\circ C$ , foi realizado o estudo da adsorção do CO sobre os catalisadores por meio de pulsos de CO com diferentes pressões do gás ( $P_{CO}$ ) sob fluxo contínuo de  $N_2$ . Após cada pulso, aguardava-se cinco minutos, para então ser realizada a aquisição dos espectros de infravermelho, repetindo a operação até a estabilização da intensidade das bandas do CO adsorvido. Cada espectro é resultado de 64 *scans* com resolução de  $4cm^{-1}$ .

Após a adsorção de CO, foi realizada a dessorção do CO sobre os catalisadores, com aumento da temperatura na seqüência 50, 100, 150, 200 e  $250^\circ C$  sob fluxo de  $N_2$ . Após cada aumento de temperatura, havia um intervalo de 5 minutos para estabilização, então eram coletados os espectros, a temperatura era reduzida para a ambiente e era coletado novo espectro, para então novo aumento de temperatura.

A coleta do espectro a temperatura ambiente foi utilizada para evitar um problema encontrado em experimentos anteriores, visto que o coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) é dependente da temperatura, e espectros coletados em temperatura diferente da ambiente, podem ter a intensidade das bandas alterada, levando a interpretações errôneas.

#### 4.4.1) Célula DRIFT

Para a realização dos ensaios de adsorção do CO utilizou-se uma célula DRIFT HTHV Spectra Tech, esquematizada na FIGURA 4.2, constituída por um micro-reator de alumina microporosa na forma de cadinho acoplado a uma matriz de aço inoxidável. O micro-reator contém um termopar do tipo K (Crommel Alummel) para medir a temperatura diretamente na amostra. A célula possui um domo de aço inoxidável com janela de  $\text{CaF}_2$ . Ao redor do domo há uma serpentina para a circulação de água, com a finalidade de refrigerar a janela de  $\text{CaF}_2$ . Na matriz de aço há ainda quatro conectores para as entradas e saídas dos gases e água.

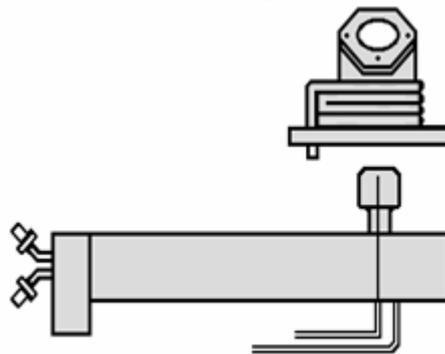


FIGURA 4.2 – Célula DRIFT HTHV – Spectra Tech utilizada nos ensaios de Adsorção de CO.

#### 4.4.2) Linha de gases da célula DRIFT

A FIGURA 4.3, apresenta esquematicamente a linha de gases utilizada nos ensaios de adsorção do CO.

O sistema utilizado para a realização dos ensaios de adsorção do CO é constituído por um sistema de alimentação dos gases  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ , CO acoplados em série com filtros e controladores de vazão, que permitem a medida dos fluxos dos gases. As linhas dos gases são construídas com tubos de 1/8" de aço e/ou cobre.

A linha do gás  $\text{N}_2$  contém um filtro com Mn/celite para a remoção de traços de oxigênio e um filtro com a zeólita 13X para a remoção de água, acoplados em série. A linha do gás  $\text{H}_2$  contém um filtro com  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para a remoção de traços

de oxigênio e um filtro com zeólita 13X, acoplados em série. A linha do gás CO possui um filtro recheado com quartzo finamente moído, que opera à temperatura de 300°C, para a remoção de possíveis carbonilos metálicos presentes no gás.

O sistema possui válvulas de três vias que possibilitam realizar um *by pass* pelo micro-reator da célula DRIFT, tornando possível o ajuste da vazão dos gases H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO, ativação dos catalisadores e o ajuste das condições operacionais. Além disso, utilizando-se o “*by pass*” foi possível realizar constantes ativações dos filtros empregados para a purificação dos gases.

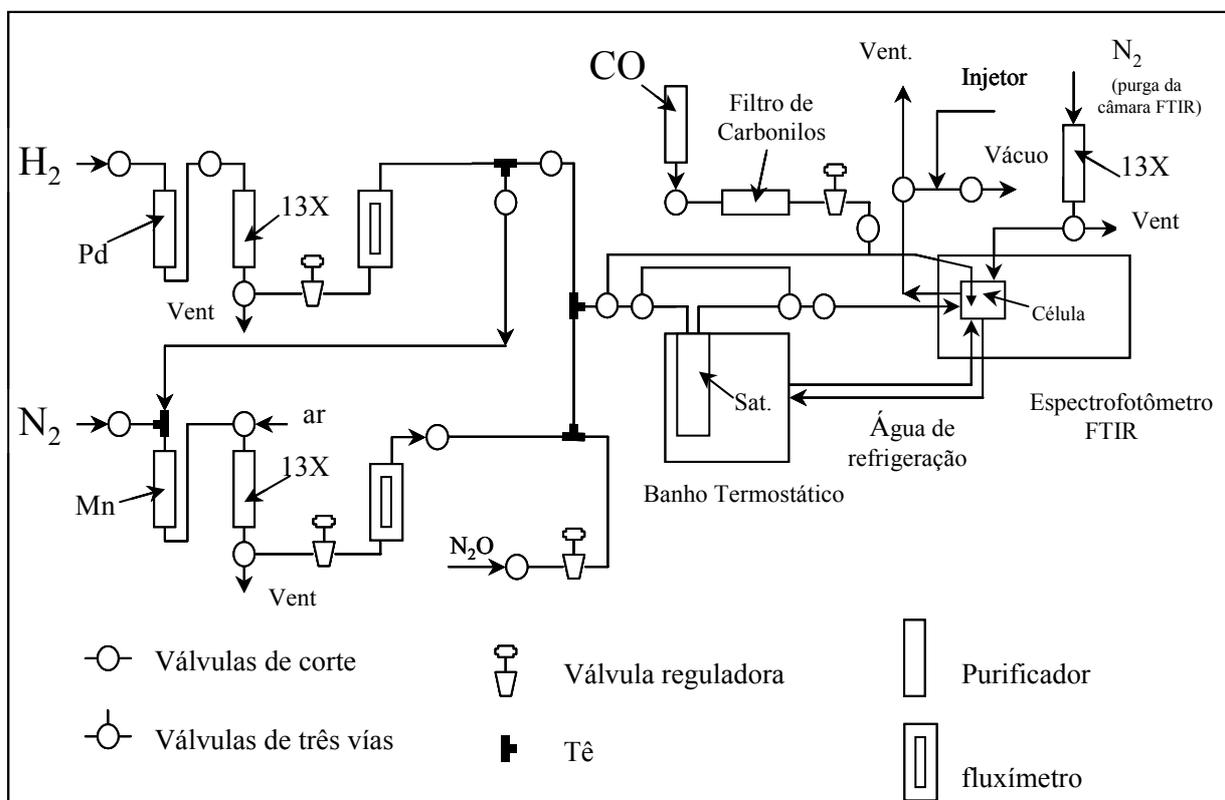


FIGURA 4.3 – Esquema representativo da linha de gases utilizada para os experimentos de FTIR do CO adsorvido.

#### **4.5) Espectroscopia de Absorção de Raios X (X-ray absorption near edge structure - XANES)**

Os experimentos na região de XANES foram realizados na linha de luz D06A – DXAS (Espectroscopia de absorção de raios X dispersivo) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP.

Um monocromador Si (1 1 1) foi utilizado para selecionar o feixe de raios X da luz síncrotron, produzido pelo anel de 1.37 GeV e uma corrente máxima de 200 mA. Os espectros na borda K do Ni foram coletados no modo transmissão na faixa de energia de fótons entre 8200 e 8800 eV utilizando-se uma câmara CCD. As amostras oxidadas foram aquecidas sob fluxo das misturas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, CO/N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> (fluxo total de 75 ml.min<sup>-1</sup>) e sob aquecimento da temperatura ambiente até 700°C com taxa de aquecimento de 10°C/min<sup>-1</sup>. Os espectros na região de XANES na borda K do Ni foram coletados *in situ*.

#### **4.6) Técnicas adicionais de caracterização dos catalisadores**

##### **4.6.1) Medida de Área Específica e Volume de Poros (B.E.T.)**

A medida de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) das amostras foi realizada em equipamento Quanta Chrome Nova 1200. Os dados foram obtidos por fluxo de uma mistura de 10% N<sub>2</sub>/He como gás de medida; o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 2 atmosferas e pressões relativas ( $P/P_0$ ) inferiores a 0,3.

Antes da determinação da área, as amostras foram pré-tratadas por pouco mais de uma hora a 200°C de modo a remover a água adsorvida. Foi utilizado um detector de condutividade térmica (TCD).

##### **4.6.2) Redução à Temperatura Programada (TPR)**

Os perfis de TPR foram obtidos neste trabalho empregando-se dois equipamentos, um deles, Micromeritics Pulse ChemiSorb 2707 que corresponde aos perfis obtidos na Seção 5 utilizando-se 0,015 g de amostra, e uma mistura H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

como referência. Já o outro equipamento utilizado, de menor sensibilidade, por isso a massa de catalisador utilizada foi maior (0,060 g), utiliza N<sub>2</sub> como gás de referência. O segundo equipamento foi utilizado para a aquisição dos perfis apresentados nas seções 6 e 7 deste trabalho. O procedimento adotado para a obtenção dos perfis de TPR nos dois equipamentos foi o mesmo, no entanto, algumas diferenças podem ser observadas devido a variações de sensibilidade dos equipamentos.

A amostra já submetida a tratamento térmico foi colocada em um reator de quartzo em forma de U e aquecida a uma taxa de 10°C/min em um fluxo de 30ml/min de uma mistura 5%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> até 1000°C. A água produzida era “capturada” por um *trap* mantido a -20°C. O fluxo da mistura gasosa H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> era controlado por controlador de fluxo mássico. Este mesmo fluxo gasoso é então analisado por um detector de condutividade térmica (DCT), sendo calibrado por injeções de quantidades conhecidas de hidrogênio em fluxo de nitrogênio.

#### 4.6.3) Difração de Raios X (DRX)

As análises de Difração de raios X das amostras foram realizadas em um difratômetro Rigaku Multiflex utilizando-se radiação K<sub>α</sub> do Cu. Os difratogramas foram coletados na faixa de 2θ de 5 a 75° com passo de 0.02 °/s.

Foram obtidos os difratogramas de raios X das amostras após a calcinação (na forma oxidada) e das amostras reduzidas. Estas amostras foram tratadas sob fluxo de H<sub>2</sub> a 500°C por 2h, e o resfriamento foi realizado em fluxo de N<sub>2</sub>. À temperatura ambiente, os catalisadores foram submetidos a um fluxo de 1%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por alguns minutos levando à passivação da superfície. Em seguida, foi realizada a difração de raios X das amostras.

O tamanho estimado de cristalito de Ni das várias amostras, foi calculado utilizando-se a equação de Scherrer:

$$\tau = \frac{(k.\lambda)}{(\beta.\cos\theta)} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

onde:

$\tau$  = tamanho do cristalito

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios X

$\beta$  = largura a meia altura (em rad)

k = constante (0,9 para cristalitos esféricos)

$\theta$  = ângulo de Bragg do pico escolhido

#### 4.6.4) Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Os dados de XPS foram obtidos em um espectrômetro VG Scientific ESCALAB II, com fonte Al  $K\alpha$  monocromática ( $E = 1487$  eV) no Instituto de Catálise da Academia Búlgara de Ciências em Sofia, Bulgária. As amostras foram preparadas na forma de *pellets* e previamente reduzidas como descrito na seção de preparação dos catalisadores. Após a transferência para o porta-amostras, as amostras foram reduzidas *in situ* na câmara de pré-tratamento do XPS pelo aquecimento até  $500^\circ\text{C}$  sob fluxo de uma mistura de  $25\%\text{H}_2/\text{N}_2$  por 2 h. A pressão residual no interior da câmara de análise foi mantida abaixo de  $1 \times 10^{-9}$  torr. As energias de ligação (EL) de O 1s, Al 2p, Ni 2p e Ag 3d foram determinadas ajustando-se o espectro medido e usando como referência a banda em 284,6 eV do C 1s. As energias de ligação foram estimadas com uma resolução de  $\pm 0,2$  eV.

#### 4.6.5) Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os catalisadores foram analisados por MET utilizando-se um microscópio JEM 3010, operando a 300 kV ( $1.7 \text{ \AA}$  de resolução pontual) no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. As amostras foram suspensas em isopropanol e gotejadas em uma tela de cobre recoberta com carbono para a análise por MET.

#### 4.6.6) Análise termogravimétrica (ATG) das amostras usadas

As análises termogravimétricas foram realizadas após os testes de estabilidade na reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ , para quantificar o carbono depositado durante os ensaios. O equipamento utilizado para as medidas foi o SDT 2960

Simultaneous DSC-TGA TA-Instruments. As análises foram realizadas na termobalança com aquecimento de uma massa conhecida da amostra sob fluxo de ar sintético a uma taxa de 10°C/min da temperatura ambiente até 1000°C. A quantidade de carbono depositada foi calculada utilizando-se os dados obtidos de variação de massa em função da temperatura.

#### **4.6.7) Oxidação à temperatura programada (TPO) das amostras usadas**

Os ensaios de oxidação à temperatura programada foram realizados em uma unidade multipropósito acoplada a um Espectrômetro de massas (Balzers Omnistar). As amostras (utilizadas nos ensaios de estabilidade na reforma a vapor) passaram primeiramente por um processo de secagem sob fluxo de He a 150°C por 1h. Em seguida, as amostras foram resfriadas até temperatura ambiente, iniciando-se um tratamento térmico sob fluxo de mistura 5%O<sub>2</sub>/He (30mL/min) com taxa de aquecimento de 10°C/min até 800°C.

## 5) Catalisadores de Ni suportado em alumina para a reforma a vapor do CH<sub>4</sub>: efeito da adição de Ag na minimização da deposição de carbono [85]

O processo de reforma a vapor do metano ocorre em altas temperaturas e torna-se mais viável à medida que a razão vapor/carbono está mais próxima da estequiométrica [44]. Por outro lado, catalisadores suportados de metais não-nobres como Ni, Co e Fe, são ativos para a formação de fibras de carbono e nanotubos de carbono a partir de hidrocarbonetos ou do CO [86]. Nestas condições próximas a razão vapor/carbono estequiométrica, o carbono gráfico se forma sobre o catalisador de Ni e provoca um aumento na pressão de reação pelo bloqueio do leito catalítico, interrompendo o fluxo de gases e por consequência, a reação.

Diferentes metodologias têm sido aplicadas para evitar a deposição de carbono modificando-se as propriedades superficiais do catalisador de Ni suportado. Uma das metodologias é baseada no controle de tamanho de partículas (*ensemble size control*). O enxofre é um dos elementos utilizados para controlar o tamanho das partículas, por meio do método *sparg* [86-88], consistindo no “envenenamento” de parte dos sítios pelo S, bloqueando a formação dos filamentos de carbono. Outra metodologia é baseada na prevenção da formação do carbeto de Ni [43]. Elementos como Ge, Sn, Ps, As, Sb ou Bi são utilizados como promotores para a supressão da formação do carbeto de Ni. Alguns autores sugerem que o carbeto de Ni é o intermediário na rota para a formação de carbono [34,89]. Uma terceira metodologia está relacionada com a mudança na estrutura superficial do Ni por meio da formação de uma liga superficial. A formação de uma liga superficial é baseada na energia de segregação ( $e_{segr}$ ) e energia de mistura ( $e_{mist}$ ) [62]. Metais tais como a Ag e o Au sobre o Ni mostram parâmetros de  $e_{segr} < 0$  e  $e_{mist} > 0$ , o que significa que estes metais devem permanecer na superfície do Ni. Como consequência, Ag e Au têm sido utilizados como promotores para a modificação da superfície do Ni com a finalidade de minimização da deposição de carbono [90-92].

Esta seção do trabalho será dedicada ao estudo dos efeitos da adição de Ag ao catalisador de Ni suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reforma a vapor do metano e a correlação entre as propriedades superficiais e catalíticas, assim como os efeitos na minimização da deposição de carbono.

### 5.1) Caracterização dos catalisadores

A área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume de poro e dispersão metálica das amostras  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $y\text{NiAl}$  e  $x\text{Ag}y\text{NiAl}$  estão apresentados na TABELA 5.1.

TABELA 5.1 – Área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume de poro ( $V_p$ ) e dispersão do Ni para as amostras  $x\text{Ag}-y\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Catalisadores	Ag %	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Dispersão do Ni (%) (TPD- $\text{H}_2$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	78	0,20	-
5NiAl	-	76	0,19	-
15NiAl	-	67,3	0,17	5,7
0,1Ag15NiAl	0,1	67,0	0,17	5,7
0,3Ag15NiAl	0,3	67,3	0,17	5,0
0,6Ag15NiAl	0,6	67,0	0,17	3,0

É possível observar que os valores de área específica e o volume de poros de 15NiAl e as amostras  $x\text{Ag}y\text{NiAl}$  decrescem se comparados com o suporte alumina, devido ao bloqueio de parte dos poros da alumina pelo óxido de Ni. Além disso, não é observada influência significativa do teor de Ag na área específica dos catalisadores. Pode ser observado também, que a dispersão metálica das amostras contendo 15% de Ni, diminui com o aumento no teor de Ag.

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras 15NiAl, 0,3Ag15NiAl e 0,6Ag15NiAl, calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  estão apresentados na FIGURA 5.1.

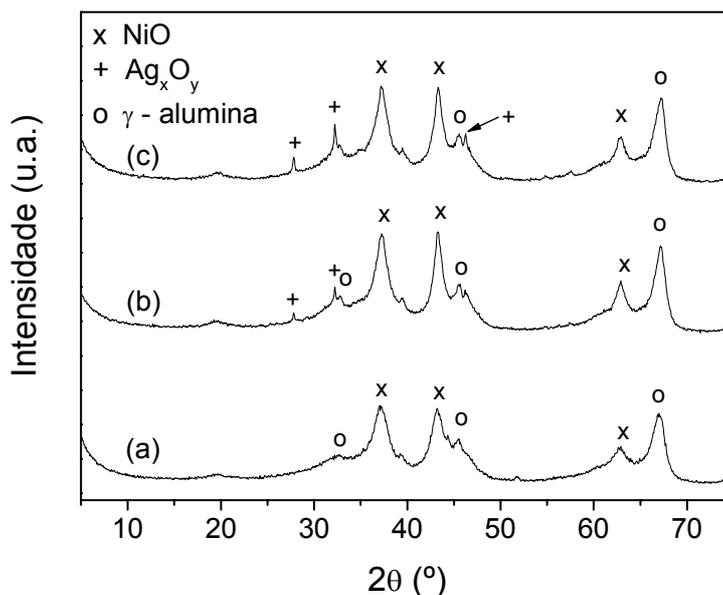


FIGURA 5.1 – Difratogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b) e 0,6Ag15NiAl (c) calcinadas.

Os picos de difração em  $2\theta = 37,3, 43,3$  e  $62,9^\circ$  caracterizam a fase NiO (JCPDS 47-1049 – vide Anexo 1) e os picos em  $2\theta = 33,6, 37,5, 39,4, 46,0$  e  $67,4^\circ$  são atribuídos à fase de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 46-1131). A adição de Ag ao catalisador 15NiAl não altera significativamente a intensidade dos picos de difração do NiO e da alumina, sendo que três picos adicionais podem ser identificados em  $2\theta = 27,7, 32,1$  e  $46,0^\circ$ , coincidentes com picos de óxido de prata como o  $\text{Ag}_3\text{O}_4$ , o AgO e o  $\text{Ag}_2\text{O}$  respectivamente [93].

Estão apresentados na FIGURA 5.2, os difratogramas de raios X das amostras 15NiAl, 0,3Ag15NiAl e 0,6Ag15NiAl reduzidas em  $\text{H}_2$ . O alto grau de redução e a formação da fase  $\text{Ni}^0$  podem ser observados pelos picos em  $2\theta = 44,5$  e  $51,8^\circ$ . Não são observados picos de difração que possam ser atribuídos ao óxido de prata ou  $\text{Ag}^0$  [94].

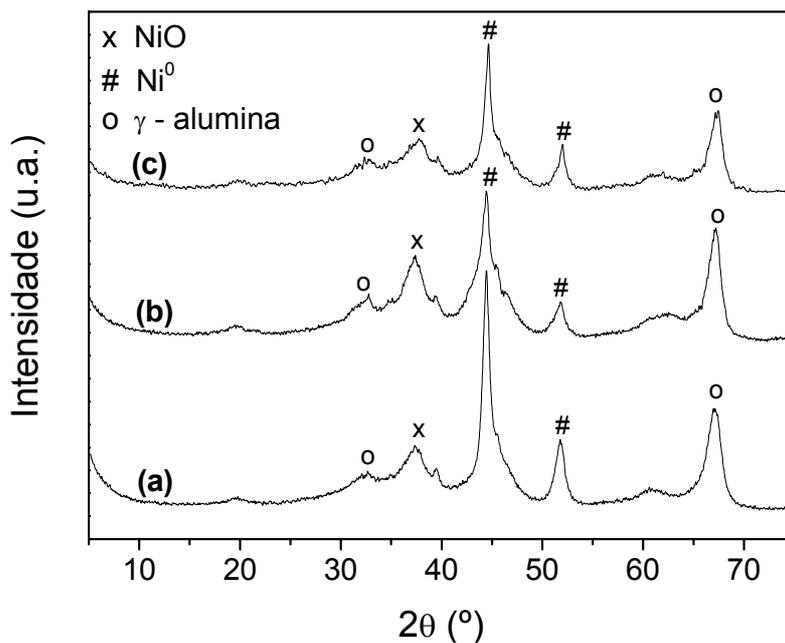


FIGURA 5.2 – Difratomogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b) e 0,6Ag15NiAl (c) reduzidas e passivadas.

Os perfis de redução à temperatura programada dos catalisadores 15NiAl, 0,3Ag15NiAl e 0,6Ag15NiAl estão apresentados na FIGURA 5.3.

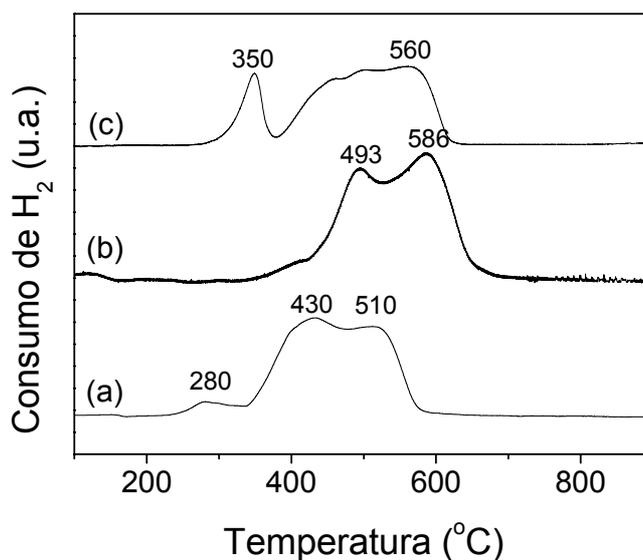


FIGURA 5.3 – Perfis de redução à temperatura programada das amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b) e 0,6Ag15NiAl (c).

Na FIGURA 5.3(a) é possível observar que as espécies de NiO para a amostra 15NiAl, se reduzem quase que totalmente na faixa de 400 a 650°C. Com a adição de Ag, o principal pico de redução está ligeiramente deslocado para maior temperatura de 586°C e observa-se um pico em 493°C. Não era esperada uma mudança significativa no perfil de redução da amostra contendo Ag, já que esta não se trata de um promotor de redução. No entanto, os dados obtidos sugerem que a presença da Ag modifique a interação metal-suporte do Ni com a alumina provocando um pequeno deslocamento observado na temperatura de redução de algumas espécies.

Com o aumento no teor de Ag para 0,6% FIGURA 5.3(c) o pico correspondente à espécie com redução em baixa temperatura, próximo a 280°C, sofre um aumento de intensidade. LI e CHEN [95] verificaram que amostras com alto teor de Ni (acima de 11,3%) apresentam um pico em torno de 250°C atribuído à redução de grandes partículas de óxido de Ni.

No entanto, como pode ser observado na FIGURA 5.4, que mostra o perfil de redução de uma amostra não calcinada, observa-se um intenso pico de redução a 360°C devido aos precursores de nitrato utilizados na síntese dos catalisadores. Esta espécie pode ser atribuída então, aos nitratos residuais não decompostos durante o tratamento térmico:

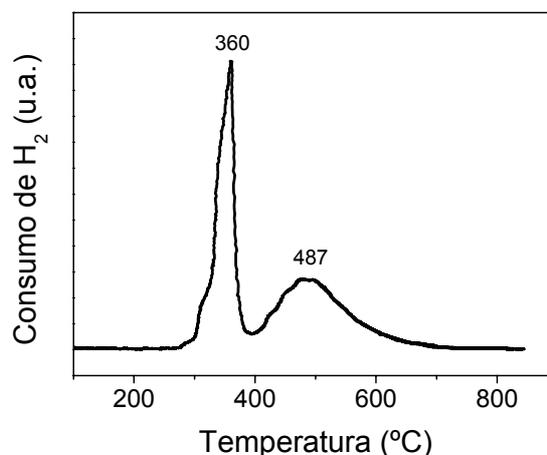


FIGURA 5.4 – Perfil de redução de uma amostra 15NiAl não calcinada.

Foram realizados ainda experimentos *in situ* de espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES. Para isso, foram utilizadas amostras contendo 5% em massa de Ni, 5NiAl e 0,6Ag5NiAl, com o objetivo de aumentar a razão Ag/Ni no catalisador e conseqüentemente diminuir a razão  $Ni_{\text{bulk}}/Ni_{\text{superficial}}$  para que se possa observar uma possível interação Ag-Ni nas amostras promovidas. Os espectros de XANES de 5NiAl e 0,6Ag5NiAl a temperatura ambiente, são bastante similares ao espectro do NiO, que pode ser claramente identificado pela linha branca em 8350 eV, como pode ser observado na FIGURA 5.5 [96,97].

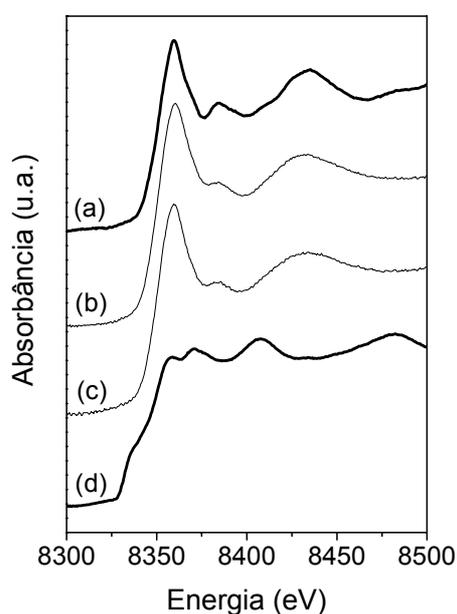


FIGURA 5.5 – Espectros XANES coletados à temperatura ambiente no modo de transmissão, para a borda K-Ni do padrão de NiO (a), das amostras calcinadas 5NiAl (b) e 0,6Ag5NiAl (c) e do padrão de  $Ni^0$  (d).

Quando as amostras 5NiAl e 0,6Ag5NiAl foram aquecidas sob fluxo de hidrogênio, *in situ*, um perfil de redução foi construído para cada uma das amostras diretamente relacionado ao estado de oxidação predominante em função da temperatura. Estes perfis de redução obtidos a partir dos espectros na região de XANES estão apresentados nas FIGURAS 5.6 e 5.7, para 5NiAl e 0,6Ag5NiAl respectivamente.

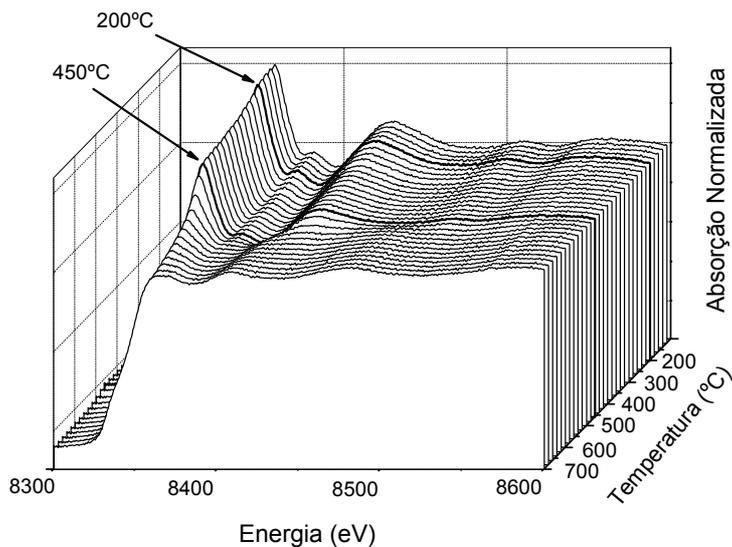


FIGURA 5.6 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento sob fluxo de  $H_2$  para a amostra 5NiAl.

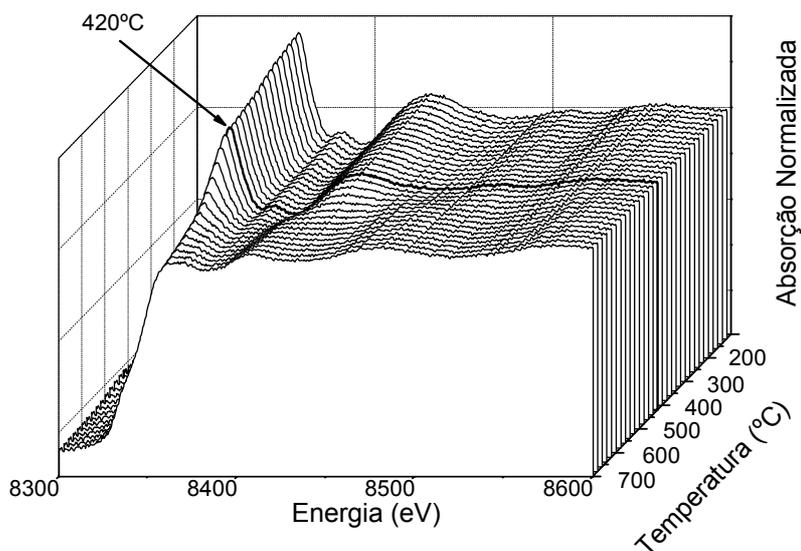


FIGURA 5.7 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento sob fluxo de  $H_2$  para a amostra 0,6Ag5NiAl.

Adicionalmente, foram obtidos os perfis de redução à temperatura programada (TPR) das amostras 5NiAl e 0,6Ag5NiAl, e estão apresentados na FIGURA 5.8.

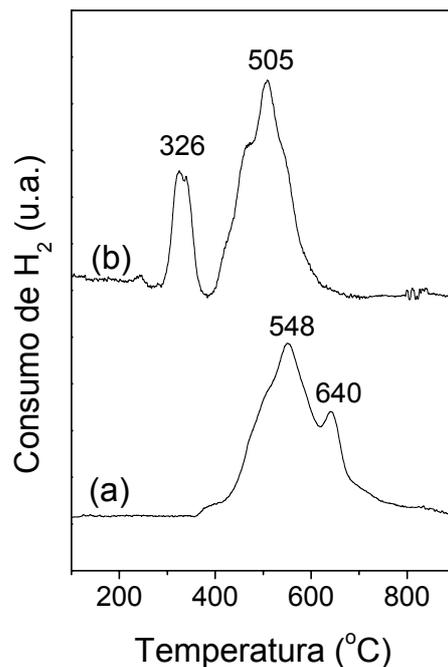


FIGURA 5.8 – Perfis de redução à temperatura programada das amostras 5NiAl (a) e 0,6Ag5NiAl (b).

Como pode ser observado na FIGURA 5.6, na região de temperatura entre 400 e 500°C o ombro em 8330 eV torna-se mais intenso e a absorção em 8350 eV se torna mais fraca. Estes resultados mostram que a redução do Ni<sup>2+</sup> nesta região de temperatura, está de acordo com o perfil de redução a temperatura programada apresentado na FIGURA 5.8(a). Nos espectros de XANES *in situ* da amostra 0,6Ag5NiAl apresentados na FIGURA 5.7, observa-se que próximo de 300°C, a absorção em 8350 eV torna-se menos intensa. Isso indica que uma fração do Ni<sup>2+</sup> é reduzida nesta temperatura [96,97], similar ao que pode ser observado no perfil de TPR apresentado na FIGURA 5.8(b). Na região de temperatura entre 400 e 500°C o decréscimo de intensidade da linha branca em 8350 eV é mais pronunciado, assim como foi observado para a amostra 5NiAl. Os resultados mostram que pelo menos duas espécies diferentes de Ni<sup>2+</sup> estão se reduzindo na amostra 0,6Ag5NiAl.

Apesar da baixa resolução obtida pelo método utilizado, pode-se afirmar que não ocorre um deslocamento significativo da linha branca entre as duas amostras reduzidas atribuído a presença da Ag, com baixa contribuição de uma espécie Ni-Ag relativa ao Ni-Ni do *bulk*. A similaridade dos espectros pode ser observada na FIGURA 5.9, para as amostras após o tratamento térmico em H<sub>2</sub>.

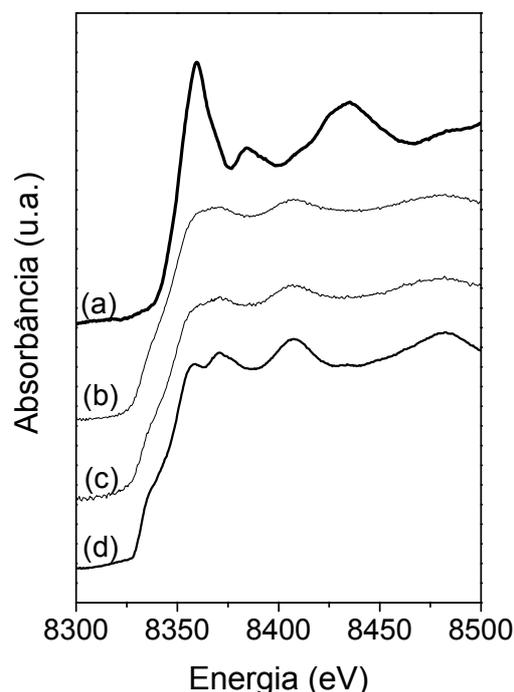


FIGURA 5.9 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni do padrão de NiO (a), das amostras reduzidas 5NiAl (b) e 0,6Ag5NiAl (c), e do padrão de Ni<sup>0</sup> (d).

Foram realizadas também, medidas na região do infravermelho utilizando-se o CO como molécula-sonda, para a série xAgyNiAl. Como esta é uma das principais técnicas utilizadas neste trabalho, um estudo detalhado da adsorção de CO sobre o catalisador base 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é necessário.

### 5.1.1) FTIR do CO adsorvido sobre o catalisador 15NiAl

Na FIGURA 5.10 estão apresentados os espectros do CO adsorvido sobre o catalisador 15NiAl.

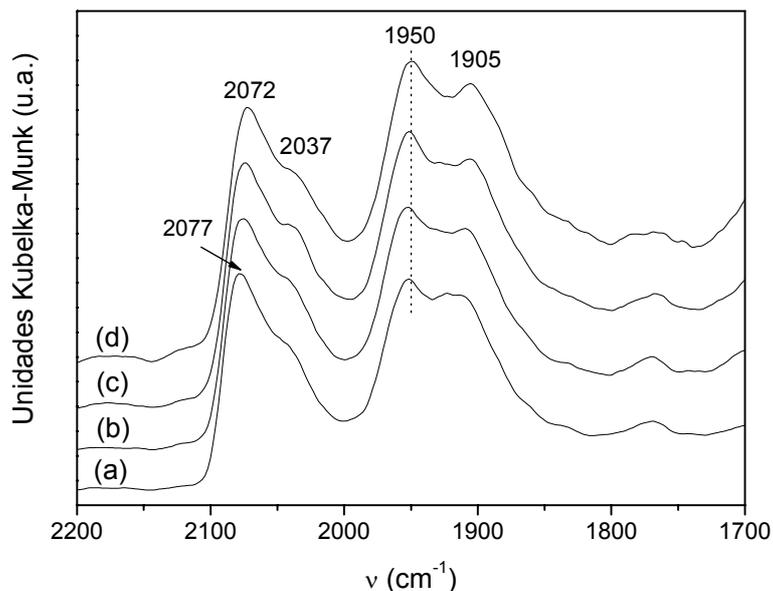


FIGURA 5.10 - Espectros FTIR do CO adsorvido sobre o catalisador 15NiAl com pulsos de  $P_{\text{CO}} = 9$  torr (espectros a e b)  $P_{\text{CO}} = 22$  torr (espectros c e d).

Observam-se nos espectros a presença de pelo menos quatro bandas. A posição destas bandas pode ser dividida em duas regiões, a primeira que será denominada Região de Alta Freqüência (AF) com bandas em torno de  $2075 \text{ cm}^{-1}$  (AF1) e em  $2037 \text{ cm}^{-1}$  (AF2) e a segunda região, a Região de Baixa Freqüência (BF) com bandas em  $1950 \text{ cm}^{-1}$  (BF1) e  $1905 \text{ cm}^{-1}$  (BF2).

Após a adsorção de CO, a amostra foi submetida a ensaio de dessorção de CO com aumento gradativo de temperatura em fluxo de  $\text{N}_2$ . Na FIGURA 5.11 estão apresentados os espectros obtidos na dessorção do CO em diferentes temperaturas entre 25 e  $250^\circ\text{C}$ , para a amostra 15NiAl.

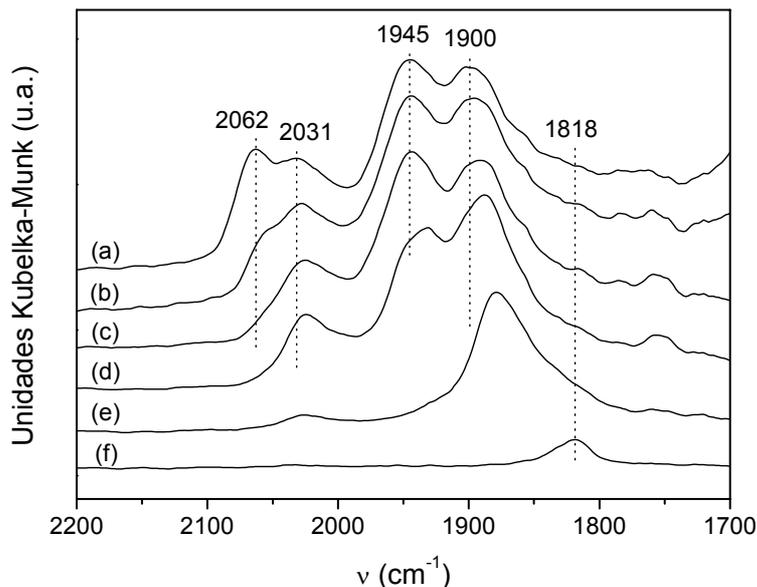


FIGURA 5.11 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de  $N_2$  para o catalisador 15NiAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e) e 250°C (f).

Pode ser observado o desaparecimento da banda AF1 com o aumento da temperatura de 50 para 100°C, acompanhado de um aumento de intensidade das bandas BF1 e BF2. Com o aumento da temperatura, BF2 apresenta um deslocamento para menor frequência de 1900 para 1880  $cm^{-1}$ . As espécies de CO adsorvido referentes à banda BF2 apresentam alta estabilidade térmica, sendo que estas espécies dessorvem em temperatura acima de 200°C. A 250°C permanece apenas uma banda em 1818  $cm^{-1}$  e esta pode estar relacionada a um tipo de CO tri-coordenado o que concede alta estabilidade à espécie [80].

Os espectros de CO adsorvido sobre a superfície de Ni em suportes neutros como  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  dependem de vários parâmetros, tais como a pressão de CO aplicada na adsorção, grau de dispersão do Ni, grau de redução das partículas de Ni e presença de contaminantes como os íons cloreto e sulfeto [98]. A presença das bandas em baixa frequência BF1 e BF2 nos espectros, similar ao apresentado na FIGURA 5.10, são observados em amostras contendo um elevado teor de Ni e também um elevado grau de redução das partículas de NiO [99]. Por outro lado, as amostras de Ni/ $Al_2O_3$ , contendo baixo teor de Ni (< 5%), com partículas de Ni altamente dispersas [100-102], independente do grau de redução, mostraram a inexistência das bandas BF, ou a sua presença com baixa intensidade. Quando a

adsorção de CO é feita em amostras não totalmente reduzidas são observadas bandas entre 2090 e 2200  $\text{cm}^{-1}$  [99,101,102]. Estas bandas são indicativas de CO adsorvido em íons  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Ni}^+$  [98,101] ou ainda em  $\text{Ni}^0$  modificado eletronicamente pela presença de um oxigênio vizinho ou contaminantes como  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{S}^{2-}$  presentes na superfície do catalisador [101].

As bandas de CO adsorvido sobre metais de transição na região denominada de BF são atribuídas a espécies de CO adsorvido na forma de ponte [98-101]. As amostras contendo alto teor de Ni e alto grau de redução apresentam duas bandas nesta região, mostrando assim que estas espécies são formadas sobre grandes partículas de Ni, o que estaria consistente com a formação de espécies multicoordenadas. Porém para uma interpretação da presença de duas bandas nesta região, duas hipóteses podem ser inicialmente formuladas: a) as duas bandas sugerem a presença de CO adsorvido na forma bi-coordenada em dois tipos de sítios de Ni, com densidades eletrônicas distintas; e b) a presença de espécies de CO adsorvido na forma bi e tri-coordenada.

PRIMET et al. [100] observaram bandas em posição similar a BF1 (1940  $\text{cm}^{-1}$ ) e BF2 (1915  $\text{cm}^{-1}$ ) para amostras contendo alto teor de Ni (16% em peso) suportado em  $\text{SiO}_2$  e totalmente reduzidas. Verifica-se também que esta amostra apresenta uma razão de  $n=\text{CO-adsorvido}/\text{Ni-superficial}$  de  $n>1$  e o autor atribui estas bandas em BF a presença de espécies na forma bi-coordenada e multicoordenada. Esta atribuição está também de acordo com trabalho anterior de CO adsorvido sobre ligas de Cu e Ni, que relaciona a banda em 1935  $\text{cm}^{-1}$  à presença de espécies com  $n=2$ , que correspondem ao CO bidentado e a banda em baixa frequência de 1800  $\text{cm}^{-1}$  devido à presença de espécies de CO multicoordenado [91,94,95]. Por outro lado, alguns autores atribuem à presença de bandas na região de baixa frequência BF, como sendo devido à adsorção de CO na forma bi-coordenada na superfície do Ni com diferentes orientações cristalográficas [103].

BLACKMOND e KO [103] consideraram que os átomos de Ni estão em maior densidade no plano Ni(111) em relação ao plano Ni(100) e, portanto os átomos de Ni(111) apresentam menos elétrons d disponíveis para retrodoação em relação aos átomos de Ni(100) com menor número de coordenação. Desta forma deve-se esperar que a frequência do CO bidentado sobre Ni(111) deve ser maior que sobre Ni(100). Contudo o Ni(111) possibilita a adsorção do CO tridentado, o

qual ocorreria em menor frequência que as espécies de CO bi-coordenadas. Mediante estas considerações, BLACKMOND e KO [103] atribuíram à banda BF1 ao CO bidentado sobre Ni(111) e a banda BF2 às espécies de CO bidentado.

No caso da platina, o CO adsorvido também pode apresentar bandas, na região de baixa frequência, as quais são sensíveis à orientação da superfície da Pt. A banda em  $1820\text{-}1870\text{ cm}^{-1}$ , em baixo grau de cobertura da superfície por CO, é atribuída a espécies de CO bidentado sobre Pt (100). O CO bidentado sobre terraços Pt(111) apresenta bandas entre  $1817\text{-}1828\text{ cm}^{-1}$ . As bandas em regiões de menor frequência  $1788\text{ - }1821\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao CO bidentado em degraus (100) ou ao CO tridentado sobre degraus ou *steps* (100) [104]. Estes resultados sugerem que estas bandas seriam de difícil separação no caso de superfícies de Pt poli-cristalina. Contudo as bandas do CO sobre Ni em diferentes orientações seriam mais próximas e mais largas em relação a Pt e, portanto, mais difíceis de serem separadas do que para a Pt.

Desta forma, as bandas observadas em  $1946\text{ cm}^{-1}$  (BF1) e  $1902\text{ cm}^{-1}$  (BF2) para a amostra de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (FIGURA 5.10) dificilmente podem ser atribuídas a diferentes orientações do Ni(111) e Ni(100), respectivamente. Outras observações efetuadas são que a espécie BF2 apresenta uma alta estabilidade térmica em relação a espécies BF1, com um deslocamento significativo com o decréscimo do grau de cobertura de CO até a saturação (FIGURA 5.11), sugerindo um forte efeito dipolo-dipolo. Para baixa cobertura da superfície de Ni pelo CO, as espécies BF1 tendem a se deslocar para uma posição próxima a  $1925\text{ cm}^{-1}$ , enquanto as espécies BF1 deslocam-se para  $1800\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente.

Estas propriedades revelam uma maior interação CO - Ni para espécies BF2 se comparadas com as espécies BF1. Embora seja esperada uma maior retrodoação de elétrons do metal para o CO no Ni(100), este efeito dificilmente poderia explicar o significativo aumento de estabilidade térmica da espécie BF2 em relação a BF1. PRIMET et al. [100] também verificaram para as amostras com alto teor de Ni (16%) e com grau de redução igual a 1, que com o aumento da temperatura de redução de 650 para 900°C há um aumento do tamanho de partícula e a formação da espécie de CO em BF2 é fortemente favorecida.

A partir destes resultados e considerações, é razoável sugerir que as espécies BF1 estão relacionadas ao CO bidentado sobre diferentes planos do Ni e as espécies BF2 ao CO tridentado sobre Ni formado sobre superfícies planas do

metal. Contudo não podemos também desconsiderar a possibilidade de formação de espécies de CO bidentado isoladas correspondentes à espécie BF2 e a ilhas de espécies de policarbonilos associados ao CO bidentado correspondente à espécie BF1, conforme sugerido anteriormente por YATES et al [102] e esquematizado na FIGURA 5.12.

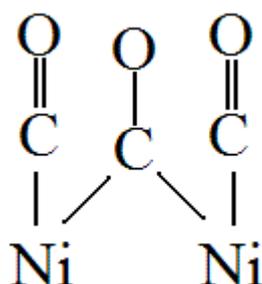
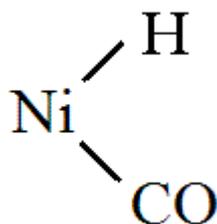


FIGURA 5.12 – Espécie de CO bidentado associado ao CO linear [102].

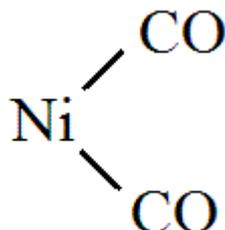
Para amostra 15NiAl são observadas ainda bandas na região de alta frequência em  $2075\text{ cm}^{-1}$  (AF1) e  $2037\text{ cm}^{-1}$  (AF2) (FIGURA 5.10). Banda similar a AF2 é atribuída por BLACKMOND e KO [103] a espécies de CO linearmente adsorvidas em sítios planares Ni(100) e Ni(110). Vários trabalhos da literatura atribuem uma banda em região similar a AF2 ao CO linearmente adsorvido sobre a superfície de Ni não modificado eletronicamente, ou seja, sítios de  $\text{Ni}^0$  sem interação com oxigênio [80,99,100] e também não observam o desdobramento desta banda. Estes resultados sugerem que diferente da Pt [98,104], para o Ni não se observa a separação das bandas do CO adsorvido linearmente sobre os diferentes planos cristalográficos. Portanto, parece razoável esperar que as espécies bi-coordenadas sobre Ni com diferentes orientações não apresentem uma forte separação entre as bandas ( $45\text{ cm}^{-1}$ ), conforme observado entre as bandas BF1 e BF2 (FIGURA 5.10).

Banda similar a AF1 também foi observada por PRIMET et al. [100] estudando amostras Ni/SiO<sub>2</sub>. Eles verificaram que os sítios correspondentes à banda em  $2070\text{ cm}^{-1}$  são relativamente mais abundantes nas amostras parcialmente reduzidas e em pequenas partículas de  $\text{Ni}^0$ , sugerindo assim que estas espécies poderiam estar relacionadas ao CO adsorvido fracamente em  $\text{Ni}^0$  ligado a  $\text{O}^{2-}$ , ou ainda em pequenas partículas de  $\text{Ni}^0$ . O CO fracamente adsorvido que produz a banda próxima a  $2060\text{ cm}^{-1}$  tem sido também reportado sobre NiO e atribuído ao CO fracamente ligado a íons  $\text{Ni}^{2+}$  [88], porém deve-se considerar a possibilidade da

redução parcial do NiO pelo CO. Para YATES e GARLAND [102] a banda em  $2080\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao CO fracamente adsorvido em Ni reduzido. Alguns autores atribuem às espécies fracamente adsorvidas em região similar a AF1, como sendo devido à formação de espécies de policarbonilos [101]. BLACKMOND e KO [103] estudando a coadsorção de CO/H<sub>2</sub> sobre a superfície de Ni/SiO<sub>2</sub>, observaram um aumento do pico na região AF1 com o aumento da relação CO<sub>adsorvido</sub>/H<sub>adsorvido</sub>. Este resultado sugere que a adsorção de H bloqueia a formação de espécies tipo policarbonilos com a formação da espécie:



Nos espectros de dessorção na FIGURA 5.11, observa-se que com a dessorção da espécie AF1 tem-se um aumento de intensidade das bandas AF2, BF1 e BF2 entre 50 e 100°C. Estes resultados sugerem que a decomposição da espécie AF1 promove a formação das demais espécies e também sugerem que nas amostras 15NiAl, que contêm alta carga de Ni (15%) e de alto grau de redução, a espécie AF1 ocorrem devido à formação de policarbonilos do tipo:



que apresentam baixa estabilidade térmica e se decompõem para formação de espécies do tipo CO linear e multicoordenado. Os dados da literatura sugerem que a formação das espécies AF1 do tipo policarbonilos é favorecida em pequenas partículas de Ni [103] ou seja, esta espécie é favorecida pela presença de defeitos na superfície, os quais apresentam átomos de Ni com baixa coordenação, mais reativos e apresentaria um menor efeito estérico para formação dos policarbonilos.

### 5.1.2) FTIR do CO adsorvido sobre os catalisadores xAgyNiAl

Os espectros obtidos para o CO adsorvido sobre as amostras 15NiAl, 0,3Ag15NiAl, 0,6Ag15NiAl e 10AgAl na região entre 2200-1700  $\text{cm}^{-1}$  estão apresentados na FIGURA 5.13.

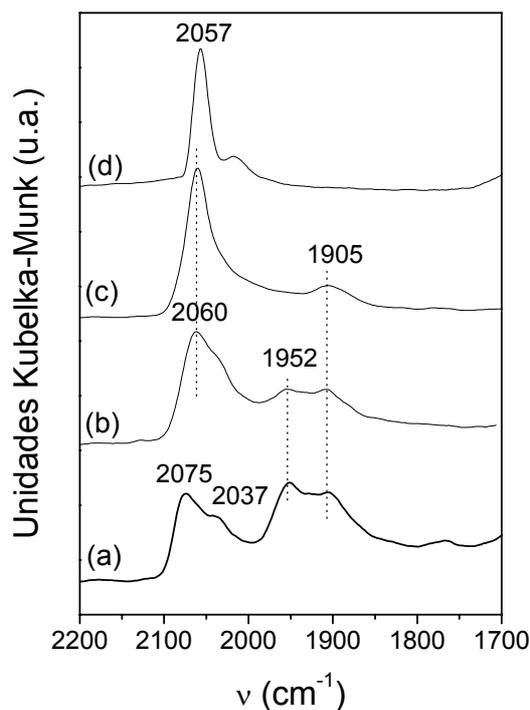


FIGURA 5.13 – Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho do CO adsorvido sobre as amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b), 0,6Ag15NiAl (c) e 10AgAl (d).

Na FIGURA 5.14, estão apresentados os espectros do CO adsorvido após purga em  $\text{N}_2$  por 10 minutos, à temperatura ambiente.

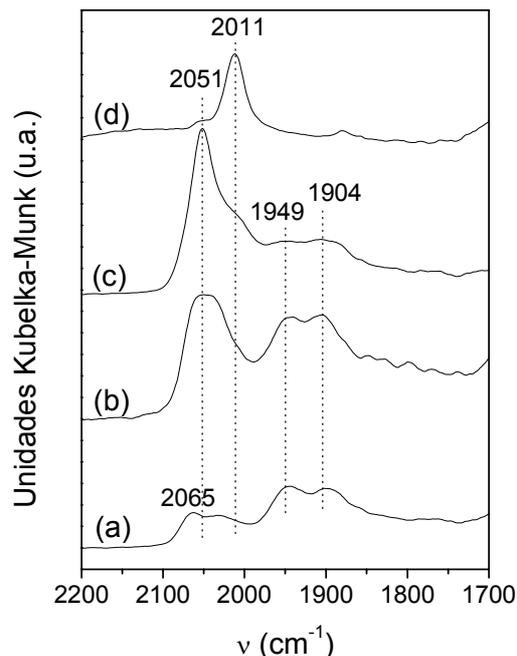


FIGURA 5.14 - Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho do CO adsorvido sobre as amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b), 0,6Ag15NiAl (c) e 10AgAl (d), após purga de 10 min sob fluxo de  $N_2$ , à temperatura ambiente.

Como descrito para a amostra 15NiAl, duas bandas principais dispostas em duas regiões bem definidas são observadas também para as amostras 0,3Ag15NiAl e 0,6Ag15NiAl (FIGURA 5.13(b) e (c)). A intensidade relativa das bandas em AF e BF é altamente dependente do teor de Ag adicionado, como pode ser observado pelo aumento na intensidade relativa das bandas em AF e a supressão das bandas em BF com a adição do promotor. O espectro do CO adsorvido sobre a amostra 10AgAl (FIGURA 5.13(d)) mostra bandas em AF em posição similar ao observado para as amostras xAg15NiAl. Os espectros obtidos após a exposição ao CO mostram bandas em 2057 e 2011  $cm^{-1}$  (FIGURA 5.13(d)). Estas bandas são atribuídas ao CO linearmente adsorvido sobre sítios metálicos de Ag [100]. Após 10 minutos sob purga de  $N_2$ , a banda em 2057  $cm^{-1}$  desaparece, e a banda em 2011  $cm^{-1}$  permanece (FIGURA 5.14(d)). A intensidade desta banda aumenta após a purga, sugerindo uma possibilidade de reconstrução superficial para a formação de espécies de Ag de menor coordenação. Um comportamento similar da estabilidade do CO adsorvido sobre a Ag foi descrito anteriormente por MÜSLEHIDDINOGLU e VANNICE [105]. Os espectros do CO adsorvido sobre as amostras xAg15NiAl após a purga mostram um decréscimo da intensidade das

bandas na região de AF (FIGURA 5.14). Deve ser notado que este decréscimo de intensidade foi similar ao observado para a amostra não promovida 15NiAl. Entretanto, após a purga, nos espectros das amostras contendo Ag, um ombro próximo de  $2000\text{ cm}^{-1}$  pode ser observado (FIGURA 5.14(b) e (c)), que coincide com a posição das espécies de CO estáveis adsorvidas na amostra de Ag suportada (FIGURA 5.14(d)). Considerando-se que, embora o CO possa ser adsorvido sobre Ag nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, as espécies reveladas pela banda em  $2050\text{ cm}^{-1}$  do CO adsorvido sobre AgAl mostram baixa estabilidade à temperatura ambiente, enquanto uma banda estável é observada para o CO adsorvido sobre os catalisadores xAg15NiAl na mesma temperatura.

Portanto, a banda em  $2030\text{ cm}^{-1}$  (AF2) após a purga (FIGURA 5.14) pode estar relacionada ao CO linearmente adsorvido ao Ni na superfície das amostras xAg15NiAl [94,95,97,101]. A intensidade relativa da banda AF1 aumenta fortemente com o aumento do teor de Ag. Na região de baixa frequência, duas bandas são visíveis próximas a  $1950\text{ cm}^{-1}$  (BF1) e  $1905\text{ cm}^{-1}$  (BF2), como pode ser observado nos espectros apresentados na FIGURA 5.13. As bandas presentes nesta região do espectro são decorrentes do CO adsorvido na forma bi-coordenada em espécies associadas ao CO linear (BF1) (FIGURA 5.12) ou isoladas (BF2) [100-103,106]. Na TABELA 5.2 estão apresentados os valores calculados para a razão de intensidade entre as bandas em AF e BF. Foi utilizada a área total abaixo das curvas para cada região para o cálculo desta razão, e estão apresentados os valores para os espectros das FIGURAS 5.13 e 5.14.

TABELA 5.2 – Razão de intensidade das bandas AF e BF (AF/BF) para as amostras 15NiAl, 0,3Ag15NiAl e 0,6Ag15NiAl, após a adsorção de CO e após a purga em  $\text{N}_2$ .

Amostra	Razão de intensidade das bandas AF/BF	
	Após adsorção	Após a purga
15NiAl	0,7	0,34
0,3Ag15NiAl	1,3	0,67
0,6Ag15NiAl	2,5	1,4

Como pode ser verificado na TABELA 5.2, o catalisador 15NiAl apresenta uma razão AF/BF igual a 0,7 e esta razão aumenta fortemente com o aumento do teor de Ag, sendo 1,3 e 2,5 para 0,3Ag15NiAl e 0,6Ag15NiAl,

respectivamente. Uma tendência similar é observada após a purga. Embora, a modificação da banda possa ser causada pela reconstrução da superfície do Ni na presença do CO, não são observadas mudanças significativas na intensidade relativa das bandas em AF e BF pelo aumento da pressão de CO, como pôde ser observado na FIGURA 5.10 para 15NiAl.

Os espectros de dessorção à temperatura programada do CO adsorvido (TPD-CO) para as amostras 0,3Ag15NiAl, 0,6Ag15NiAl e 10AgAl, estão apresentados nas FIGURAS 5.15, 5.16 e 5.17 respectivamente.

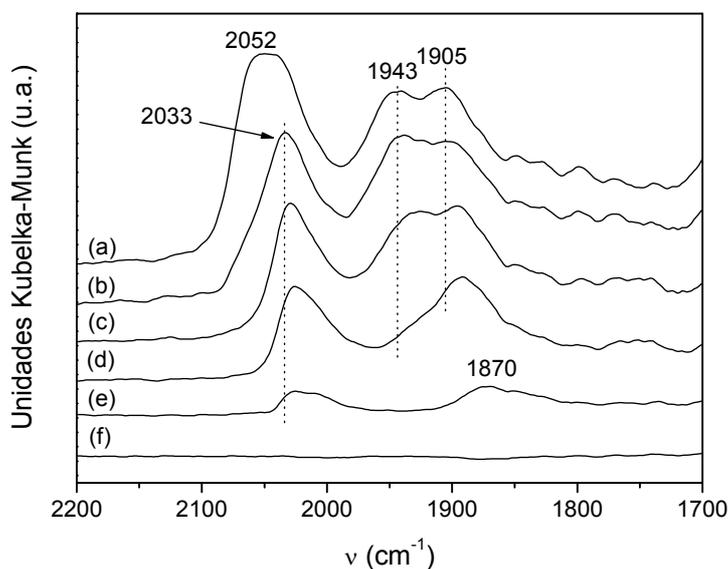


FIGURA 5.15 – Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N<sub>2</sub> para o catalisador 0,3Ag15NiAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e) e 250°C (f).

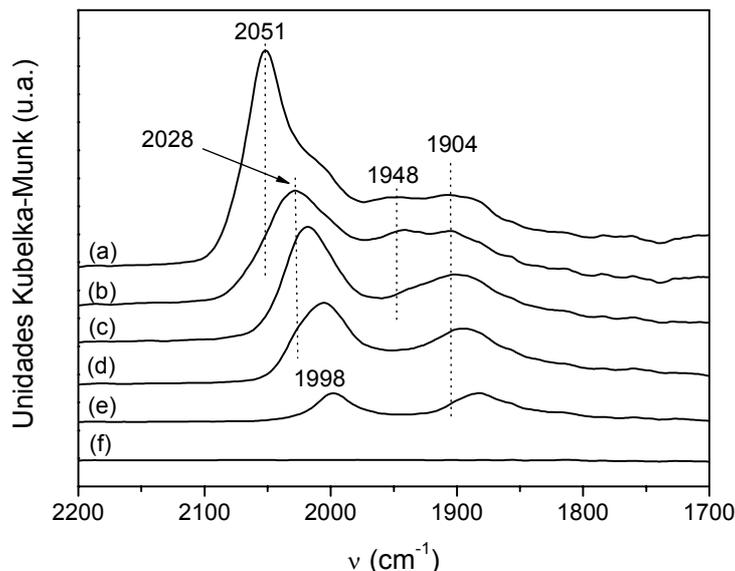


FIGURA 5.16 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N<sub>2</sub> para o catalisador 0,6Ag15NiAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e) e 250°C (f).

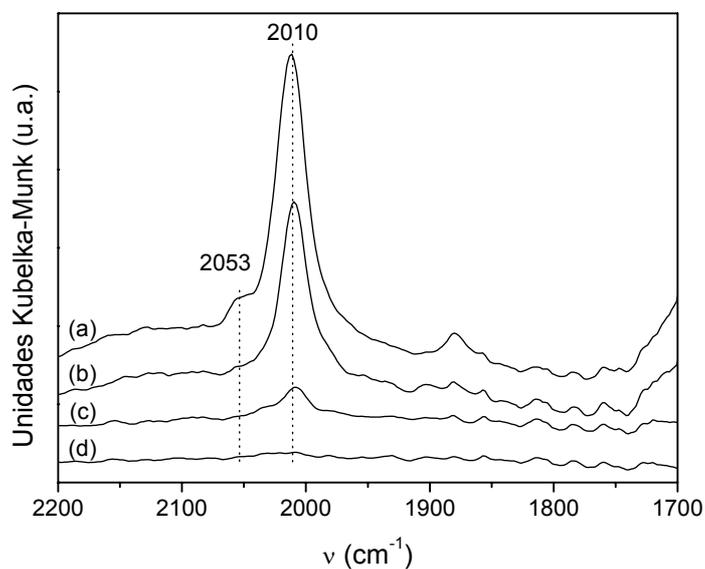


FIGURA 5.17 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N<sub>2</sub> para o catalisador 10AgAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c) e 150°C (d).

As intensidades relativas ( $I/I_0$ ) foram calculadas utilizando-se a intensidade das bandas em determinada temperatura em relação à intensidade das mesmas bandas na temperatura inicial. Estes resultados estão apresentados na FIGURA 5.18 para as regiões AF e BF.

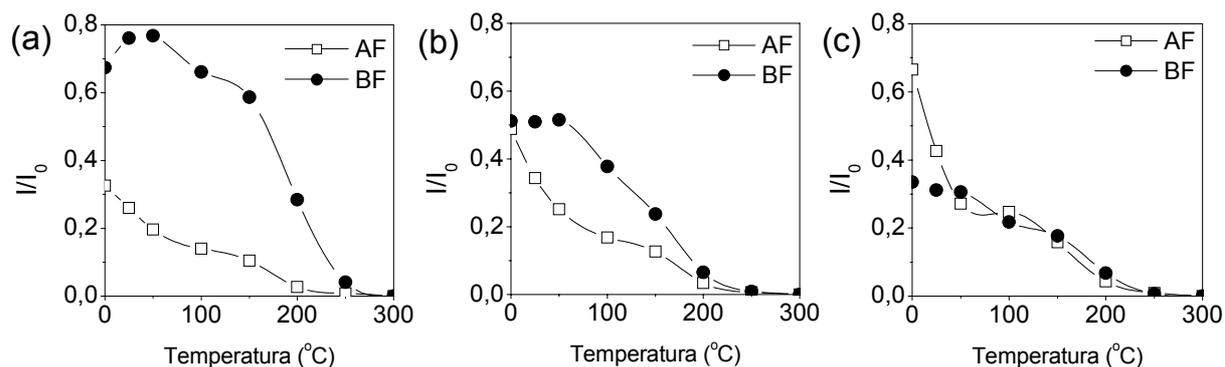


FIGURA 5.18 – Intensidades relativas ( $I/I_0$ ) das bandas AF e BF como função da temperatura de dessorção das espécies de CO para os catalisadores 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b) e 0,6Ag15NiAl (c).  $I_0$  = intensidade inicial a 25 °C.

Os resultados mostram que as espécies em AF1 apresentam a mais baixa estabilidade térmica e dessorvem em temperatura próxima a 50°C, enquanto as espécies em AF2 dessorvem em temperatura próxima a 200°C. Além disso, após a purga a 25°C o espectro de TPD-CO das amostras mostram um ombro na região de AF2 com o aumento da temperatura de dessorção para 200°C, e cuja frequência diminui com o aumento do teor de Ag. Para os catalisadores 15NiAl (FIGURA 5.11) e 0,6Ag15NiAl (FIGURA 5.16) este ombro é observado em 2030  $\text{cm}^{-1}$  e 2000  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Os espectros de TPD-CO da amostra 15NiAl (FIGURA 5.11) mostram na região de baixa frequência, um máximo de dessorção do CO em 200°C e as espécies em 1820  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao CO adsorvido na forma tri-coordenada, conforme discutido anteriormente. É interessante observar que com a adição de Ag, os espectros de TPD-CO mostram que a adsorção deste tipo de espécie de CO adsorvido na forma tri-coordenada, é suprimida.

Os espectros na região do infravermelho do CO adsorvido (FIGURA 5.13) e as curvas de intensidade relativa ( $I/I_0$ ) em função da temperatura de dessorção (FIGURA 5.18), mostram claramente que as espécies em BF1, CO bidentado associado, sofrem forte supressão com o aumento do teor de Ag, enquanto as espécies em BF2, CO bidentado isolado, são parcialmente suprimidas. Além disso, as espécies em AF2 e BF2 nos catalisadores contendo Ag mostram estabilidade térmica similar se comparadas com 15NiAl.

Na TABELA 5.3 estão listados os resultados de XPS em termos dos valores de energia de ligação (EL) correspondentes ao O 1s, Al 2p, Ni 2p e Ag 3d, para as amostras antes e depois da redução.

TABELA 5.3 – Parâmetros de XPS para os catalisadores xAg<sub>y</sub>NiAl calcinados e reduzidos.

Amostra	EL (eV)			
	O 1s	Al 2p	Ni 2p	Ag 3d
15NiAl	530,8 (530,9)*	74,3 (74,4)	855,9 (852,5)	- -
0,3Ag15NiAl	530,8 (531,1)	74,2 (74,4)	855,5 (852,2)	367,7 (367,6)
0,6Ag15NiAl	530,6 (530,8)	74,1 (74,4)	855,3 (852,0)	367,8 (367,9)

\* Valores para amostras reduzidas estão entre parênteses

Os catalisadores xAg<sub>15</sub>NiAl oxidados ou reduzidos mostram Al 2p em EL = 74,2 ± 0,2 eV. As amostras oxidadas mostram O 1s em EL = 530,7 ± 0,2 eV, enquanto as amostras reduzidas mostram O 1s em EL = 530,9 ± 0,2 eV. A amostra calcinada 15NiAl mostra um pico característico de NiO em EL = 855,9 eV, cujo valor decresce para 855,3 eV com o aumento do teor de Ag para 0,6% (TABELA 5.3). Estes valores correspondem ao Ni<sup>2+</sup> no NiO estequiométrico (EL = 855,0 eV). Os valores de EL decrescem quando a covalência do metal aumenta [107], provavelmente devido ao decréscimo da interação do Ni com o suporte ou com Ag<sup>+</sup> no catalisador com maior teor de Ag. Após a redução, a amostra 15NiAl mostra um pico característico de níquel em EL = 852,5 eV (TABELA 5.3), que é característico de Ni<sup>0</sup>. Após a adição de Ag ao catalisador, Ni adquire um caráter δ<sup>-</sup> relativo ao Ni para 15NiAl conforme a energia de ligação Ni 2p decresce em ~0,5 eV.

As amostras 0,3Ag<sub>15</sub>NiAl e 0,6Ag<sub>15</sub>NiAl mostram Ag 3d em EL = 367,7 ± 0,2 eV nas amostras oxidadas e reduzidas. Considerando que: i) a energia de ligação Ag 3d das amostras xAg<sub>y</sub>NiAl comparadas com aquelas em EL = 368,3 e 367,5 eV para a prata metálica e Ag<sub>2</sub>O, respectivamente [108], e ii) que Ag<sub>2</sub>O pode se decompor em prata metálica em altas temperaturas; então o deslocamento da energia de ligação devido à redução da Ag pode ser compensado por possíveis interações entre Ag-Ni como é sugerido pelo valor de EL do Ni 2p nas amostras

contendo Ag (TABELA 5.3). Embora o TPR e o FTIR do CO adsorvido sobre a amostra AgAl mostrem que Ag está reduzida, a mudança no estado de oxidação da Ag nos catalisadores  $x\text{Ag}_y\text{NiAl}$  não pode ser obtida diretamente dos valores de EL para Ag 3d. Entretanto, o aumento no valor de EL para Ag e o decréscimo de EL para Ni estão relacionados com uma transferência eletrônica da Ag para o Ni.

## 5.2) Ensaios catalíticos

Os valores de frequência de reação TOF (*turnover frequency*) do  $\text{CH}_4$  para a reforma a vapor do metano em diferentes temperaturas foram ajustados à Equação 4.1. Os valores de TOF a  $510^\circ\text{C}$  para as amostras 15NiAl, 0,3Ag15NiAl e 0,6Ag15NiAl estão apresentados na TABELA 5.4.

TABELA 5.4 – Valores de  $\text{TOF}_{\text{CH}_4}$  a  $510^\circ\text{C}$  e massa de carbono depositado durante os testes de estabilidade.

Catalisadores	$\text{TOF}_{\text{CH}_4}$ ( $510^\circ\text{C}$ )	Carbono depositado ( $\text{mg/g}_{\text{cat.h}}$ ) *
15NiAl	0,7	118,2
0,3Ag15NiAl	0,4	3,2
0,6Ag15NiAl	0,2	0,2

\* Catalisadores usados nos testes de estabilidade

Pode ser observado que com o aumento do teor de Ag, há uma diminuição nos valores de TOF, decrescendo de 0,7 para o catalisador não promovido para 0,2 para o catalisador 0,6Ag15NiAl.

As energias de ativação aparente ( $E_a^{\text{ap}}$ ) medidas experimentalmente e os valores de  $\ln$  dos pré-fatores  $A$  estão apresentados na FIGURA 5.19.

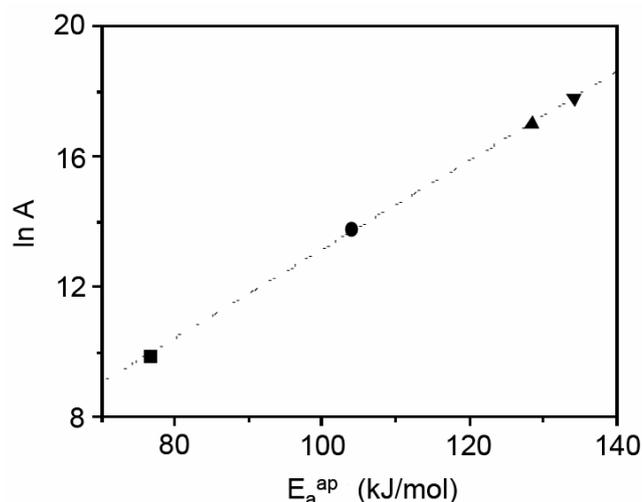


FIGURA 5.19 – Energias de ativação aparente  $E_a^{ap}$  e pré-fatores  $A$  medidos experimentalmente para a reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  para os catalisadores: 15NiAl (■); 0,1Ag15NiAl (●); 0,3Ag15NiAl (▲) e 0,6Ag15NiAl (▼).

A estimativa para os parâmetros  $E_a^{ap}$  e  $A$  mostram um desvio padrão próximo a 3 e 10% do valor do parâmetro, respectivamente. Os resultados mostram um efeito de compensação linear entre os parâmetros  $E_a^{ap}$  e  $\ln A$ , onde o valor de  $E_a^{ap}$  aumenta com o aumento do teor de Ag.

Os resultados de conversão de metano em função do tempo de reação a  $600^\circ\text{C}$  e a composição de alimentação com razão vapor/carbono (V/C) igual a 0,5 estão apresentados na FIGURA 5.20.

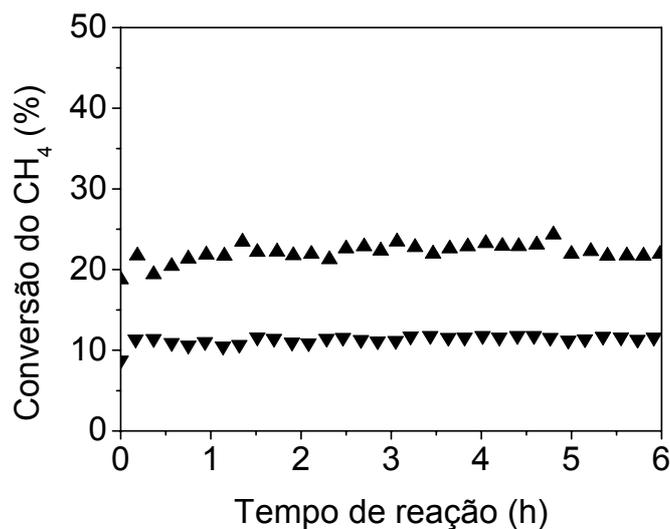


FIGURA 5.20 – Conversão do  $\text{CH}_4$  versus tempo de reação durante ensaios de estabilidade a  $600^\circ\text{C}$  e razão V/C igual a 0,5 para os catalisadores 15NiAl (■); 0,3Ag15NiAl (▲) e 0,6Ag15NiAl (▼).

Assim como foi observado para os valores de TOF apresentados na TABELA 5.4, estes resultados mostram que a conversão do  $\text{CH}_4$  é fortemente suprimida com o aumento do teor de Ag. Na FIGURA 5.21 estão apresentados os perfis de temperatura programada de oxidação (TPO) para as amostras usadas nos testes de estabilidade da FIGURA 5.20. O perfil de TPO do catalisador 15NiAl (FIGURA 5.21(a)) demonstra que a queima do coque formado durante a reação, ocorre com o consumo de  $\text{O}_2$  em duas temperaturas  $300^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ , que podem ser atribuídos à formação de carbono reativo e carbono grafítico na superfície do Ni [109]. A formação do carbono grafítico é fortemente suprimida com o aumento do teor de Ag e as espécies de carbono na forma de filamentos são completamente suprimidas para os catalisadores contendo 0,3 e 0,6%Ag (FIGURAS 5.21 (b) e (c)).

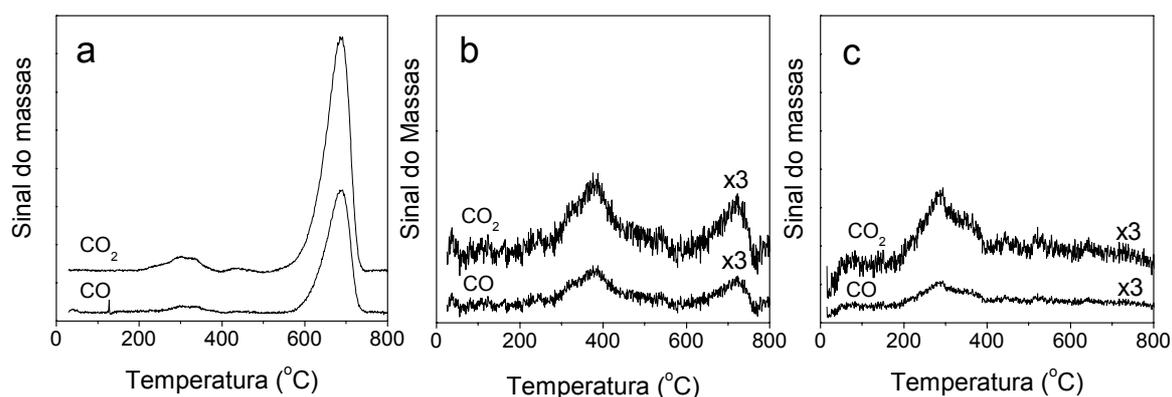


FIGURA 5.21 – Perfis de temperatura programada de oxidação das amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b) e 0,6Ag15NiAl (c) usadas nos testes de estabilidade de reforma a vapor do metano a  $600^\circ\text{C}$  por 6h.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostradas nas FIGURAS 5.22(a) e (b) correspondem aos catalisadores 15NiAl e 0,3Ag15NiAl respectivamente, que foram usados nos testes de estabilidade.

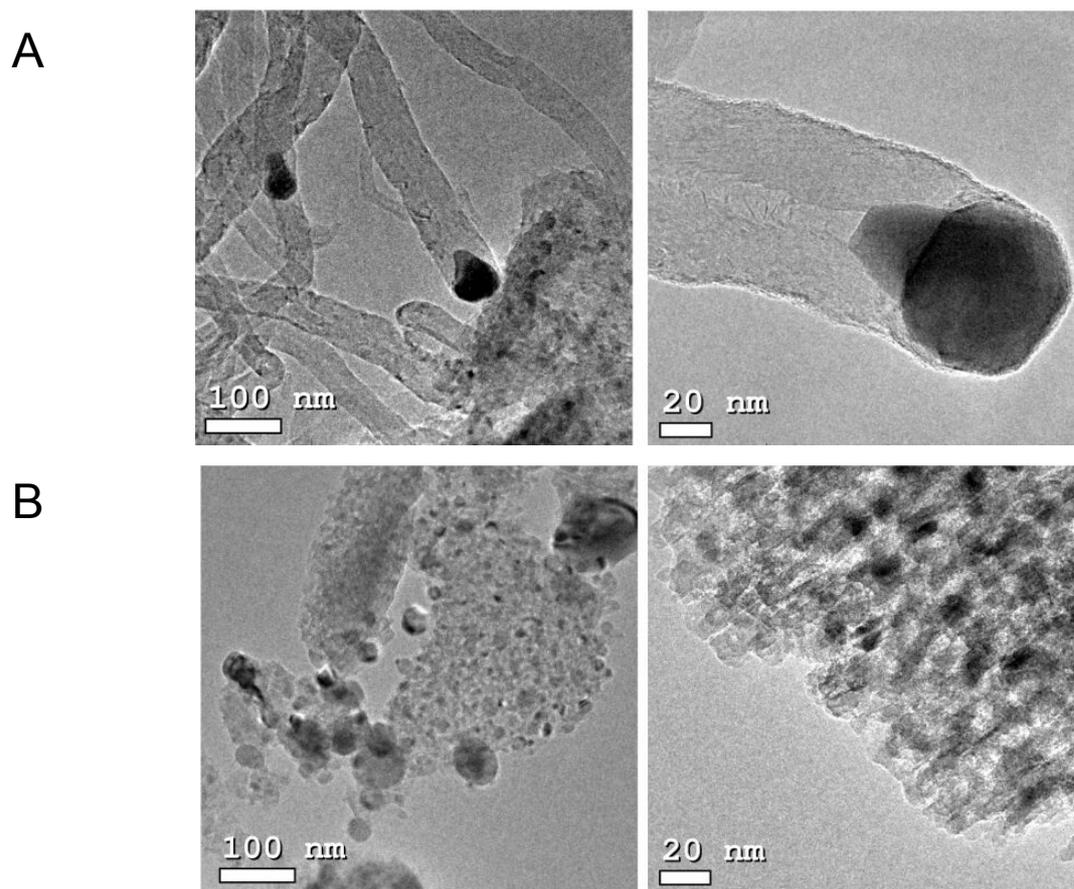


FIGURA 5.22 – Imagens de MET das amostras 15NiAl (a) e 0,3Ag15NiAl (b) usadas nos testes de estabilidade da FIGURA 5.20 (reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ , a  $600^\circ\text{C}$  por 6h, razão  $\text{V/C}=0,5$ ).

As imagens do catalisador 15NiAl após o ensaio de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  mostram grande quantidade de carbono formado com o crescimento de filamentos (FIGURA 5.22(a)), sendo que as áreas escuras em formato de pêra são partículas de Ni de aproximadamente 80 nm. Embora haja intensa deposição de carbono sobre o catalisador não promovido, o reator não é bloqueado após as 6h de reação a  $600^\circ\text{C}$ . A imagem do catalisador 0,3Ag15NiAl mostra que a formação de filamentos de carbono é suprimida na presença do promotor (FIGURA 5.22(b)). Neste caso, a imagem em alta resolução apresentada na FIGURA 5.23, mostra somente uma fina camada de carbono amorfo depositado sobre as nanopartículas de Ni.

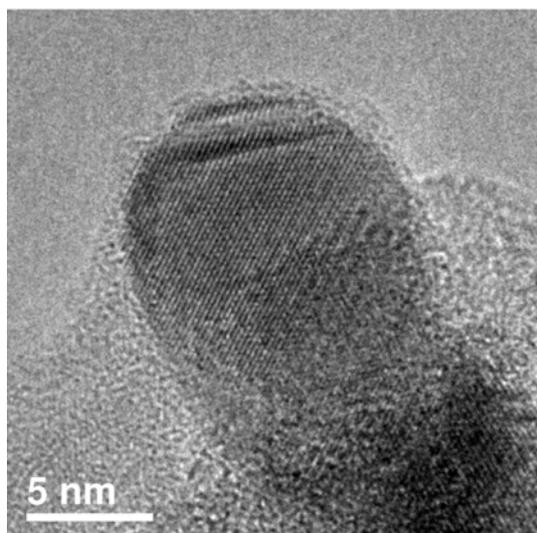


FIGURA 5.23 – Imagem de MET de alta resolução da amostra 0,3Ag15NiAl usada no teste de estabilidade da FIGURA 5.20.

### 5.3) *Discussão de Resultados*

#### 5.3.1) Propriedades superficiais dos catalisadores

Os espectros no infravermelho do CO adsorvido nas amostras  $x\text{Ag}_y\text{NiAl}$  mostram a presença de espécies em AF1 (FIGURA 5.20) que são fortemente favorecidas com o aumento do teor de Ag. De acordo com o que foi descrito anteriormente (seção 5.2.1) a adsorção de CO em amostras de Ni parcialmente reduzidas, dá origem a três bandas nas regiões 2190-2200, 2130-2160 e 2090–2115  $\text{cm}^{-1}$ , que são indicativos do CO adsorvido em  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^+$  e  $\text{Ni}^{\delta+}$ , respectivamente [98,101]. A banda AF1 em 2060  $\text{cm}^{-1}$  está em frequência muito baixa para ser atribuída ao CO adsorvido em níquel parcialmente oxidado, modificado eletronicamente pela presença de oxigênio vizinho. Além disso, as condições utilizadas para a pré-redução e tratamento *in situ* dos catalisadores  $x\text{Ag}_y\text{NiAl}$  garantem total redução das amostras como pode ser verificado nos resultados de XPS e XANES.

Embora a posição da banda AF1 em 2060  $\text{cm}^{-1}$ , observada para as amostras promovidas com Ag, coincida com espécies de CO adsorvidas em amostras  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a estabilidade térmica destas espécies de CO adsorvidas sobre  $\text{AgAl}$  é baixa e a dessorção ocorre sob purga a 25°C. Já as espécies de CO

adsorvidas nos catalisadores  $x\text{Ag}_y\text{NiAl}$  são estáveis nesta temperatura e mostram estabilidade térmica similar àquela observada para o catalisador  $15\text{NiAl}$ . Esta banda de baixa estabilidade AF1 em  $2080\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a espécies superficiais do tipo policarbonilos [110]. Interessantemente, como pode ser observado na TABELA 5.2, a razão de intensidade das bandas AF/BF aumenta fortemente com o aumento do teor de Ag. Para catalisadores monometálicos, a razão AF/BF pode ser relacionada com a dispersão metálica, conforme demonstrado por SHEU e colaboradores para catalisadores de  $\text{Pd}/\text{SiO}_2$  [111]. Portanto, a razão AF/BF pode ser correlacionada com uma razão entre o número de sítios de baixa e alta coordenação. É esperado que a retro-doação do metal para a molécula de CO seja menor para átomos de metal “protuberantes”. Ou seja, sítios isolados e átomos “protuberantes” em cantos ou bordas são mais eficientes para a adsorção de CO na forma linear. Os resultados de TPD-CO mostram claramente que as espécies AF1 são favorecidas e as espécies em BF são suprimidas com o aumento do teor de Ag. Os espectros do CO adsorvido sobre  $15\text{NiAl}$  e  $0,6\text{Ag}15\text{NiAl}$  a  $200^\circ\text{C}$  mostram bandas em  $2030$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Portanto, é razoável propor que a presença da Ag na superfície do Ni isola os átomos de Ni por uma possível formação de uma ligação Ag-Ni. Além disso, também modifica a estrutura superficial do níquel, o que geometricamente suprime a adsorção de CO na forma bi-coordenada e a adsorção de duas ou mais moléculas de CO em um único átomo de Ni vizinho a um átomo de Ag é então, favorecida.

Cálculos de teoria funcional de densidade (DFT - *density functional theory*) de Au sobre superfícies de Ni [44] demonstraram que Au no degrau da superfície de Ni (211) é favorecido em  $36\text{ kJ/mol}$  comparado com a face da superfície Ni (111). Comportamento similar foi encontrado para uma superfície Ni (111) modificada com Ag, onde o sítio do tipo degrau pode ser controlado bloqueando-o com átomos de Ag [69,70], ou seja, é sugerido que a prata bloqueia preferencialmente os átomos de Ni de menor número de coordenação.

Entretanto, os dados aqui apresentados para FTIR-CO, mostram que a Ag suprime a adsorção de CO na forma de ponte, sugerindo que Ag modifica fortemente o Ni superficial e causa significativa modificação dos sítios de Ni com alto número de coordenação, como planos e terraços. As superfícies Ni e Ni-Ag podem sofrer modificação superficial causada pelo CO resultando em sítios do tipo degraus,

no entanto, a superfície está suscetível a este tipo de reconstrução também em condições de reação.

Os resultados de XPS mostram que com a adição de Ag ao catalisador, o Ni adquire um caráter  $\delta^-$  em relação à amostra 15NiAl e os resultados de XANES mostram que não há deslocamento da borda de absorção do Ni para o catalisador reduzido 0,6Ag5NiAl, com baixa contribuição de uma possível espécie Ni-Ag, comparada ao Ni-Ni *bulk*. Isto sugere que as propriedades eletrônicas do Ni *bulk* não mudam significativamente e a Ag apenas modifica as propriedades eletrônicas do Ni superficial.

### 5.3.2) Medidas de energia de ativação aparente

Os resultados dos parâmetros cinéticos  $E_a^{ap}$  versus  $\ln A$  para a reforma a vapor do  $CH_4$  sobre os catalisadores  $xAg_yNiAl$  com diferentes teores de Ag, mostram um efeito de compensação. BLIGAARD e colaboradores [112] analisaram a origem do efeito de compensação e mostraram que ele pode ser relacionado a um deslocamento no regime cinético, de um dominado pela taxa de ativação dos reagentes para um regime onde a estabilidade dos produtos da reação na superfície tem crescente importância.

Alguns autores [8,113-116] consideram que a ativação do  $CH_4$  é a etapa limitante da velocidade de reação para as reformas a vapor e seca. A ativação do  $CH_4$  ocorre por sua colisão com a superfície metálica livre, seguida por sua dissociação, onde não há prévia etapa de adsorção da molécula de  $CH_4$  anterior à dissociação [112]. WEI e IGLESIA [8] demonstraram que as velocidades da reação direta do  $CH_4$  na reforma a vapor aumentam linearmente com o aumento da pressão do  $CH_4$  (5–450 kPa), mas não foram influenciadas pela água. A partir destes resultados é razoável supor que o  $TOF_{CH_4}$  é uma função da pressão parcial das espécies gasosas ( $P_x$ ) e a fração de sítios ativos livres de  $\theta^*$  dada por:

$$TOF_{CH_4}(T, P_x) = k \cdot f(P_{CH_4}, \theta^*) \left( 1 - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{K_{eq} P_{CH_4} P_{H_2O}} \right) \quad (\text{Eq. 5.1})$$

É considerado que a etapa limitante da velocidade é a dissociação da molécula de  $CH_4$  e  $k$  é representada por:

$$k = \nu e^{-E_a / k_B T} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

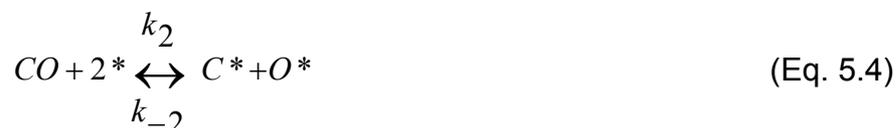
O fator pré-exponencial ( $\nu$ ) (Eq. 5.2) para a reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  sobre diferentes metais suportados (Pt, Ni, Rh, Ru) foi estimado a partir da teoria do estado de transição por WEI e IGLESIA [8,113-116], resultando em  $\nu = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$ , que é o mesmo para diferentes metais. ABILD-PEDERSEN e colaboradores [117] mostraram que o parâmetro do centro da banda-d pode ser usado para descrever a ativação do metano na superfície do Ni. A relação entre a energia do estado de transição para a quebra da ligação  $\text{CH}_3\text{-H}$  ( $E_a$ ) e o centro da banda-d mostra que a  $E_a$  aumenta com o deslocamento da banda-d acima do nível de Fermi. RUBAN e colaboradores [118] calcularam o deslocamento do centro da banda-d na presença de impurezas superficiais e uma camada de átomos de Ag relativa a uma superfície limpa de Ni, e resultou em valores de -0,53 e -1,14, respectivamente. Isto está de acordo com os resultados experimentais de  $\text{TOF}_{\text{CH}_4}$ , nos quais os valores decrescem com o aumento do teor de Ag (TABELA 5.4), e há um decréscimo na estabilidade das espécies adsorvidas  $\text{CH}_x$ , que é seguido por um aumento na energia de ativação ( $E_a$ ) para a etapa limitante da velocidade de reação, que corresponde à ativação do  $\text{CH}_4$ . O aumento da estabilidade das espécies  $\text{CH}_x$  para o catalisador não promovido significa que há um aumento na cobertura dos sítios ativos por estas espécies, o que está intimamente ligado à relação linear entre a energia de ativação aparente ( $E_a^{ap}$ ) e o  $\ln$  do pré-fator ( $\ln A$ ) como foi demonstrado por BLIGAARD et al. [112]. Foi sugerido que o modelo micro-cinético similar ao representado na Eq. 5.1, que resulta em um efeito de compensação, que está relacionado com as relações lineares entre a energia de ativação e a estabilidade dos intermediários.

Uma vez que os valores de energia de adsorção do  $\text{H}_2$  não variam muito para as superfícies metálicas em estudo [112], o aumento na estabilidade das espécies  $\text{CH}_x$ - adsorvidas significa que há ainda um aumento na estabilidade do  $\text{C}^*$  na superfície dos catalisadores. BESENBACHER et al. [63] mostraram cálculos de DFT para a energia de um átomo de  $\text{C}^*$  adsorvido nas vizinhanças de um átomo de Au em uma superfície de Ni (111) e compararam com a mesma função de energia em uma superfície de Ni (111) pura. Foi estabelecido que o  $\text{C}^*$  em sítios próximos a um átomo de Au é completamente instável e em analogia com a amostra Au-Ni um comportamento similar pode acontecer com catalisadores contendo Ag. A prata

suprime a adsorção de CO na forma de ponte e modifica os sítios de Ni de alta coordenação em sítios do tipo terraços como foi observado nos resultados de adsorção de CO. A estabilidade do C\* na superfície do catalisador diminui com a presença da Ag na superfície do Ni. Pode ser sugerido então, que um aumento na energia de ativação aparente ( $E_a^{ap}$ ) do catalisador contendo Ag, com o aumento do teor de Ag ocorre com simultâneo decréscimo da energia do C\* adsorvido na superfície do níquel.

### 5.3.3) Controle da deposição de carbono

A formação de coque na superfície do níquel tem sido o foco de muitos estudos [71,119-123]. Foi demonstrado que a reforma a vapor do CH<sub>4</sub> ocorre via etapas de abstração seqüencial do H elementar (Eq. 5.3) até a formação de carbono monoatômico (C\*) [8]. O oxigênio superficial pode remover este carbono e esta etapa pode ser representada pela Eq. 5.4.



Para analisar o efeito da adição de Ag na formação do coque, dois aspectos devem ser considerados: (i) a mudança na estrutura dos sítios de Ni pela adição de Ag, que pode bloquear a nucleação do carbono para a formação de uma estrutura gráfitica, e (ii) a taxa de formação do C\* é a força motriz para a formação do filamento de carbono e a presença da Ag pode mudar as taxas das diferentes etapas provocando um decréscimo na formação de C\* na superfície do Ni.

Sobre a estrutura dos sítios de Ni para a nucleação da grafite, deve ser considerada a estabilidade do C\* nos diferentes sítios de Ni. BENGAARD et al. [44], aplicando cálculos DFT, demonstraram que a estabilidade do C\* é altamente sensível à estrutura superficial do Ni. As espécies de C\* são mais estáveis nos sítios do tipo degrau do que nos terraços. Os resultados de DFT sugerem que o C\* é estabilizado nos sítios do tipo degrau e podem atuar como sítios de nucleação da

grafite pela migração do  $C^*$  para os sítios terraços. Considerando a forma hexagonal dos *clusters* de grafite de acordo com o modelo proposto por BENGAARD et al. [44] (FIGURA 2.7), os sítios favoráveis para a nucleação da grafite são aqueles formados nos sítios do tipo terraço com sete átomos de Ni ( $Ni_7$ ) vizinhos a um sítio do tipo degrau. Este modelo concorda com os resultados experimentais descritos na literatura [123]; a taxa de deposição de carbono na superfície do Ni modificado por enxofre é uma função do número de sítios não bloqueados por enxofre. Isto pode ser expresso por  $r = r_0(1 - \theta)^\alpha$ , onde  $\alpha = 6,3$  e reflete o número de átomos superficiais necessários para a deposição de carbono. Imagens de MET com resolução reticular obtidas durante o crescimento da fibra de carbono [60] mostram que degraus mono-atômicos estão presentes na superfície do Ni e a estrutura de carbono termina em cada um destes degraus. Foi observado que a nucleação e o crescimento das camadas de grafeno ocorrem por uma formação dinâmica e re-estruturação dos degraus monoatômicos na superfície do níquel. Os dados experimentais mostram que a taxa de formação de carbono aumenta com o aumento do tamanho da partícula de Ni [116]. Estes resultados sugerem que a Ag na superfície do Ni pode suprimir a formação do grafite bloqueando os sítios do tipo degraus e diminuindo os conjuntos de  $Ni_7$  nos sítios terraços.

Os espectros de FTIR do CO adsorvido revelam que a Ag modifica a estrutura superficial do Ni pelo decréscimo da fração de CO adsorvido na forma de ponte. Esta espécie de CO prevalece em superfícies de átomos de Ni de um maior número de coordenação, como terraços na superfície do Ni, e, portanto, a Ag causaria um decréscimo no tamanho dos conjuntos de átomos de Ni.

O modelo de WEI e IGLESIA [8] relacionado à taxa de formação de  $C^*$  na superfície do Ni sugere que ela é diretamente proporcional a uma constante para a ativação do  $CH_4$  ( $k_1$ , Eq. 5.3), diretamente proporcional a uma constante para a adsorção do CO ( $k_2$ , Eq. 5.4) e inversamente proporcional à constante de remoção do  $C^*$  pelo  $O^*$  ( $k_{-2}$ , Eq. 5.4). BESENBACHER et al. [63] demonstraram que a probabilidade de dissociação do  $CH_4$  na superfície Ni(111) para catalisadores Au-Ni decresce com o aumento da cobertura por Au e com o aumento da energia de quimissorção do  $C^*$  nos sítios da superfície de Ni(111) vizinhos a átomos de Au. ABILD-PEDERSEN et al. [117] mostraram que a modificação de sítios de Ni de alta coordenação pode deslocar o centro da banda-d para valores menores do que uma superfície de Ni pura, e isto pode resultar em um decréscimo na atividade. Similar ao

efeito da adição de Au a catalisadores de Ni, a presença de Ag na superfície de Ni pode promover a resistência à formação de coque pelo decréscimo da taxa de ativação do CH<sub>4</sub> e aumento da reatividade do C\*. Os resultados de TOF<sub>CH<sub>4</sub></sub> mostram um decréscimo na atividade do catalisador de Ni na presença da Ag e o efeito de compensação pode ser interpretado como um decréscimo na estabilidade do C\* adsorvido.

Estes resultados sugerem que a Ag modifica a estrutura superficial do Ni, e que sítios de níquel bastante ativos de baixa coordenação, que são sítios para nucleação da grafite, estão ausentes. A alta estabilidade dos catalisadores de Ni promovidos com Ag pode ser atribuída à combinação de diferentes efeitos: (i) decréscimo do tamanho das partículas de Ni; (ii) modificação da estrutura superficial dos sítios de Ni favoráveis para o crescimento das estruturas gráficas e (iii) equilíbrio de diferentes etapas da velocidade de reação com o decréscimo da taxa de formação de C\*.

#### **5.4 – Conclusões parciais**

Os espectros de FTIR do CO adsorvidos sobre os catalisadores de Ni promovidos com Ag, mostram que a presença da Ag modifica a estrutura superficial do catalisador relacionada a modificações na distribuição das estruturas de CO adsorvidas. As espécies de CO bidentado associado (BF1) são altamente suprimidas pela presença da Ag, enquanto as espécies de CO bidentado isolado (BF2) são parcialmente suprimidas. As espécies de CO que dão origem à banda em 2080 cm<sup>-1</sup> (AF1) são bastante favorecidas pela presença da Ag.

Com a adição de Ag ao catalisador, o Ni adquire um caráter δ<sup>-</sup> em relação ao 15NiAl, uma vez que a energia de ligação do Ni 2p decresce aproximadamente 0,5 eV.

Os resultados dos parâmetros cinéticos  $E_a^{ap}$  versus  $\ln A$  para a reforma a vapor do CH<sub>4</sub> sobre os catalisadores xAgyNiAl com diferentes teores de Ag mostram um efeito de compensação. Os catalisadores com teor de Ag ≥ 0.3% submetidos aos testes de reforma a vapor do metano mostraram alta resistência à deposição de carbono. A alta estabilidade dos catalisadores de Ni promovidos com Ag pode ser atribuída à modificação da estrutura superficial dos sítios de Ni pela Ag

causada pela combinação de diferentes efeitos: (i) decréscimo do tamanho das partículas de Ni; (ii) modificação da estrutura superficial dos sítios de Ni favoráveis para o crescimento das estruturas gráficas e (iii) equilíbrio de diferentes etapas da velocidade de reação com o decréscimo da taxa de formação de C\*.

Baseado nos resultados obtidos nesta etapa do trabalho mostrou-se interessante a aplicação dos catalisadores de Ni promovidos com Ag em outras reações de reforma do CH<sub>4</sub>, tais como a reforma autotérmica e a oxidação parcial.

## 6) Estudo do mecanismo de oxi-redução de catalisadores Ag-Ni/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à reforma a vapor e oxidação parcial do CH<sub>4</sub>

Os processos de reforma do CH<sub>4</sub> com H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> utilizando-se catalisadores de Ni suportado [42,59] levam à produção de H<sub>2</sub> ou a mistura H<sub>2</sub>/CO usada na síntese de combustíveis e petroquímicos. Os catalisadores a base de Ni são os mais utilizados para reações de reforma do metano, devido às altas conversões obtidas e ao baixo custo se comparados com os catalisadores de metais nobres também bastante utilizados (Pt, Pd, Rh, Ir). Os principais problemas observados são a desativação catalítica por deposição de carbono e pela oxidação do Ni [21] dependendo da composição de alimentação e da temperatura de reação. Como visto anteriormente, para evitar a formação de carbono sobre o catalisador de Ni, a reação é realizada em uma razão vapor/carbono (V/C) elevada, superior a 3. Mas a utilização de uma alta razão vapor/carbono encarece o custo do processo. Por isso, com o objetivo de suprimir a deposição de carbono, torna-se interessante a modificação das propriedades superficiais do catalisador de Ni. Conforme já observado no presente trabalho e proposto por KAWAGOSHI e colaboradores [71] a adição de Ag ao catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provoca uma modificação na superfície da fase ativa, suprimindo a formação dos filamentos de carbono, mas, com perda de atividade.

No entanto, adicionalmente à deposição de carbono, sabe-se que as propriedades termodinâmicas da reforma do metano demandam altas temperaturas (>800°C) para que seja obtida uma alta conversão do CH<sub>4</sub>. Desta forma, torna-se necessária a utilização de um suporte de alta estabilidade térmica. Promotores como óxidos de alcalino-terrosos (Ca, Mg) são utilizados na obtenção de aluminatos e óxidos de terras-raras (La, Ce) são usados para retardar a perda de área específica da alumina em condições severas de temperatura e atmosfera reacional.

A amostra 0,3gAg15NiAl resultou em um catalisador altamente estável para a reforma a vapor do CH<sub>4</sub>, mas não está reportada na literatura sua aplicação em condições mais oxidantes como a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub>. Uma vez que a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> combina a reforma a vapor (processo endotérmico) com a adição de oxigênio de forma a se obter um processo menos endotérmico, este

processo torna-se uma interessante alternativa para se reduzir demanda energética da reação e conseqüentemente o custo total do processo.

O objetivo desta seção do trabalho é estudar o efeito da adição de La e Ag ao catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas reações de reforma do CH<sub>4</sub>.

### 6.1) Caracterização dos Catalisadores

Na FIGURA 6.1 estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras 15NiAl, 0,3Ag15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl, das amostras calcinadas.

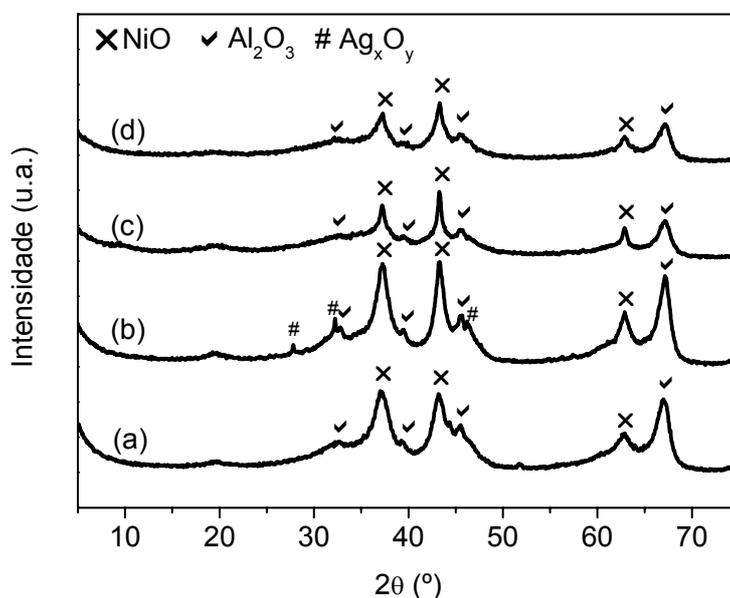


FIGURA 6.1 – Difratogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,3Ag15NiAl (c) e 0,3Ag15Ni12LaAl (d) na forma de óxido (calcinação a 450°C por 2h sob fluxo de ar).

Os difratogramas apresentam picos de difração referentes à  $\gamma$ -alumina em  $2\theta = 33,6, 37,5, 39,4, 45$  e  $67,4^\circ$  (ASTM 46-1131) e ao óxido de Ni em  $\theta = 37,3, 43,3$  e  $62,9^\circ$  (ASTM 47-1049). Nas amostras promovidas com 0,3% de Ag não há mudanças significativas no padrão de difração, no entanto, há três picos adicionais em  $2\theta = 27,7, 32,1$  e  $46,0^\circ$  que correspondem a espécies dos óxidos de prata Ag<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, AgO. e Ag<sub>2</sub>O, respectivamente [93].

Os difratogramas de raios X das amostras reduzidas em  $H_2$  estão apresentados na FIGURA 6.2.

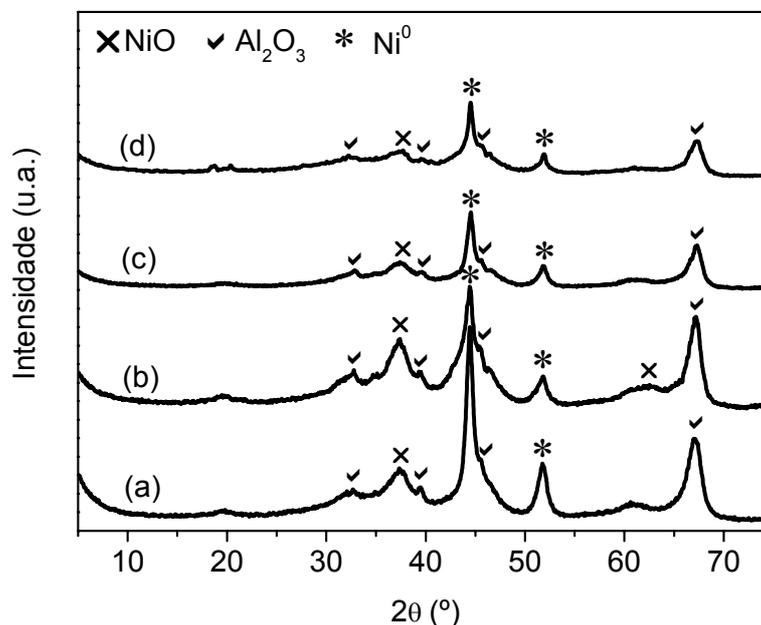


FIGURA 6.2 – Difratogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,3Ag15NiAl (c) e 0,3Ag15Ni12LaAl (d) reduzidas e passivadas.

O alto grau de redução da amostra e a formação do  $Ni^0$  podem ser confirmados pela presença dos picos em  $2\theta = 44,5$  e  $51,8^\circ$  relativos ao  $Ni^0$ . Não foram observados picos de difração relativos a  $Ag^0$  ou óxido de prata [94]. Nos padrões de difração das amostras reduzidas, é possível observar a diminuição de intensidade dos picos de difração do  $Ni^0$  com a adição de La às amostras. Nas FIGURAS 6.1 e 6.2, observa-se que a adição de La causa uma diminuição na intensidade de todos os picos de difração. Devido aos limites de detecção do equipamento, não é observada a presença de picos de difração relacionados ao  $La_2O_3$  (Anexo 1 – padrões de difração) ou espécies não-estequiométricas ( $LaO_x$ ), ou mesmo o aluminato de lantânio.

Aplicando-se a equação de *Scherrer*, foi calculado o tamanho médio de cristalito utilizando-se os dados de DRX obtidos para as amostras oxidadas e reduzidas. Na TABELA 6.1, estão apresentados os valores obtidos utilizando-se a reflexão de NiO [123] em  $43^\circ$  e Ni(111) em  $44,5^\circ$ .

TABELA 6.1 – Tamanho médio de cristalito de NiO e Ni<sup>0</sup> dos catalisadores, estimado pela equação de Scherrer

Amostra	Tamanho estimado de partícula (nm)	
	NiO	Ni
15NiAl	4,1	9,2
0,3Ag15NiAl	7,1	5,8
15Ni12LaAl	6	9,7
0,3Ag15Ni12LaAl	9,9	9,7

Observa-se que o tamanho médio de partícula de NiO do catalisador não promovido 15NiAl é menor do que as amostras promovidas. No entanto, quando reduzidas apenas a amostra 0,3Ag15NiAl apresenta um tamanho de partícula de Ni diferente dos demais catalisadores.

Na FIGURA 6.3, estão apresentados os perfis de redução à temperatura programada (TPR) das amostras 15NiAl, 0,3Ag15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl.

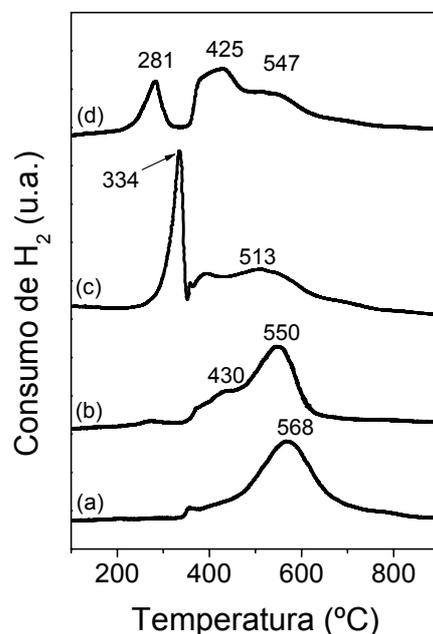


FIGURA 6.3 – Perfis de TPR das amostras 15NiAl (a), 0,3Ag15NiAl (b), 15Ni12LaAl (c) e 0,3Ag15Ni12LaAl (d).

Na FIGURA 6.3, é possível observar que a redução das espécies de NiO para a amostra 15NiAl ocorre entre 400 e 700°C, com máximo do pico de redução em 568°C. Com a adição de Ag, o principal pico de redução está ligeiramente deslocado para menor temperatura (550°C) e observa-se um pico em 430°C. Não era esperada uma mudança significativa no perfil de redução da amostra contendo Ag, já que não se trata de um promotor de redução. No entanto, é possível que a presença da Ag modifique a interação óxido metálico/suporte, das espécies de NiO com a alumina, provocando um pequeno deslocamento na temperatura de redução de algumas espécies.

A amostra 15Ni12LaAl apresenta um perfil de redução onde o principal pico de redução ocorre com máximo em 334°C. Observa-se que a redução da amostra se inicia acima de 250°C. Esta espécie cuja redução ocorre em temperaturas menores, pode ser atribuída, a grandes partículas de NiO que se reduzem nestas temperaturas [95]. No entanto, como pôde ser observado na FIGURA 5.4, no TPR de uma amostra não calcinada, observa-se um intenso pico de redução em baixa temperatura devido aos precursores de nitrato utilizados na síntese dos catalisadores. O pico de redução em baixa temperatura para 15Ni12LaAl pode então ser atribuído, aos nitratos não decompostos durante o tratamento térmico [124].

A amostra 0,3Ag15Ni12LaAl (Figura 6.3(d)), também apresenta pico de redução em baixa temperatura (281°C). Além disso, os outros picos de redução estão deslocados para menor temperatura se comparados com os resultados obtidos para as amostras 15NiAl e 0,3Ag15NiAl. É possível sugerir que a presença de La no suporte provoca uma diminuição na interação das espécies de NiO com a alumina.

A formação da espécie  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (aluminato de níquel) característica por sua redução acima de 800°C [95], não é observada para nenhuma das amostras.

Na FIGURA 6.4 estão apresentados os espectros do CO adsorvido sobre os catalisadores 15NiAl, 15Ni12LaAl, 0,3Ag15NiAl e 0,3Ag15Ni12LaAl.

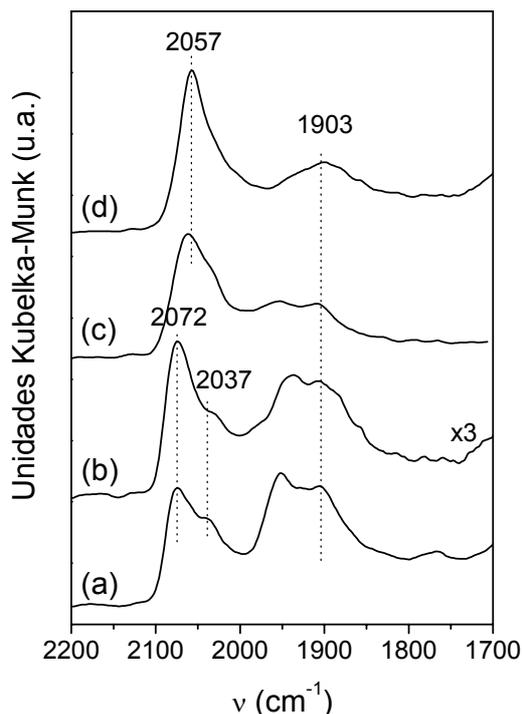


FIGURA 6.4 - Espectros FTIR do CO adsorvido sobre as amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,3Ag15NiAl (c) e 0,3Ag15Ni12LaAl (d).

Os espectros de adsorção de CO apresentados na FIGURA 6.4 têm perfis similares, com a presença de bandas relativas ao CO adsorvido que podem ser divididas em duas regiões distintas. A região em baixa frequência (BF) consiste nas bandas do CO adsorvido entre 2000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  e a região de alta frequência (AF) entre 2200 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Assim como foi abordado por SHEU e colaboradores [106] é possível fazer uma relação entre a intensidade relativa das bandas presentes nas duas regiões do espectro (TABELA 6.2) e a estrutura superficial do catalisador.

TABELA 6.2 – Razão da intensidade relativa das bandas (AF/BF) para os espectros das amostras apresentados na FIGURA 6.4.

Amostra	Razão de intensidade das bandas (AF/BF)
15NiAl	0,7
15Ni12LaAl	0,7
0,3Ag15NiAl	1,3
0,3Ag15Ni12LaAl	1,1

SHEU e colaboradores [111] estudaram a relação entre a razão de intensidade das bandas em baixa e alta frequência e o tamanho das partículas de Pd. Eles concluíram que o CO adsorve-se na forma linear preferencialmente em átomos de Pd de baixa coordenação. Ou seja, a razão  $CO_{\text{bicoord}}/CO_{\text{linear}}$  diminui com o aumento da dispersão do Pd.

Utilizando-se a mesma relação obtida por SHEU e colaboradores [111] com os catalisadores de Pd, aplicada aos catalisadores de Ni e às razões obtidas na TABELA 6.2, pode-se sugerir que, com o aumento da intensidade relativa das bandas AF/BF cresce também a presença de sítios de Ni de menor número de coordenação em relação aos sítios de Ni de alta coordenação.

O catalisador 15Ni12LaAl (FIGURA 6.4(b)) é a amostra que apresenta o espectro mais próximo do observado para a amostra não promovida 15NiAl (FIGURA 6.4(a)). No entanto, todas as bandas do espectro na FIGURA 6.4(b) para 15Ni12LaAl, apresentam-se com intensidade mais baixa e essa diminuição da intensidade das bandas pode ser atribuída à presença do lantânio na superfície do catalisador. Com a presença do lantânio, a adsorção do CO é suprimida. Este bloqueio da superfície pela presença do La está de acordo com o aumento da intensidade relativa da banda em  $2072\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo então que grandes partículas de Ni estariam recobertas e a adsorção do CO linear na forma de espécies do tipo policarbonilos, duas ou mais moléculas de CO adsorvidas em um mesmo sítio de Ni, seria geometricamente favorecida.

Na FIGURA 6.5 estão apresentados os espectros de dessorção à temperatura programada do CO adsorvido sobre a amostra 15Ni12LaAl.

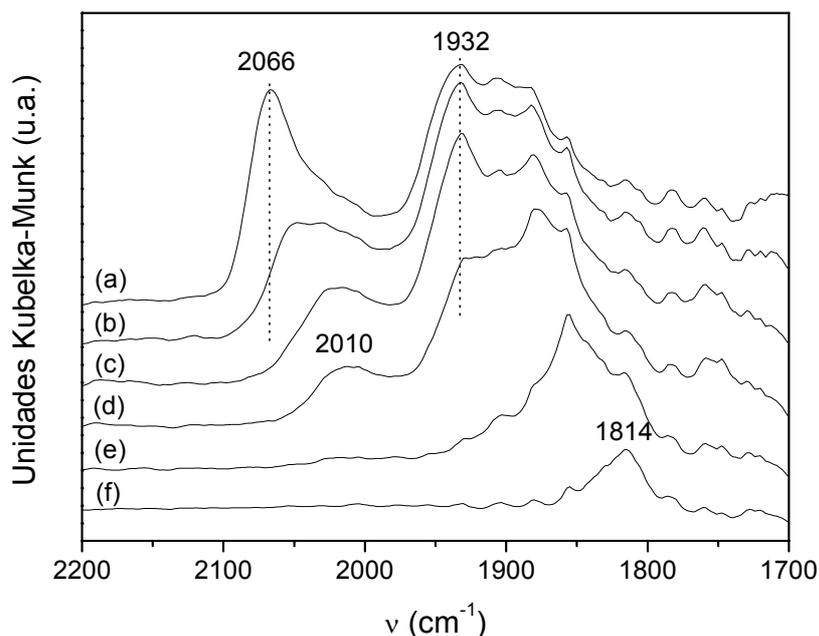


FIGURA 6.5 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de  $N_2$  para o catalisador 15Ni12LaAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e) e 250°C (f).

Nos espectros apresentados na FIGURA 6.5, é possível observar que a estabilidade térmica das espécies de CO adsorvido na amostra 15Ni12LaAl é bastante próxima ao observado para 15NiAl da FIGURA 5.10. Com o aumento da temperatura de 25 para 50°C as espécies relativas à banda em 2072 $cm^{-1}$  se dessovem, indicando sua baixa estabilidade térmica. Acima de 200 °C, os espectros apresentam apenas uma banda entre 1850 e 1800  $cm^{-1}$  de alta estabilidade térmica, de espécies que correspondem ao CO adsorvido na forma tri-coordenada à superfície do Ni.

Com a adição de Ag ao catalisador 15NiAl (FIGURA 6.4), observa-se um aumento significativo da razão AF/BF, de 0,7 (15NiAl) para 1,3 (0,3Ag15NiAl). A banda em maior frequência apresenta-se bastante intensa em relação ao espectro da amostra não promovida e está deslocada para menor número de onda 2057  $cm^{-1}$ . Nos resultados de dessorção apresentados na FIGURA 5.15 para a amostra 0,3Ag15NiAl, observa-se que as espécies em 2057  $cm^{-1}$  são favorecidas e as bandas em BF são suprimidas com a adição de Ag ao catalisador. Portanto, os espectros do CO adsorvido para 15NiAl e 0,3Ag15NiAl mostram que a presença da

Ag na superfície do Ni não só isola os átomos de Ni pela possível formação de ligações Ag-Ni, mas a Ag também muda a estrutura superficial do Ni, e geometricamente, a adsorção de CO na forma de ponte é suprimida e a adsorção de moléculas de CO em um mesmo átomo de Ni ou Ag é favorecida. A presença da Ag causa modificações significativas nos sítios de Ni do tipo terraços de alta coordenação. Isto sugere que os catalisadores modificados com Ag apresentam alguma desordem superficial em relação ao catalisador 15NiAl.

O efeito da adição de Ag, também pode ser claramente observado no espectro de adsorção de CO (FIGURA 6.4(d)) e nos espectros de dessorção de CO para a amostra 0,3Ag15Ni12LaAl apresentados na FIGURA 6.6.

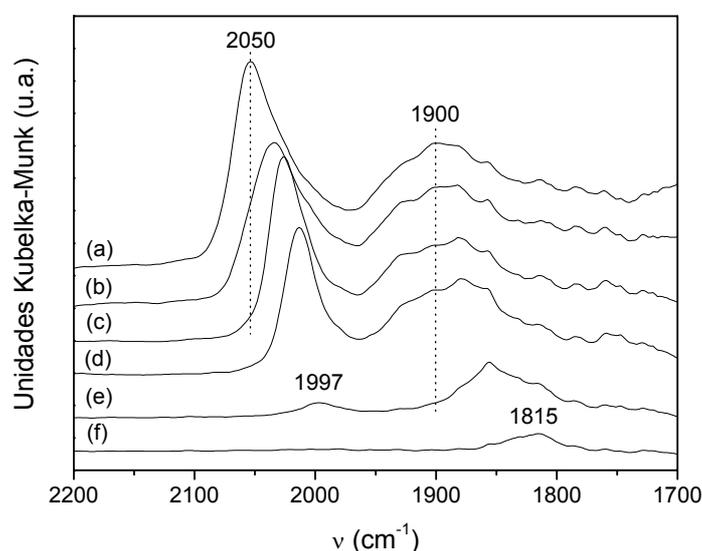


FIGURA 6.6 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N<sub>2</sub> para o catalisador 0,3Ag15Ni12LaAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e) e 250°C (f).

O espectro do CO adsorvido para 0,3Ag15Ni12LaAl é bastante similar ao da amostra 0,3Ag15NiAl (FIGURA 6.4(c)) e apresenta razão AF/BF igual a 1,1. Portanto, pode ser sugerida também a presença de sítios do tipo Ag-Ni na superfície do catalisador 0,3Ag15Ni12LaAl. Nos espectros de dessorção, observa-se que as espécies de CO adsorvido na forma linear (região AF) se adsorvem acima de 200°C. A 250°C ainda é possível observar uma banda em baixa frequência 1815 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao CO adsorvido na forma tri-coordenada.

## 6.2) Ensaios Catalíticos

### 6.2.1) Reforma a vapor do CH<sub>4</sub>

Na TABELA 6.3 estão apresentadas a atividade (a 500°C) e a energia de ativação aparente do CH<sub>4</sub> ( $E_a^{ap}$ ) obtidas para a reforma a vapor do metano para os catalisadores 15NiAl, 15Ni12LaAl, 0,3Ag15NiAl e 0,3Ag15Ni12LaAl, utilizando-se uma razão V/C=2 e H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=0.4.

TABELA 6.3 – Taxa de reação e energia de ativação aparente ( $E_a^{ap}$ ) das amostras para a reforma a vapor do CH<sub>4</sub> com razão V/C = 2.

Catalisador	Taxa de reação 500°C (10 <sup>-4</sup> mol <sub>CH<sub>4</sub></sub> /s.g <sub>Ni</sub> )	$E_a^{ap}$ (kJ/mol)
15NiAl	9,7	78
15Ni12LaAl	5,5	78
0,3AgNiAl	7,2	105
0,3Ag15Ni12LaAl	7,5	105

Os resultados evidenciam que a atividade é fortemente suprimida pela presença da Ag. As amostras 15NiAl e 15Ni12LaAl apresentam uma  $E_a^{ap}$  de 78 kJ/mol, enquanto os catalisadores contendo Ag mostram  $E_a^{ap}$  mais elevada, igual a 105 kJ/mol. Esta maior energia de ativação para os catalisadores contendo Ag pode ser atribuída à presença da Ag na superfície que bloqueia parcialmente sítios bastante ativos para a dissociação do CH<sub>4</sub>.

Na TABELA 6.4, estão apresentados os resultados de conversão do CH<sub>4</sub> em função da temperatura de reação de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>, utilizando-se uma razão V/C igual a 0,5 entre 600 e 750°C.

TABELA 6.4 – Conversão do metano em ensaios de reforma a vapor do CH<sub>4</sub> em função da temperatura (razão V/C=0,5).

Amostra	Conversão do CH <sub>4</sub> (%)				
	600°C	650°C	680°C	700°C	750°C
15NiAl	24,0	37,1	42,0(*)	-	-
15Ni12LaAl	25,4	42,0(*)	-	-	-
0,3Ag15NiAl	18,5	27,8	33,0	34,3	36,7
0,3Ag15Ni12LaAl	13,3	22,8	26,8	30,9	45,7

(\*) Interrupção da reação por intensa deposição de carbono.

Pode ser observado que a reação com os catalisadores não promovidos com Ag foi interrompida por bloqueio do leito catalítico e aumento de pressão, para 15NiAl e 15Ni12LaAl a 680 e 650°C, respectivamente. Por outro lado, os catalisadores 0,3Ag15NiAl e 0,3Ag15Ni12LaAl apresentaram-se bastante estáveis permanecendo ativos mesmo a 750°C e não houve a formação visível de depósitos de carbono.

### 6.2.2) Reforma Autotérmica do CH<sub>4</sub>

Os resultados de estabilidade para a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> com composição de alimentação de H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (0,65:0,5:1) para as amostras 15NiAl, 0,3Ag15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl a 800°C estão apresentados na FIGURA 6.7.

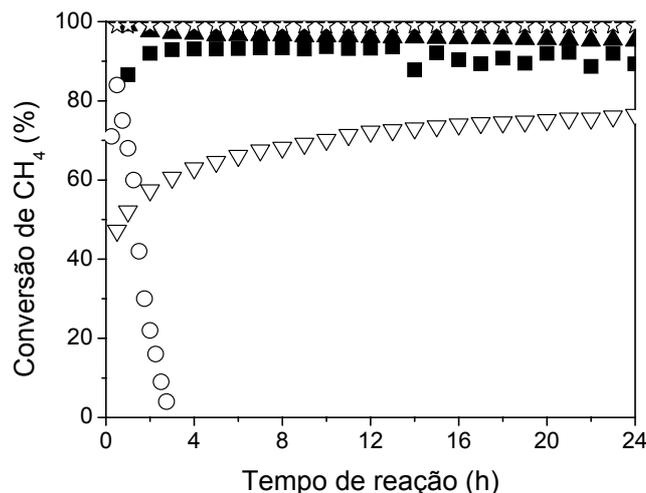


FIGURA 6.7 – Conversão de CH<sub>4</sub> versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> a 800°C, H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,3Ag15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,3Ag15Ni12LaAl (▽), e a conversão do CH<sub>4</sub> no equilíbrio termodinâmico (☆).

Os perfis de fração molar de H<sub>2</sub> e CO na saída do reator durante a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> a 800°C, H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl, 0,3Ag15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl estão apresentados nas FIGURAS 6.8 e 6.9, respectivamente.

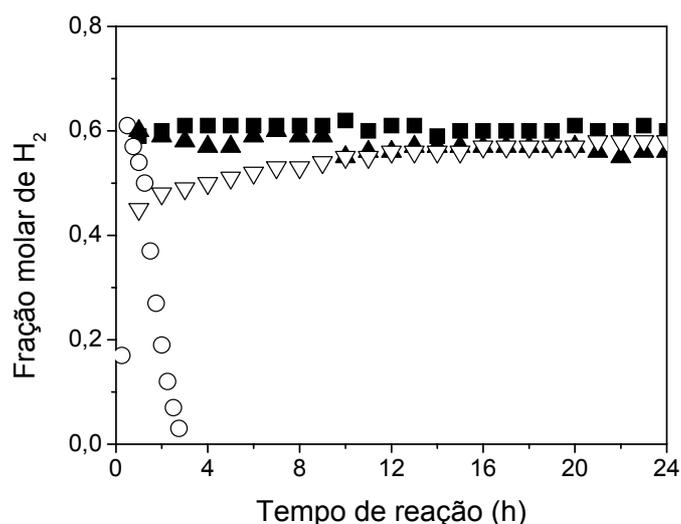


FIGURA 6.8 – Fração molar do H<sub>2</sub> na saída do reator versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> a 800°C, H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,3Ag15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,3Ag15Ni12LaAl (▽).

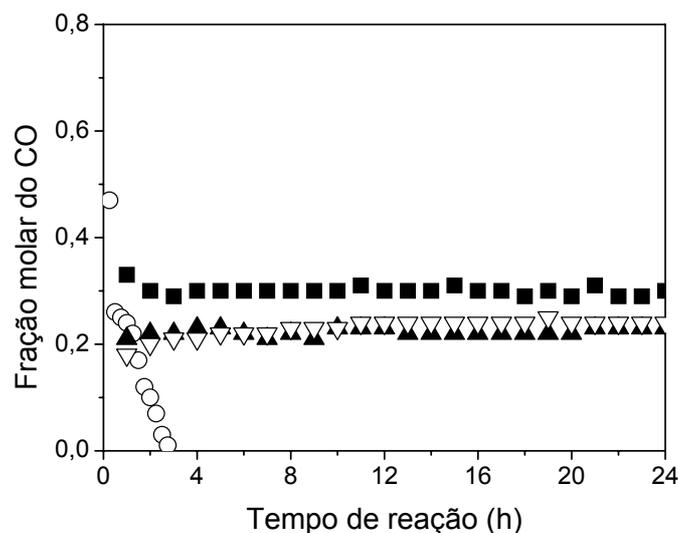


FIGURA 6.9 – Fração molar do CO na saída do reator versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  a  $800^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4$  (0,65:0,5:1), para as amostras (■) 15NiAl, (○) 0,3Ag15NiAl, (▲) 15Ni12LaAl e (▽) 0,3Ag15Ni12LaAl.

Embora não tenha sido observada a formação de depósitos de carbono nas amostras após os ensaios, o catalisador 0,3Ag15NiAl, apresentou forte desativação, partindo da conversão inicial de 84% para a completa desativação após 3h de reação. A amostra 15NiAl apresenta alta conversão de  $\text{CH}_4$  durante todo o tempo de reação, mas como pode ser observado na FIGURA 6.7, após 12h de reação, o perfil apresenta oscilação na conversão mostrando a baixa estabilidade da amostra não promovida. Por outro lado, 15Ni12LaAl apresenta-se bastante estável durante as 24h de reação com alta conversão do  $\text{CH}_4$ . O catalisador 0,3Ag15Ni12LaAl mostrou conversão inicial do  $\text{CH}_4$  mais baixa de cerca de 48%, o que está de acordo com a atividade também menor obtida para a reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  para os catalisadores contendo Ag (TABELA 6.3). Além disso, é interessante observar que, para 0,3Ag15Ni12LaAl, a conversão do metano também aumenta com o tempo de reação e após 48h, como pode ser observado na FIGURA 6.10, a conversão do  $\text{CH}_4$  tende a se aproximar daquela observada para 15Ni12LaAl.

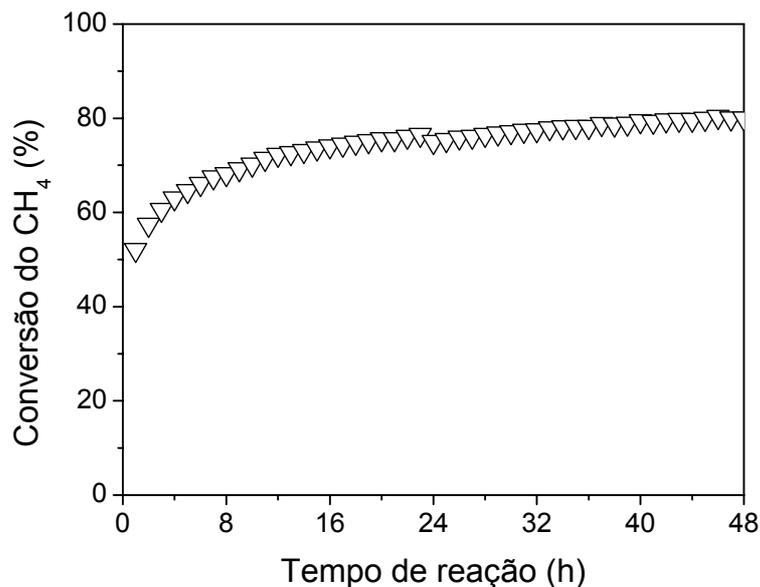


FIGURA 6.10 – Conversão de CH<sub>4</sub> versus tempo de reação (48 h) da reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> a 800°C, H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para a amostra (▽) 0,3Ag15Ni12LaAl.

Os difratogramas de raios X das amostras usadas durante a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> a 800°C estão apresentados na FIGURA 6.11.

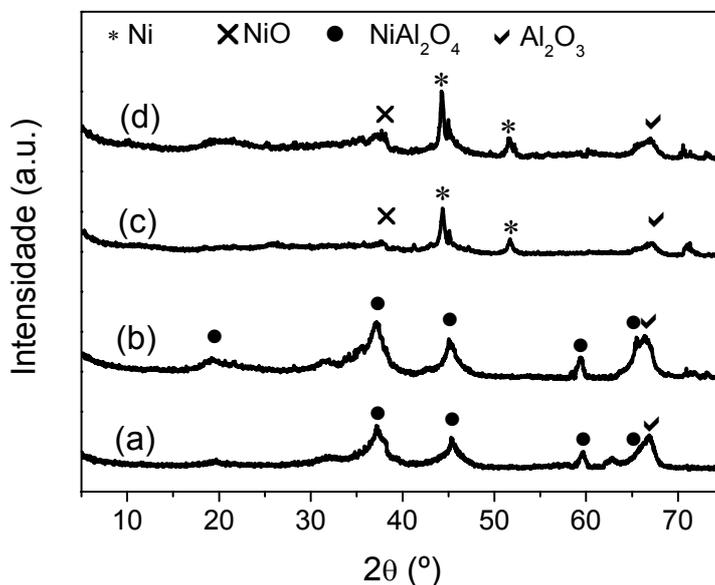


FIGURA 6.11 – Difração de raios X das amostras (a) 15NiAl, (b) 0,3Ag15NiAl, (c) 15Ni12LaAl e (d) 0,3Ag15Ni12LaAl, após 24h na reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> a 800°C, H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (0,65:0,5:1).

Os difratogramas apresentados na FIGURA 6.11 mostram que o espinélio NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se forma nas amostras 15NiAl e 0,3Ag15NiAl usadas nos ensaios

de reforma autotérmica. Isso indica que o Ni é oxidado em condições de reação e, com a difusão do  $\text{Ni}^{2+}$  no suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ocorre a formação do espinélio  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Segundo BOLT e colaboradores [125] a formação de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ocorre com a diluição de átomos de Ni por Al ou a difusão dos átomos de Ni no suporte, ao mesmo tempo, os íons  $\text{Al}^{3+}$  se difundem pela superfície. O mesmo não é observado nos difratogramas apresentados para as amostras 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl (FIGURA 6.11(c) e (d)), onde são observados apenas os picos de difração relativos ao NiO e à  $\gamma$ -alumina. Estes resultados sugerem que com a formação da interface  $\text{LaAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  há um bloqueio na difusão dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  no suporte e conseqüentemente a reação de formação do aluminato de níquel. Nas condições de reação adotadas, possivelmente ocorre um processo de oxiredução no qual o níquel no estado reduzido é predominante, a adição de La bloqueia a perda de conversão do catalisador devido à formação de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ou até mesmo, a oscilação da conversão pela instabilidade das espécies de Ni devido à atmosfera rica em oxigênio.

Foi observado que os catalisadores suportados em alumina modificada com lantânio apresentam maior estabilidade na reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  e que as amostras 15NiAl e 0,3Ag15NiAl sofrem oxidação da fase ativa e formação da fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Torna-se interessante, portanto, avaliar o comportamento destes catalisadores em uma atmosfera livre de água, como a oxidação parcial do metano.

### 6.2.3) Oxidação parcial do $\text{CH}_4$

Os resultados de conversão do  $\text{CH}_4$  durante testes de estabilidade dos catalisadores 15NiAl, 0,3Ag15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl, a  $800^\circ\text{C}$  com composição de alimentação de  $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4$  (0:0,5:1) para a oxidação parcial do  $\text{CH}_4$ , estão apresentados na FIGURA 6.12.

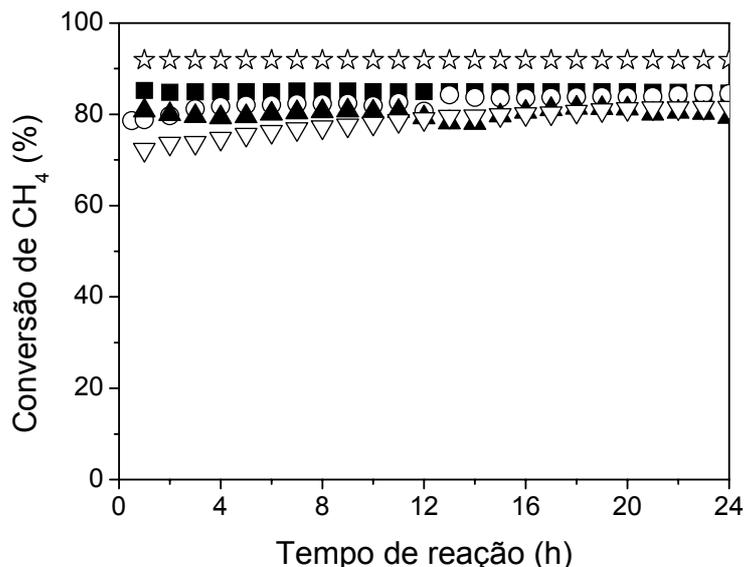


FIGURA 6.12 – Conversão de  $\text{CH}_4$  versus tempo de reação durante a oxidação parcial do  $\text{CH}_4$  a  $800^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4$  (0:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,3Ag15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,3Ag15Ni12LaAl (▽), e a conversão do  $\text{CH}_4$  no equilíbrio termodinâmico (☆).

Pode ser observado, que as amostras apresentam perfis muito similares com o tempo de reação, sendo que a conversão do  $\text{CH}_4$  muito próxima à conversão de equilíbrio. 0,3Ag15NiAl e 0,3Ag15Ni12LaAl apresentaram conversão inicial igual a 78 e 72% respectivamente, mas a conversão do  $\text{CH}_4$  aumenta com o tempo de reação, e após 24h em condições de oxidação parcial, estes valores aumentaram para 84 e 81%, respectivamente. Como foi verificado nos resultados de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ , catalisadores promovidos com Ag em condições de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ , apresentaram menor atividade se comparados com o catalisador não promovido 15NiAl. Mas em condições de reação mais severas, como a oxidação parcial (temperaturas elevadas em atmosfera mais oxidante), pode ocorrer uma modificação superficial que leva a uma maior conversão do  $\text{CH}_4$ . As amostras 15NiAl e 15NiLaAl apresentaram perfis bastante estáveis, com a conversão do  $\text{CH}_4$  após 24h de reação igual a 84 e 80% respectivamente.

Na FIGURA 6.13 estão apresentados os valores das razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtidas nos testes de oxidação parcial do metano realizados para 15NiAl, 0,3Ag15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl.

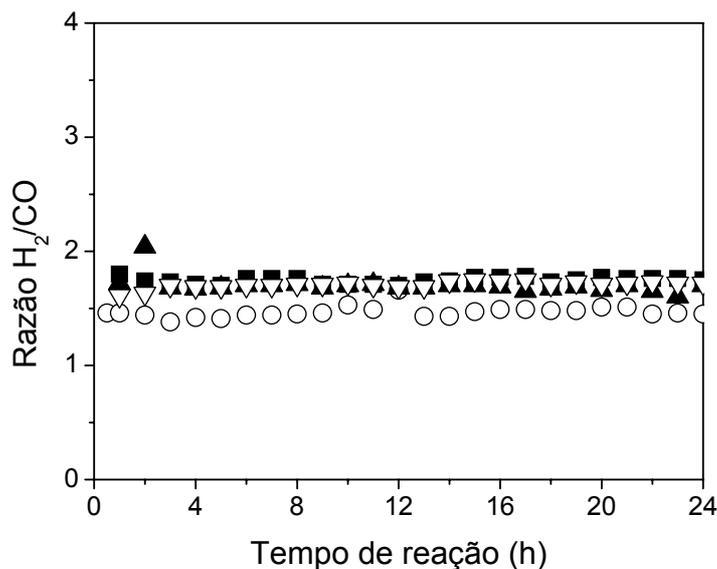


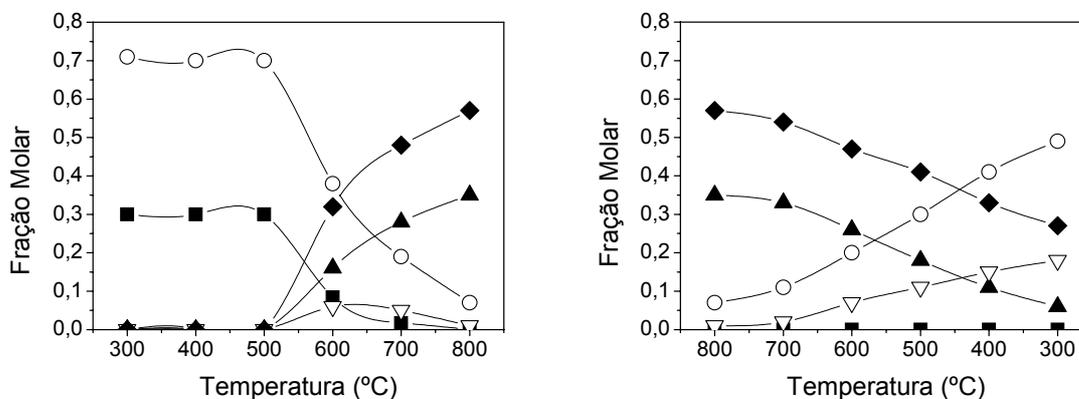
FIGURA 6.13 – Razão H<sub>2</sub>/CO na saída do reator versus tempo de reação durante a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> a 800°C, para as amostras (■) 15NiAl, (○) 0,3Ag15NiAl, (▲) 15Ni12LaAl e (▽) 0,3Ag15Ni12LaAl.

Pode ser observado na FIGURA 6.13, que as razões H<sub>2</sub>/CO nos testes realizados para 15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl são bastante próximas, ~1,7, enquanto 0,3Ag15NiAl apresenta uma ligeira variação com a razão H<sub>2</sub>/CO ~1,5. Não foi verificada a desativação ou a formação do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> durante os ensaios de oxidação parcial do metano. No entanto, pelos dados obtidos na reforma autotérmica, observou-se que há uma influência da composição da superfície no processo de oxidação e redução do catalisador em atmosfera de reação, e conseqüentemente, na atividade e estabilidade dos catalisadores. Os catalisadores não reduzidos foram então submetidos a ensaios de redução à temperatura programada sob atmosfera de oxidação parcial.

#### 6.2.4) Ensaios de temperatura programada em atmosfera de oxidação parcial do CH<sub>4</sub>

Nas FIGURAS 6.14 a 6.17 estão apresentados os testes catalíticos realizados com os catalisadores 15NiAl, 0,3Ag15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl, na forma de óxido sob fluxo de uma mistura O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> igual a 0,5:1

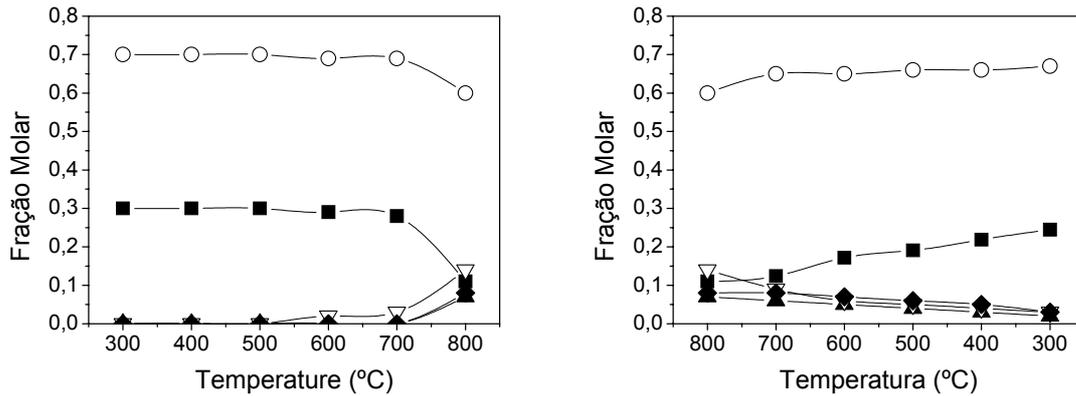
na forma de composição molar da saída do reator em função da temperatura de reação.



(a) (b)  
 FIGURA 6.14 – Composição de saída em termos de fração molar de O<sub>2</sub> (■), CH<sub>4</sub> (○), CO (▲), CO<sub>2</sub> (▽), e H<sub>2</sub> (◆) para a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> (alimentação O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> igual a 0,5:1) durante o aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra fresca 15NiAl.

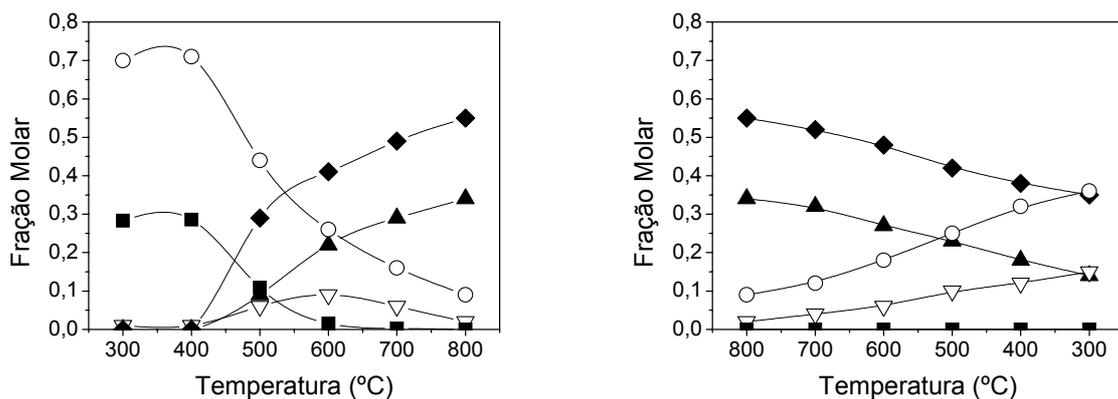
A FIGURA 6.14(a) mostra o perfil da composição do efluente com o aumento da temperatura do leito catalítico de 300 a 800°C para a amostra 15NiAl oxidada. Pode ser observado, que até 500°C, não há consumo de O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, assim como não se observa a formação de nenhum produto. Com o aumento da temperatura do leito para 600°C, ocorre uma variação na composição de O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, com paralela produção de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Acima de 700°C, o O<sub>2</sub> já é quase totalmente consumido, e a 800°C, a conversão de O<sub>2</sub> é total e a conversão de CH<sub>4</sub> é igual a 84% sendo que a razão H<sub>2</sub>/CO é de aproximadamente 1,7.

Já a amostra 0,3Ag15NiAl (FIGURA 6.15), apresenta um comportamento bastante interessante. Com o aumento da temperatura (FIGURA 6.15(a)), até 700°C, não é observado consumo significativo de O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. A 800°C, observa-se uma leve queda na composição dos reagentes e a produção de uma pequena quantidade de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. No resfriamento, o catalisador volta a apresentar consumo zero dos reagentes quando a temperatura do leito é inferior a 800°C. Após o ensaio, observou-se a presença do espinélio aluminato de níquel.



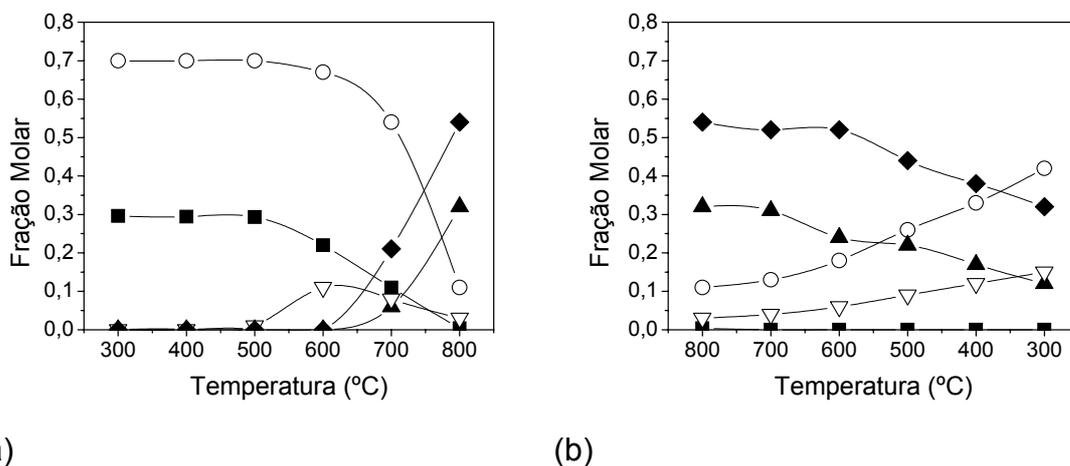
(a) (b)  
 FIGURA 6.15 – Composição de saída em termos de fração molar de O<sub>2</sub> (■), CH<sub>4</sub> (○), CO (▲), CO<sub>2</sub> (▽), e H<sub>2</sub> (◆) para a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> (alimentação O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> igual a 0,5:1) durante o aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra fresca 0,3Ag15NiAl.

Nos ensaios de redução sob atmosfera de POM realizados com a amostra 15Ni12LaAl apresentados na FIGURA 6.16, é possível notar que o consumo de O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> ocorre em temperatura 100°C inferior ao que foi observado para 15NiAl (FIGURA 6.14). A 500°C, inicia-se a formação de CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, e com o aumento de temperatura para 600°C, a conversão de O<sub>2</sub> está próxima de 100%. A 800°C a conversão de CH<sub>4</sub> é de aproximadamente 80%. Adicionalmente, assim como foi observado para 15NiAl durante o resfriamento (FIGURA 6.14(b)), as curvas têm comportamento de histerese nas composições molares dos efluentes.



(a) (b)  
 FIGURA 6.16 – Composição de saída em termos de fração molar de O<sub>2</sub> (■), CH<sub>4</sub> (○), CO (▲), CO<sub>2</sub> (▽), e H<sub>2</sub> (◆) para a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> (alimentação O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> igual a 0,5:1) durante o aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra fresca 15Ni12LaAl.

A amostra 0,3Ag15Ni12LaAl, que apresentou aumento de atividade e alta estabilidade nos ensaios apresentados para a reforma autotérmica e oxidação parcial (seções 6.2.1 e 6.2.3), apresentou comportamento peculiar nos testes de redução sob fluxo de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>. Estes resultados estão apresentados na FIGURA 6.17.



(a) (b)  
FIGURA 6.17 – Composição de saída em termos de fração molar de O<sub>2</sub> (■), CH<sub>4</sub> (○), CO (▲), CO<sub>2</sub> (▽), e H<sub>2</sub> (◆) para a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> (alimentação O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> igual a 0,5:1) durante o aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra fresca 0,3Ag15Ni12LaAl.

Assim como observado para 0,3Ag15NiAl na FIGURA 6.15, a amostra 0,3Ag15Ni12LaAl apresentou elevada temperatura de redução sob fluxo da mistura O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> com um baixo consumo de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub> observado apenas quando a temperatura do leito atingiu 600°C. No entanto, diferente da amostra não promovida com lantânio, a 800°C, a conversão de CH<sub>4</sub> estava próxima de 75%, com composições elevadas de CO e H<sub>2</sub>. Outro ponto a ser ressaltado é que durante o resfriamento (FIGURA 6.17(b)) as curvas de fração molar para 0,3Ag15Ni12LaAl também apresentam um comportamento de histerese.

### 6.3) XANES – variação do estado de oxidação do Ni sob atmosfera de oxidação parcial do metano

Com o objetivo de obter informações a respeito da variação do estado de oxidação do Ni em condições de oxidação parcial do metano, foram obtidos espectros na região de XANES da borda K do Ni sob fluxo de mistura reacional O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (XANES-POM). As amostras 15NiAl e 15Ni12LaAl inicialmente reduzidas

foram analisadas sob aquecimento e fluxo de uma mistura  $O_2:CH_4$  igual a 1:2, correspondente à entrada do reator durante um ensaio de oxidação parcial do metano. Desta forma, foram gerados perfis compostos de espectros na região de XANES obtidos durante o tratamento da amostra entre 100 e 700°C, e estes perfis estão apresentados nas FIGURAS 6.18 e 6.19.

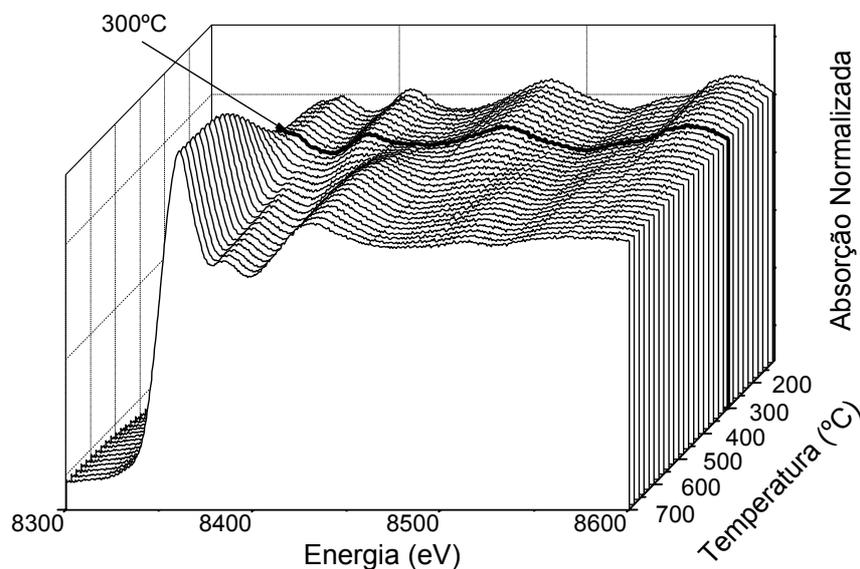


FIGURA 6.18 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo da mistura  $CH_4 + O_2$  (1:0,5) para a amostra 15NiAl.

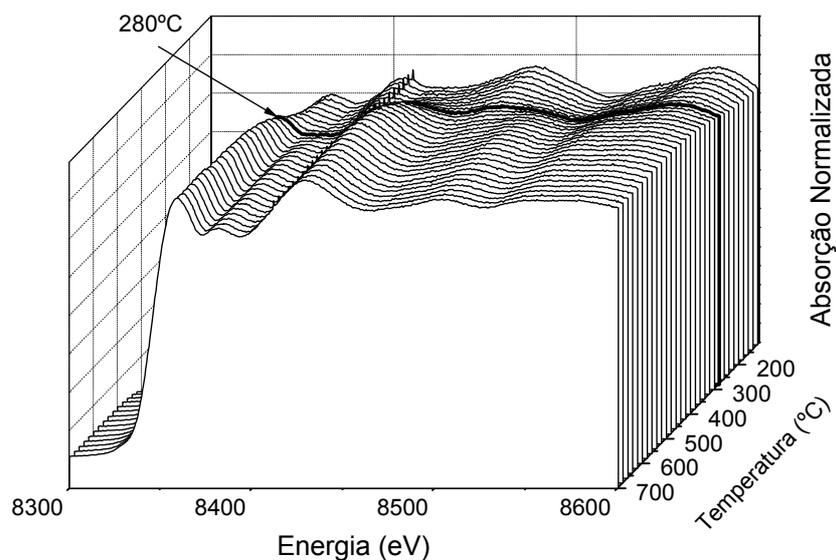


FIGURA 6.19 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo da mistura  $CH_4 + O_2$  (1:0,5) para a amostra 15Ni12LaAl.

Como as amostras foram previamente reduzidas, os espectros no início do perfil obtidos em baixa temperatura, apresentam a borda de absorção em 8330 eV, relativa ao Ni<sup>0</sup> (verificar espectros padrão de XANES no Apêndice 1). Com o aumento da temperatura, sob fluxo de O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> observa-se uma modificação nos espectros, com o aumento da intensidade da borda de absorção em 8350 eV, que diz respeito ao NiO. Esta modificação na banda de absorção de Ni<sup>0</sup> para NiO, ocorre acima de 300 e 280°C, respectivamente para 15NiAl e 15Ni12LaAl.

No entanto, após os ensaios, observou-se a formação do espinélio NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para o catalisador 15NiAl. A partir destes resultados, pode-se dizer que embora o NiO possa ser reduzido pelo CH<sub>4</sub> em altas temperaturas, como foi observado na seção 6.2.4, a sua oxidação pelo O<sub>2</sub> torna-se preferencial devido ao ambiente rico em O<sub>2</sub> no início do leito catalítico e o Ni, portanto, permanece no estado oxidado.

#### **6.4) Discussão dos resultados**

Os resultados de FTIR do CO adsorvido mostram que a adição de Ag e La aos catalisadores de Ni suportado em alumina, pode causar efeitos eletrônicos e geométricos na superfície do Ni. Este efeito é mais evidente com a adição de Ag, onde pode ser verificado um grande aumento na razão AF/BF. A presença da Ag na superfície do Ni parece causar uma perturbação geométrica, como pode ser observado nos resultados de adsorção e dessorção do CO, que está diretamente relacionado à alta resistência dos catalisadores contendo Ag à deposição de carbono durante os ensaios de reforma a vapor do CH<sub>4</sub>.

Os ensaios de redução em atmosfera de oxidação parcial mostram a co-existência de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em altas temperaturas, e, além disso, a razão H<sub>2</sub>/CO está próxima de 1,7 para 15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl. Como foi demonstrado em trabalho anterior [16], o CH<sub>4</sub> se dissocia sobre o Ni para a formação de hidrogênio e espécies superficiais de carbono. A partir destes resultados, é razoável supor que CH<sub>4</sub> é ativado nos sítios de Ni<sup>0</sup> para a produção de H<sub>2</sub>, que é facilmente dessorvido, evitando sua oxidação pelas espécies de oxigênio. As espécies de

carbono superficiais poderiam ser oxidadas pelo NiO e/ou por espécies superficiais de oxigênio, resultando em CO e CO<sub>2</sub> como produtos, além do Ni reduzido.

Em temperaturas acima de 700°C para a amostra 15Ni12LaAl, o oxigênio é completamente consumido. Por outro lado, durante o resfriamento, as amostras ativas (15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,3Ag15Ni12LaAl) mostram que o oxigênio é completamente consumido mesmo em baixas temperaturas, uma vez que as amostras foram reduzidas em atmosfera de reação.

Como já foi demonstrado anteriormente por JIN e colaboradores [21], o CH<sub>4</sub> reduz o NiO ( $4\text{NiO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}^0$ ) na mesma região de temperatura observada no presente trabalho, o que está de acordo com a produção de CO e CO<sub>2</sub> verificada a baixa temperatura para as amostras não reduzidas 15NiAl e 15Ni12LaAl. No entanto, os perfis de XANES na borda K do Ni para 15NiAl e 15Ni12LaAl em atmosfera de oxidação parcial mostram que o níquel se oxida e mesmo em altas temperaturas, permanece no estado oxidado (Ni<sup>2+</sup>), durante o aquecimento entre 100 e 700°C. Estes resultados sugerem que a rápida oxidação do Ni<sup>0</sup> pelo O<sub>2</sub> ( $2\text{Ni}^0 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NiO}$ ) pode ocorrer na entrada do leito catalítico e manter o Ni predominantemente oxidado. No início do leito, onde a concentração de O<sub>2</sub> é elevada, o níquel encontra-se na forma de NiO, e quando a concentração de O<sub>2</sub> decresce ao longo do leito catalítico, o níquel está predominantemente no estado Ni<sup>0</sup>.

O catalisador 0,3Ag15Ni12LaAl mostrou atividade inicial mais baixa durante a reforma autotérmica se comparado com os catalisadores não promovidos 15NiAl e 15Ni12LaAl, estes resultados estão de acordo com a atividade mais baixa observada aqueles contendo Ag durante a reforma a vapor do metano (atmosfera redutora). No entanto, durante a reforma autotérmica, 0,3Ag15Ni12LaAl apresentou aumento de atividade com o tempo de reação. Considerando que, inicialmente o catalisador é ativado em alta temperatura sob fluxo de H<sub>2</sub>, e que a partir das condições de redução adotadas é esperado que a Ag esteja na forma reduzida, e que quando o catalisador reduzido é exposto à reação autotérmica com alta concentração de O<sub>2</sub> na entrada do reator, então a Ag pode então ser oxidada provocando mudanças na estrutura superficial do Ni. Dos resultados obtidos para a reforma a vapor do metano, onde os catalisadores promovidos com Ag mostram atividade menor que os catalisadores não promovidos, é razoável dizer que sua atividade tanto na reforma autotérmica quanto na oxidação parcial (atmosfera rica

em oxigênio) aumentam se o efeito promotor da Ag é desfeito. O aumento lento da atividade com o tempo de reação para o catalisador 0,3Ag15Ni12LaAl sugere que as espécies de oxigênio adsorvidas se movem no leito catalítico oxidando a Ag que por sua vez migra para fora da superfície ativa, resultando no aumento observado da atividade. Portanto, a estrutura superficial do níquel promovido pela Ag, que resulta em uma alta resistência à deposição de carbono durante a reforma a vapor, é desfeita quando o catalisador é submetido a uma alimentação com oxigênio (reforma autotérmica e oxidação parcial do metano).

Como foi observado, na ativação dos catalisadores não reduzidos em atmosfera de POM, os catalisadores promovidos com Ag apresentam consumo de metano e oxigênio em temperaturas mais elevadas do que 15NiAl e 15Ni12LaAl. Duas informações importantes a respeito da redução do Ni e da capacidade de dissociação de O<sub>2</sub> pela Ag devem ser consideradas conforme descrito a seguir.

RODRIGUEZ e colaboradores [126] mostraram que uma superfície perfeita de Ni(100) tem reatividade pouco significativa diante do H<sub>2</sub>. Segundo os autores, a presença de vacâncias de O no NiO aumenta a energia de adsorção do H<sub>2</sub> e provoca a diminuição da energia necessária para a quebra da ligação H-H.

Foi observado por BIRD e GRAVIL [127] que a dissociação do O<sub>2</sub> na superfície da Ag(110) ocorre em temperaturas superiores a 150K. Por isso, catalisadores de Ag suportados são utilizados em reações de oxidação, e a Ag é capaz de formar espécies superficiais de oxigênio formando um óxido superficial.

A partir destas considerações e analisando os resultados obtidos, é possível sugerir que a adição da Ag na superfície do NiO pode inibir a presença das vacâncias que são necessárias para a redução do óxido. Quando a espécie Ag-Ni é desfeita, com o aumento da temperatura, o catalisador é então reduzido, como foi observado para 0,3Ag15Ni12LaAl. O mesmo não é observado para 0,3Ag15NiAl, devido à instabilidade térmica do suporte e a formação do aluminato de níquel.

### **6.5) Conclusões parciais**

Os catalisadores de Ni<sup>0</sup> são primeiramente oxidados pelo O<sub>2</sub> e sequencialmente reduzidos pelo CH<sub>4</sub> na entrada do leito catalítico durante a oxidação parcial do metano, e como observado nos espectros de XANES-POM, o

níquel está predominantemente oxidado pela alta concentração e maior reatividade do  $O_2$  em relação ao  $CH_4$ .

O  $H_2$  formado pela decomposição do  $CH_4$  sobre NiO pode co-existir com o  $O_2$  na fase gasosa durante o aquecimento nos ensaios de ativação dos catalisadores em condições de POM.

A espécie Ag-Ni na superfície do Ni é eficiente no controle da formação de carbono na atmosfera redutora utilizada nos ensaios de reforma a vapor do  $CH_4$ . Os ensaios de estabilidade apresentados, sugerem que a estabilidade da Ag na superfície depende das propriedades oxi-redutoras dos reagentes. A alimentação rica em oxigênio rapidamente desativa o catalisador 0,3Ag15NiAl durante a reforma autotérmica do  $CH_4$ . No estudo para 0,3Ag15Ni12LaAl, é observado um aumento na conversão do  $CH_4$  com o tempo de reação, sugerindo que a espécie Ag-Ni é desfeita em altas temperaturas, com a oxidação e segregação da Ag. Além disso, este aumento de atividade é mais rápido em atmosfera com maior concentração de  $O_2$  conforme observado nos ensaios de POM. É possível dizer que espécies de oxigênio reativas oxidam a Ag resultando em modificações na estrutura superficial do Ni, e conseqüentemente, no aumento observado na atividade do catalisador com o tempo de reação.

Os resultados desta seção mostraram que a estabilidade da Ag é bastante dependente da atmosfera reacional. Embora o catalisador 15Ni12LaAl tenha apresentado alta estabilidade durante os ensaios de reforma autotérmica e oxidação parcial, foi observado nos ensaios de XANES-POM que no início do leito, onde a concentração de  $O_2$  e  $CH_4$  é elevada, a amostra não se reduz, predominando o estado de oxidação  $Ni^{2+}$ . Torna-se interessante, portanto, a adição de um promotor de redução como a Pt. Na seção 7, será apresentado o estudo da influência da adição de uma pequena quantidade de Pt aos catalisadores de Ni, nas diferentes atmosferas reacionais.



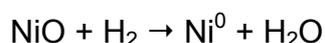
## 7) Influência da adição de pequenas quantidades de Pt no processo de oxi-redução de catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reforma autotérmica e oxidação parcial do CH<sub>4</sub>

A oxidação parcial do CH<sub>4</sub> tem sido realizada em metais suportados tais como Ni [128], Pt [129,130], Ru [131], Ir [132] e Rh [131] que levam à obtenção de altas conversões de CH<sub>4</sub>. A utilização do catalisador de Ni suportado na oxidação parcial do metano torna-se interessante devido ao seu baixo custo e boa atividade para as reações de reforma. No entanto, nas altas concentrações de oxigênio da oxidação parcial, o catalisador de Ni é bastante suscetível à oxidação e desativação, especialmente no início do leito catalítico [22].



Este processo de oxi-redução do Ni, que pode levar à desativação total do catalisador dependendo das condições de reação, é uma etapa importante no mecanismo da reação de oxidação parcial.

Sob atmosfera rica em hidrogênio, a redução das espécies de NiO é descrita na forma da equação:



RODRIGUEZ et al [126] observaram por meio de estudos da reação do H<sub>2</sub> com o NiO, uma relação entre a concentração de vacâncias na rede do NiO e a taxa da redução do óxido. Uma superfície perfeita de NiO(100), exibiria uma reatividade pouco significativa diante do H<sub>2</sub>, e a presença de vacâncias de O levaria a um aumento na energia de adsorção do H<sub>2</sub> e diminuiria a barreira de energia associada à quebra da ligação H – H. Ao mesmo tempo, o H adsorvido pode induzir à migração das vacâncias de O do *bulk* para a superfície do óxido.

Conforme observado na seção 6, em uma atmosfera rica em CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, a temperatura e a concentração dos reagentes na superfície, assim como a redutibilidade da fase ativa e a estabilidade do suporte, vão determinar as taxas de redução e oxidação da fase ativa durante a reação, que por sua vez vão determinar qual estado de oxidação do Ni vai predominar. Adicionalmente, a temperatura de redução das espécies de NiO depende do tamanho das partículas e da interação destas espécies com o suporte.

A adição de pequenas quantidades de Pt ao catalisador de Ni, é bastante conhecida por ajudar a redução do Ni, deslocando a redução das espécies de NiO para temperaturas mais baixas [72-74]. Este efeito promotor da Pt no processo de redução do NiO é atribuído ao *spillover* do hidrogênio [75]. De acordo com este efeito, durante o processo da amostra de NiO promovida com Pt, como a Pt se reduz em menores temperaturas, as partículas de Pt<sup>0</sup> se tornam sítios de dissociação de H<sub>2</sub> e o H atômico reduz as espécies de NiO em temperaturas menores do que o H<sub>2</sub> molecular. A adição de Pt ao NiO aumenta a concentração de H no óxido, mas normalmente não diminui a energia de ativação para a redução para abaixo da redução não catalisada [70].

Adicionalmente, a modificação do suporte alumina com terras-raras tem sido extensivamente explorada [47,48,132,133]. A adição de La à  $\gamma$ -alumina dá origem a um suporte termicamente mais estável, retardando a transição de fase e perda de área específica. Além disso, a adição de La pode evitar a reação da fase ativa com o suporte que, como foi observado na seção anterior, no caso dos sistemas Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode levar à formação do espinélio NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e conseqüentemente, à perda de atividade.

Nesta seção, a influência da adição de Pt aos catalisadores 15NiAl e 15Ni12LaAl foi investigada sob uma série de tratamentos em diferentes atmosferas de redução e oxidação parcial. O estado de oxidação do Ni foi avaliado *in situ*, utilizando-se a espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES durante a reação de oxidação parcial, TPR-H<sub>2</sub>, TPR-CO e TPR-CH<sub>4</sub>.

### **7.1) Caracterização dos catalisadores**

A FIGURA 7.1, apresenta os difratogramas de raios X das amostras 15NiAl, 0,5Pt15NiAl, 15Ni12LaAl e 0,05Pt15Ni12LaAl após a calcinação.

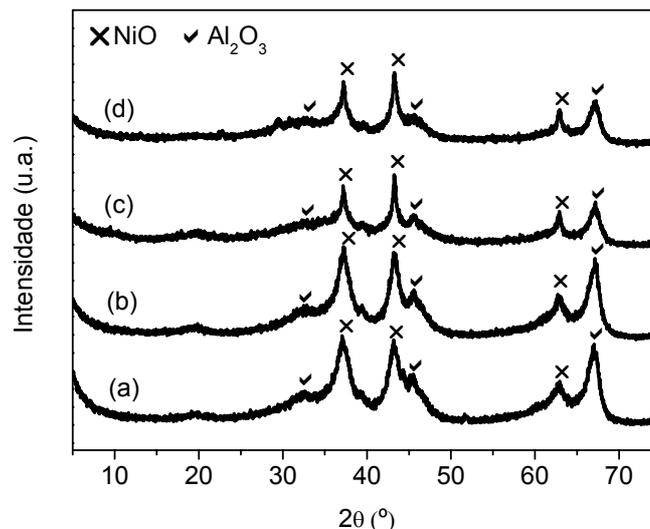


FIGURA 7.1 – Difratoformas de raios X das amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,05Pt15NiAl (c) e 0,05Pt15Ni12LaAl (d) na forma de óxidos.

Os picos de difração em  $2\theta = 37,3, 43,3$  e  $62,9^\circ$  caracterizam a fase NiO (ASTM 47-1049) e aqueles observados em  $2\theta = 33,6, 37,5, 39,4, 45,0$  e  $67,4^\circ$  são atribuídos à fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ASTM 46-1131). Os difratogramas de raios X apresentados na FIGURA 7.1 das amostras promovidas com Pt, não apresentam picos de difração relacionados à presença de partículas de Pt de teor suficiente para serem detectadas. As amostras 15Ni12LaAl e 0,05Pt15Ni12LaAl apresentam picos de difração menos intensos do que as amostras suportadas somente em alumina. A presença do lantânio provoca uma redução significativa na intensidade dos picos referentes à  $\gamma$ -alumina e ao óxido de níquel, mas não influencia significativamente a largura a meia altura dos picos de difração. Devido à alta absorvidade do lantânio, a intensidade de todos os picos de difração é diminuída.

Os difratogramas apresentados na FIGURA 7.2 estão relacionados às amostras 15NiAl, 15Ni12LaAl, 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl, reduzidas e passivadas. O alto grau de redução e a formação do  $\text{Ni}^0$  podem ser confirmados pelos picos em  $2\theta = 44,5$  e  $51,8^\circ$ .

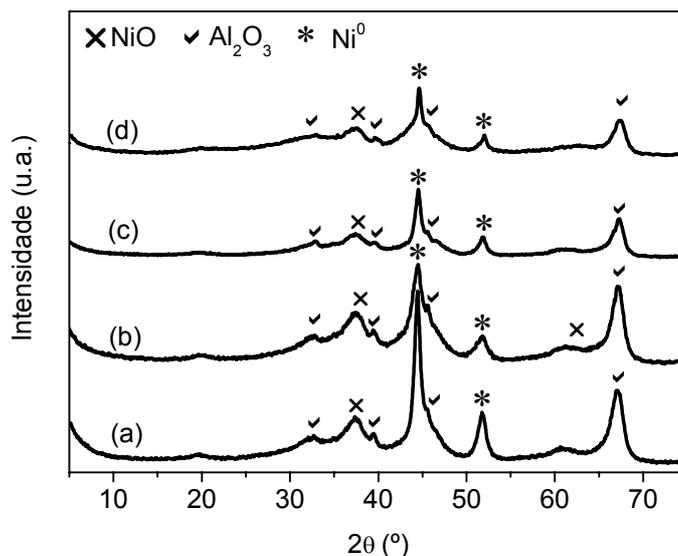


FIGURA 7.2 – Difratomogramas de raios X das amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,05Pt15NiAl (c) e 0,05Pt15Ni12LaAl (d) reduzidas.

Assim como observado para as amostras não reduzidas, não há presença de picos de difração relativos a  $\text{Pt}^0$  principalmente devido ao teor bastante baixo do promotor. Não se observa também, nenhum pico de difração de  $\text{La}_2\text{O}_3$  nos difratogramas na FIGURA 7.2(c) e (d).

Utilizando-se os valores de largura a meia altura das reflexões em  $43,3$  e  $44,5^\circ$  para  $\text{NiO}$  e  $\text{Ni}^0$  respectivamente, foi estimado o tamanho médio de partícula metálica para os diferentes catalisadores. Estes resultados estão apresentados na TABELA 7.1, e adicionalmente, estão apresentados também os resultados de dispersão metálica obtidos por medida do  $\text{H}_2$  adsorvido sobre as amostras 15NiAl e 0,05Pt15NiAl.

TABELA 7.1 – Tamanho médio de partículas de  $\text{NiO}$  e  $\text{Ni}^0$  da série de catalisadores xPt15NiyLaAl, estimado pela equação de Scherrer e dispersão metálica obtida por TPD- $\text{H}_2$ .

Amostra	Tamanho estimado de partícula (nm)		Dispersão Ni (%)
	NiO	Ni	
15NiAl	4,1	9,2	2
0,05Pt15NiAl	4,0	4,9	4
15Ni12LaAl	6,0	9,7	-
0,05Pt15Ni12LaAl	8,1	9,6	-

É possível observar um aumento no tamanho das partículas após a redução, para todas as amostras, sendo que este aumento é mais acentuado para 15NiAl, com uma variação de 4,1 para 9,2 nm. Além disso, observa-se que a amostra 0,05Pt15NiAl apresenta um pequeno crescimento de partícula, de 4,0 na forma óxida para 4,9 nm após a redução, mostrando a influência da presença da Pt no tamanho das partículas metálicas de Ni. Além disso, por meio de TPD-H<sub>2</sub> observou-se que a amostra 0,05Pt15NiAl apresenta o dobro da dispersão metálica de 15NiAl.

Para observar a influência da presença da Pt na redução do NiO, foram obtidos os perfis de redução à temperatura programada da série xPt15NiyLaAl e os resultados de TPR estão apresentados na FIGURA 7.3.

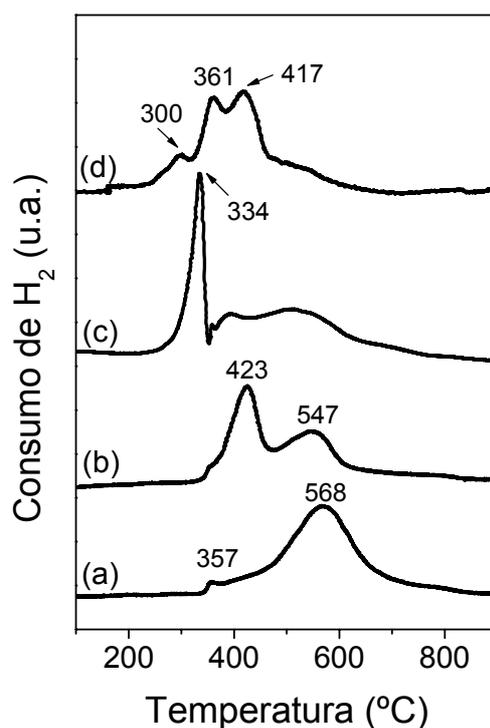


FIGURA 7.3 – Perfis de TPR das amostras 15NiAl (a), 0,05Pt15NiAl (b), 15Ni12LaAl (c) e 0,5Pt15Ni12LaAl (d).

No perfil de redução da amostra 0,5Pt15NiAl, é possível observar o efeito positivo causado pela adição de um teor bastante baixo de Pt, na redução das espécies de NiO. Além do deslocamento para menor temperatura do pico de

redução de 568°C (15NiAl) para 547°C (0,05Pt15NiAl), a maior parte das espécies passa a se reduzir a 423°C, mais de 100°C abaixo da amostra não promovida. O mesmo ocorre para 0,5Pt15Ni12LaAl, onde se observa o deslocamento do pico de redução mais significativo de 513°C (15Ni12LaAl) para 417°C (0,05Pt15Ni12LaAl). A adição de pequenas quantidades de Pt a catalisadores de Ni é bastante conhecida por auxiliar na redução das espécies de NiO, deslocando sua redução para temperaturas mais baixas [72-74] devido ao *spillover* de hidrogênio [70]. De acordo com CONNER e FALCONER [75], “*spillover* envolve o transporte de fases ativas adsorvidas ou formadas em uma primeira superfície para outra superfície que nas mesmas condições não adsorve ou forma estas espécies ativas”.

Uma vez observado que a presença de Pt nos catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> influencia o processo de redução do NiO, foi realizado um estudo da superfície das amostras da série xPt15NiyLaAl utilizando-se FTIR do CO adsorvido.

Na FIGURA 7.4, estão apresentados os espectros do CO adsorvido sobre os catalisadores 15NiAl, 15Ni12LaAl, 0,05Pt15NiAl e 0,5Pt15Ni12LaAl.

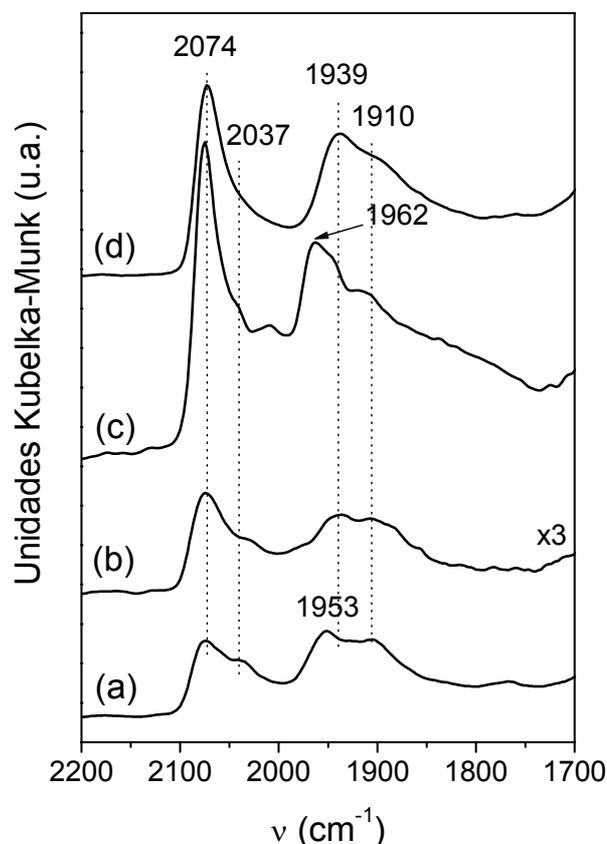


FIGURA 7.4 – Espectros de reflectância difusa na região do infravermelho do CO adsorvido sobre as amostras 15NiAl (a), 15Ni12LaAl (b), 0,05Pt15NiAl (c) e 0,05Pt15Ni12LaAl (d).

O espectro ilustrado na FIGURA 7.4(c) apresenta também duas regiões distintas com bandas em posições similares ao observado para as amostras 15NiAl e 15Ni12LaAl (FIGURA 7.4(a) e (b)). Para o catalisador 0,05Pt15NiAl é possível observar um aumento na intensidade da banda em  $2074\text{ cm}^{-1}$ , mas os resultados apresentados na TABELA 7.2 mostram um decréscimo na razão de intensidades de bandas entre as regiões AF/BF. Com a adição de Pt ao catalisador 15Ni12LaAl, 0,05Pt15Ni12LaAl (FIGURA 7.4(d)) apresenta um aumento de intensidade da banda AF1, em  $2074\text{ cm}^{-1}$ , que é atribuída a espécies de CO adsorvidas linearmente à superfície de Ni, ou até mesmo duas ou mais moléculas de CO adsorvidas em um mesmo sítio de Ni [99,100,102,106].

TABELA 7.2 – Razão da intensidade relativa das bandas (AF/BF) para os espectros das amostras apresentados na FIGURA 7.4.

<b>Amostra</b>	<b>Razão de intensidade das bandas (AF/BF)</b>
15NiAl	0,70
15Ni12LaAl	0,70
0,05Pt15NiAl	0,68
0,05Pt15Ni12LaAl	0,54

Como pode ser observado na FIGURA 7.5, onde estão apresentados os espectros de dessorção do CO para a amostra 0,05Pt15NiAl, com o aumento da temperatura, as espécies em AF apresentam estabilidade térmica bastante superior ao das mesmas bandas presentes na amostra 15NiAl na FIGURA 5.10, (seção 5). Possivelmente, esta alta estabilidade observada para esta espécie de CO adsorvido na forma linear, se deve à presença da Pt. Na adsorção de CO em catalisadores de Pt suportada em alumina, observa-se que o CO se dessorve apenas em temperaturas superiores a  $200^{\circ}\text{C}$  [134]. É possível, portanto, que o pequeno teor de Pt adicionado ao catalisador de Ni, provoque um efeito eletrônico que aumente a densidade eletrônica do Ni aumentando assim a força da ligação Ni – CO. RYNKOWSKI e colaboradores [135] observaram a formação de espécies do tipo Pt-Ni durante a redução de catalisadores bimetálicos Pt/Ni suportados em  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ .

Portanto, a presença da Pt na superfície do Ni pode causar modificações na estabilidade das espécies de CO adsorvidas sobre o Ni.

Na FIGURA 7.6, observa-se um comportamento diferente no que diz respeito à estabilidade das espécies adsorvidas sobre catalisador 0,05Pt15Ni12LaAl. A banda em mais alta frequência sofre grande diminuição de intensidade acima de 50°C e a 200°C praticamente não se observa a presença de espécies lineares adsorvidas. Já a região em BF apresenta espécies com estabilidade térmica elevada e a 250°C pode-se observar a presença da espécie atribuída por alguns autores, ao CO adsorvido na forma tri-coordenada, altamente estável [75].

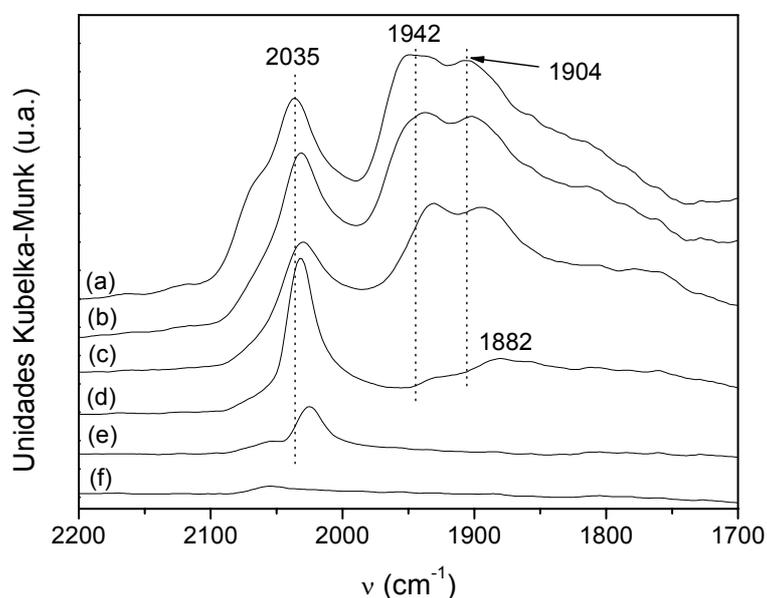


FIGURA 7.5 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de N<sub>2</sub> para o catalisador 0,05Pt15NiAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e), e 250°C (f).

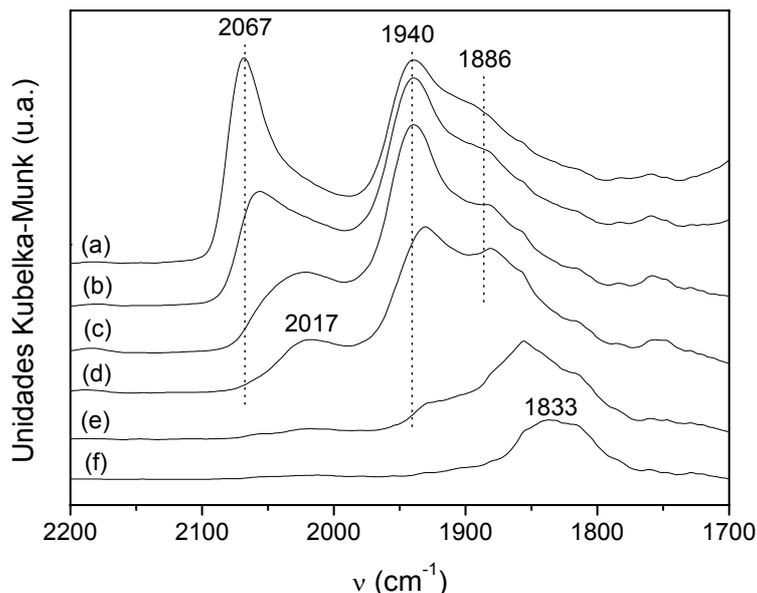


FIGURA 7.6 - Espectros FTIR da dessorção do CO adsorvido sob fluxo de  $N_2$  para o catalisador 0,05Pt15Ni12LaAl em função da temperatura 25°C (a), 50°C (b), 100°C (c), 150°C (d), 200°C (e), e 250°C (f).

Como foi observado nos perfis de redução apresentados na FIGURA 7.3, a adição de Pt ao catalisador de Ni auxilia a redução do NiO, como observado pelo deslocamento das temperaturas de redução dos picos para menor temperatura se comparados ao perfil de redução da amostra não promovida. A adição de Pt pode, portanto, auxiliar na redução de partículas de NiO de menor tamanho, de redução mais difícil. Tais partículas têm geometria adequada para a adsorção preferencial do CO na forma linear e até mesmo de várias moléculas de CO em um mesmo sítio de Ni.

Conforme foi apresentado nas seções anteriores, a Ag causa um aumento significativo na intensidade das bandas localizadas em alta frequência e há uma supressão na adsorção de CO na forma bi-coordenada. Com adição da Pt, como observado para o espectro de 0,05Pt15NiAl, não se observa um efeito tão pronunciado quanto foi observado com a adição da Ag. Isso porque, os resultados sugerem que a Pt pode não estar localizada na superfície do Ni, ao contrário da Ag. Por isso, não se observa mudança significativa no espectro do CO adsorvido para 15NiAl e 0,05Pt15NiAl, como se observou entre 15NiAl e 0,3Ag15NiAl. Na dessorção, observa-se para 0,05Pt15Ni12LaAl, comportamento semelhante ao da

amostra 15NiAl (FIGURA 5.10) e 15Ni12LaAl (FIGURA 6.5), com rápida dessorção das espécies em AF e alta estabilidade térmica das espécies em BF, principalmente pela presença de uma espécie de CO tridentado com banda em  $1830\text{ cm}^{-1}$ .

## 7.2) Espectroscopia de Absorção de Raios X – XANES

### 7.2.1) XANES – H<sub>2</sub>

Nas FIGURAS 7.7, 7.8 e 7.9, estão apresentados os espectros XANES referentes à borda K do Ni para as amostras 15Ni12LaAl, 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl, sob fluxo de H<sub>2</sub> e aumento de temperatura de 100 a 700°C.

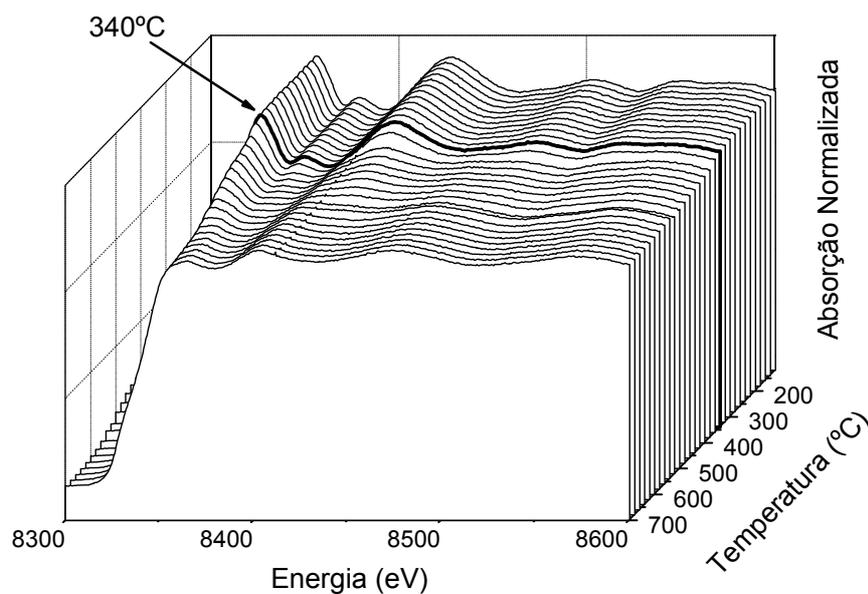


FIGURA 7.7 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo de H<sub>2</sub> para a amostra 0,05Pt15NiAl.

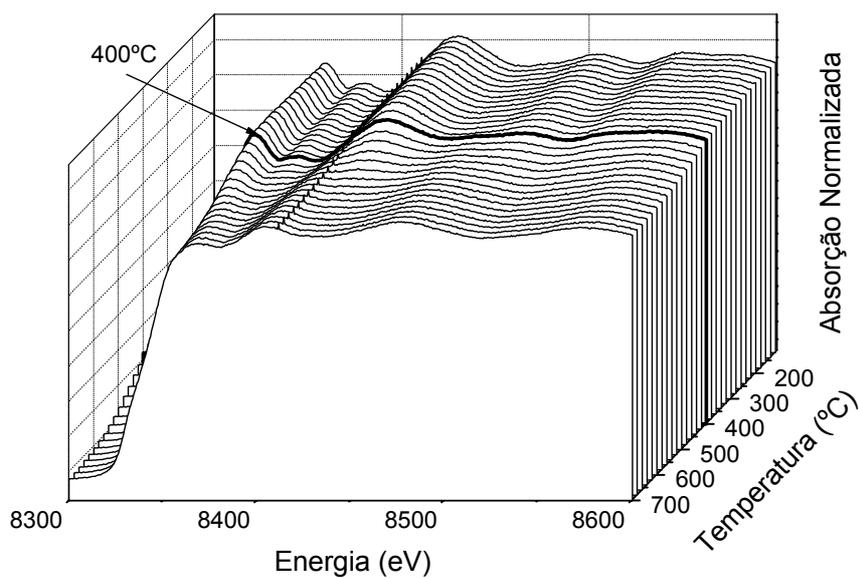


FIGURA 7.8 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo de H<sub>2</sub> para a amostra 15Ni12LaAl.

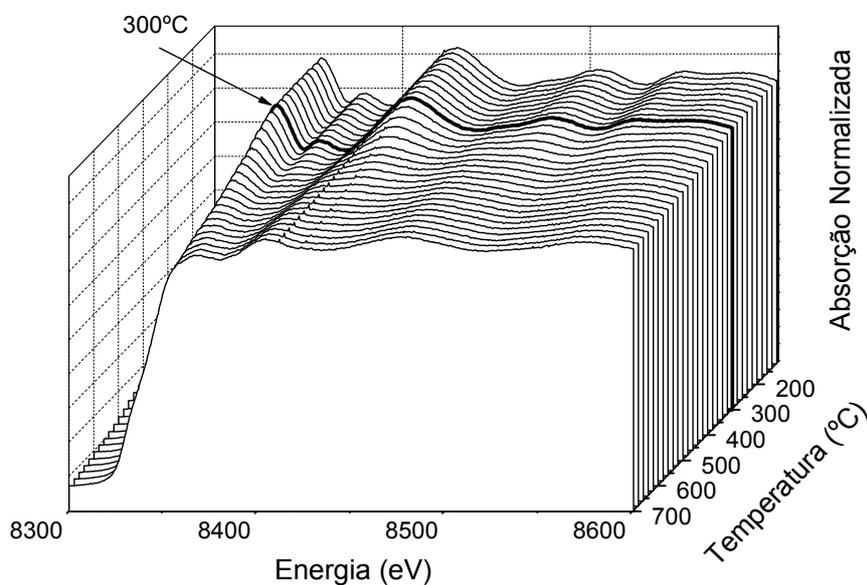


FIGURA 7.9 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo de H<sub>2</sub> para a amostra 0,05Pt15Ni12LaAl.

Observa-se nas FIGURAS 7.7, 7.8 e 7.9, que com o aumento da temperatura do meio em fluxo de  $H_2$ , há uma diminuição de intensidade da borda de absorção em 8350 eV, do perfil correspondente à borda do NiO (espectro padrão do NiO, Apêndice 1), com o aparecimento da borda de absorção referente ao  $Ni^0$ , em 8330 eV. Os perfis de XANES- $H_2$  estão de acordo com os resultados de TPR (FIGURA 5.6) e mostram que 0,05Pt15NiAl é mais facilmente reduzida do que a amostra não promovida. A 340°C a absorção em 8350 eV torna-se menos intensa podendo ser observada a linha branca relativa ao  $Ni^0$  em 8330 eV indicando a redução da amostra 0,05Pt15NiAl. O perfil apresenta um deslocamento da redução de 0,05Pt15NiAl para temperatura 100°C menor, do que foi observado para a amostra não promovida. O efeito da presença de Pt em atmosfera de  $H_2$  também pode ser observado nos espectros da amostra 0,05Pt15Ni12LaAl com início da redução da amostra a partir de 300°C. A amostra 15Ni12LaAl (FIGURA 7.8) apresenta perfil bastante semelhante ao da amostra não promovida, com queda de intensidade da borda de absorção em 8350 eV e aparecimento da borda de absorção em 8330  $cm^{-1}$  a partir de 400°C.

### 7.2.2) XANES – $CH_4$

Nas FIGURAS 7.10 e 7.11, onde estão apresentados os perfis obtidos a partir dos espectros coletados na região de XANES para a borda K do Ni para as amostras 15NiAl e 0,05Pt15NiAl, respectivamente, durante tratamento térmico sob fluxo de uma mistura  $CH_4/N_2$ .

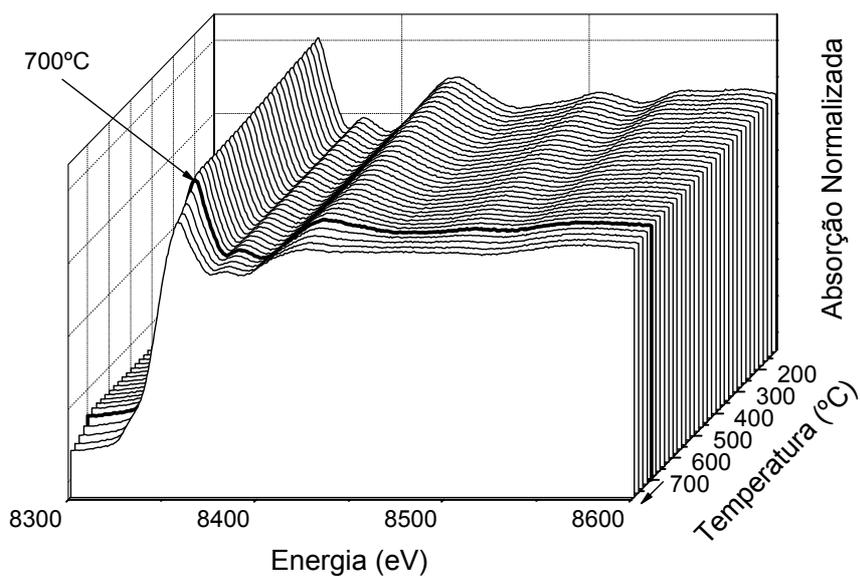


FIGURA 7.10 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> para a amostra 15NiAl.

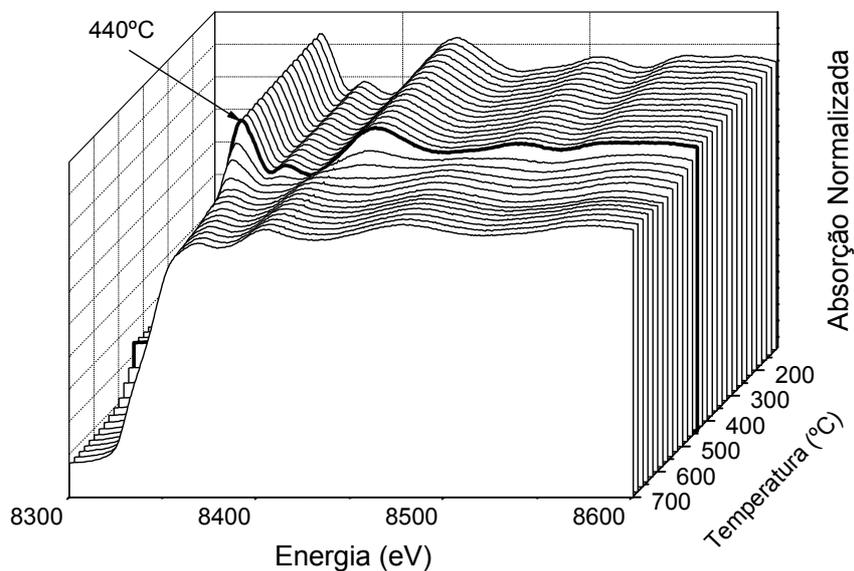


FIGURA 7.11 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> para a amostra 0,05Pt15NiAl.

Observa-se que a redução de um catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob fluxo de CH<sub>4</sub>, também pode ser acelerada pela adição de um pequeno teor de Pt.

A diminuição da intensidade da banda de absorção em 8350 eV somente é observada quando a amostra 15NiAl é mantida a 700°C, sob fluxo de CH<sub>4</sub>. Nas condições adotadas, não é observada a redução total da amostra, mas a 700°C inicia-se o aparecimento da banda de absorção em 8330 eV relativa ao Ni<sup>0</sup>. Com a adição de Pt ao catalisador, de acordo com a FIGURA 7.10, a queda de intensidade da borda de absorção em 8350 eV relativa ao NiO, ocorre acima de 440°C, e com o aumento da temperatura o aparecimento da borda de absorção em 8330 eV é claramente observado. A redução da amostra 0,05Pt15NiAl em menor temperatura, se comparada com 15NiAl, em atmosfera de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, pode ser atribuída ao mesmo fenômeno observado para a redução em H<sub>2</sub>. A dissociação do CH<sub>4</sub> ocorre nos sítios de PtO<sub>2</sub> reduzindo-os, sendo que a partir daí estes sítios de Pt<sup>0</sup> se tornam sítios de ativação do metano que, quando dissociado dá origem a CH<sub>x</sub> e H atômico. Como vimos anteriormente, o H atômico reduz no NiO mais facilmente que o H<sub>2</sub> molecular e o mesmo ocorre para o CH<sub>4</sub>.

Deve-se ressaltar também que, devido à alta energia necessária para se ativar a molécula de CH<sub>4</sub>, observa-se que para 15NiAl a mudança da borda de absorção com o decréscimo de intensidade da banda em 8350 eV e aumento da intensidade da banda em 8330 eV, ocorre em temperatura menor quando em H<sub>2</sub> (400°C) se comparada com a redução em CH<sub>4</sub> (>700°C).

Assim como foi discutido nos resultados de TPR, a adição de Pt interfere no processo de redução do NiO que é deslocado para menor temperatura. Esta menor temperatura de redução é atribuída ao efeito denominado de *spillover do H<sub>2</sub>*. Para verificar a contribuição deste efeito na redução do catalisador 15NiAl e o promovido com Pt, ou uma possível modificação estrutural do NiO pela presença da Pt, foi utilizada a molécula de CO com a qual o *spillover* é eliminado do processo de redução do catalisador.

### 7.2.2) XANES – CO

Nas FIGURAS 7.12 e 7.13 estão apresentados os espectros coletados na região de XANES para as amostras 15NiAl e 0,05Pt15NiAl, durante tratamento térmico sob fluxo de uma mistura CO/N<sub>2</sub>.

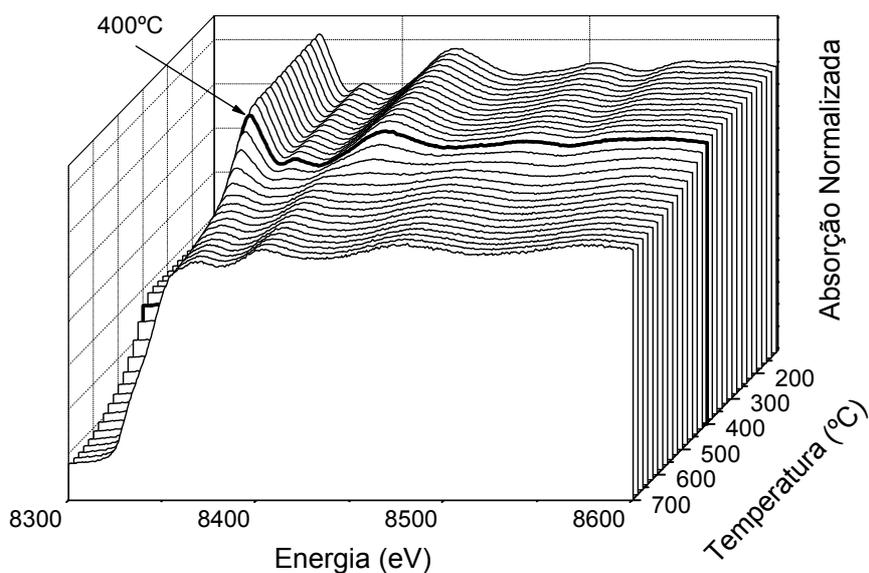


FIGURA 7.12 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo de CO para a amostra 15NiAl.

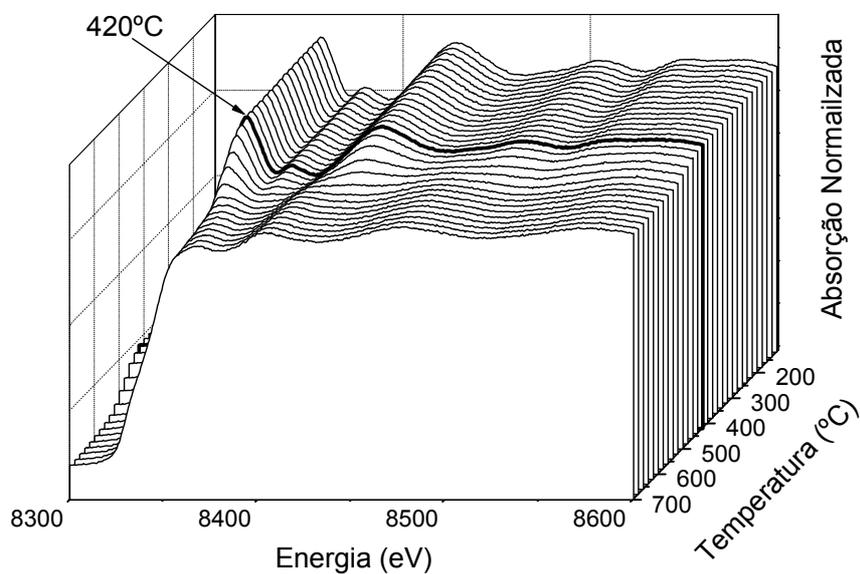


FIGURA 7.13 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo de CO para a amostra 0,05Pt15NiAl.

Os resultados obtidos são bastante interessantes, pois mostram que o perfil de redução pelo CO das duas amostras não é afetado pela adição de Pt. A

mudança no espectro de XANES ocorre aproximadamente na mesma faixa de temperatura, a 400 e 420°C respectivamente para 15NiAl e 0,05Pt15NiAl. É possível sugerir, portanto, que o deslocamento da temperatura de redução da amostra promovida com Pt para menor temperatura, sob fluxo de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> se deve essencialmente ao efeito de *spillover do H*. Não há mudança estrutural significativa do catalisador de Ni pela adição de Pt que provoque a redução do catalisador em menor temperatura.

#### 7.2.4) XANES – CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>

Anteriormente, foi verificado que os espectros na região de XANES da amostra 15NiAl (FIGURA 6.18) à temperatura ambiente podem ser atribuídos ao Ni<sup>0</sup>, que pode ser claramente identificado pela linha branca em 8330 eV [89,90]. Quando a amostra 15NiAl é aquecida sob uma atmosfera de oxidação parcial na região de temperatura entre 200 e 500°C a banda de absorção em 8350 eV torna-se bastante intensa e a absorção em 8330 eV torna-se fraca (FIGURA 6.18). Os resultados mostram a oxidação da amostra nesta região de temperatura, que pode representar o topo do leito catalítico onde a concentração do oxigênio ainda é elevada. O mesmo comportamento pôde ser observado para a amostra 15Ni12LaAl (FIGURA 6.19). Com a adição de Pt a esses catalisadores foi observado um comportamento diferente no perfil dos espectros obtidos nas mesmas condições.

As FIGURAS 7.14 e 7.15 mostram os perfis obtidos a partir dos espectros coletados na região de XANES quando as amostras reduzidas 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl foram submetidas a tratamento térmico de 100 a 700°C sob fluxo de uma mistura CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com razão CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> igual a 2.

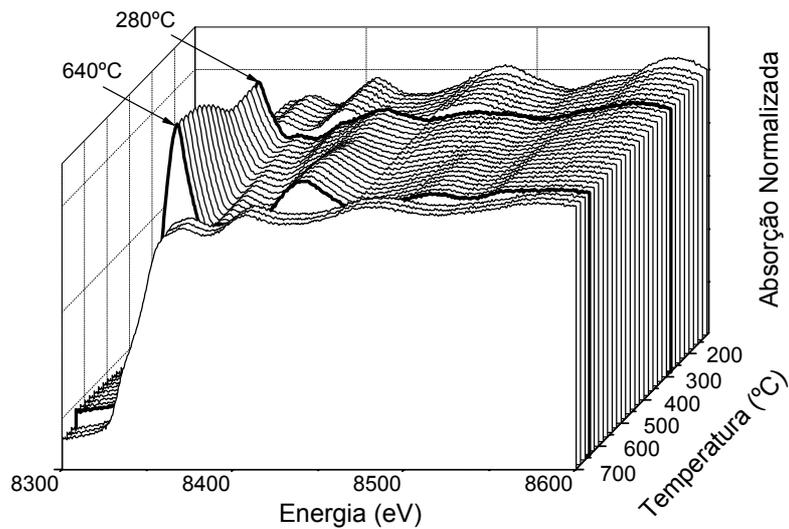


FIGURA 7.14 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo da mistura  $\text{CH}_4+\text{O}_2$  (1:0,5) para a amostra 0,05Pt15NiAl.

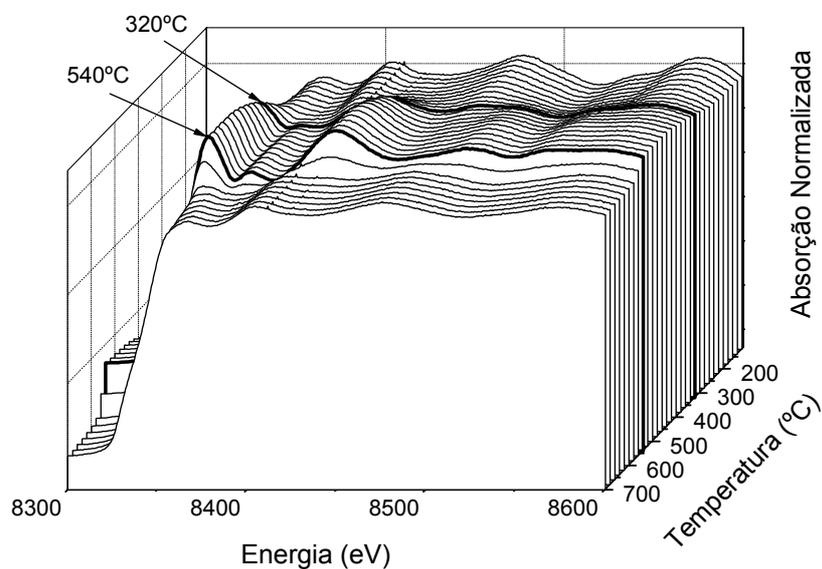


FIGURA 7.15 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante aquecimento *in situ* sob fluxo da mistura  $\text{CH}_4+\text{O}_2$  (1:0,5) para a amostra 0,05Pt15Ni12LaAl.

Os espectros XANES obtidos *in situ* para as amostras 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl mostram que entre 300°C e 500°C a borda de absorção em 8350 eV torna-se mais intensa indicando a oxidação da amostra em atmosfera de POM. Mas ao contrário do que foi observado para as amostras não promovidas que permaneceram oxidadas, foi observada acima de 600°C, uma mudança no perfil do espectro de XANES com o desaparecimento da banda de absorção em 8350 eV relativa ao Ni<sup>2+</sup> e o aparecimento da linha branca em 8330 eV relativa ao Ni<sup>0</sup>, o que significa que as amostras promovidas com Pt se reduzem mesmo em condições severas de oxidação. Estas observações podem estar diretamente relacionadas à adição de Pt aos catalisadores 15NiAl e 15Ni12LaAl, pois, como foi observado nos perfis de TPR e XANES (H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), ela promove a redução das espécies de NiO levando a menores temperaturas de redução.

Adicionalmente, pode ser observado que a temperatura na qual as amostras se oxidam é menor para aquelas contendo Pt. A banda de absorção em 8350 eV surge nos perfis de 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl (FIGURAS 7.14 e 7.15) em temperaturas aproximadamente 100°C mais baixas que as amostras não promovidas. Pode-se dizer que a adição de Pt, não só, comprovadamente, acelera a redução dos catalisadores de Ni, mas também acelera a oxidação das mesmas.

### 7.3) Ensaios Catalíticos

#### 7.3.1) Reforma Autotérmica do CH<sub>4</sub>

Na FIGURA 7.16, estão apresentadas as curvas de conversão do CH<sub>4</sub> como função do tempo de reação durante a reforma autotérmica do metano para os catalisadores da série xPt15Ni<sub>y</sub>LaAl.

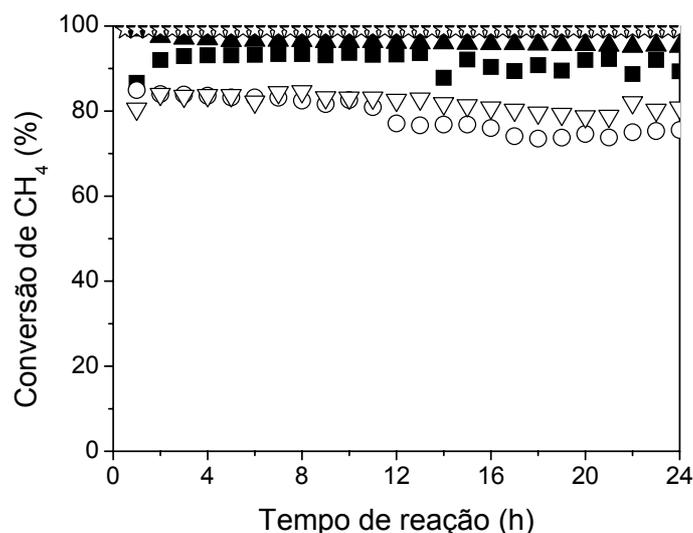


FIGURA 7.16 – Conversão de CH<sub>4</sub> versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do CH<sub>4</sub> a 800°C, H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,05Pt15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,05Pt15Ni12LaAl (▽), e a conversão do CH<sub>4</sub> no equilíbrio termodinâmico (☆)

Conforme já discutido na Seção 6 para a amostra 15NiAl, ela apresenta conversão de CH<sub>4</sub> bastante elevada próxima a 92% até 12h de reação, quando então a conversão sofre oscilação durante as últimas 12h. Após a reação, foi observada, através da difração de raios X, a formação do espinélio NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Já o catalisador 15Ni12LaAl apresentou-se bastante estável com alta conversão, bem próxima à conversão de equilíbrio.

As amostras promovidas com Pt, 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl, no entanto, apresentaram um comportamento não esperado. A conversão inicial das duas amostras está bastante próxima da conversão inicial de 15NiAl (~80%), mas ambas sofrem desativação com o tempo de reação, tendendo à estabilização após

18h em 80 e 75% de conversão para 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl, respectivamente. Não foi observada a formação do aluminato de níquel para nenhuma das amostras promovidas com Pt.

Como pode ser observado nas FIGURAS 7.17 e 7.18, a fração molar de  $H_2$  é bastante elevada para todas as amostras que apresentam valores bastante próximos. É importante ressaltar que embora 15Ni12LaAl apresente a maior conversão para  $CH_4$ , ela apresenta a menor fração molar de  $H_2$ . A amostra 15NiAl, é a que apresenta maior produção de CO  $\sim 0,3$ , enquanto as outras amostras apresentam composições de saída similares com frações molares entre 0,2 e 0,25.

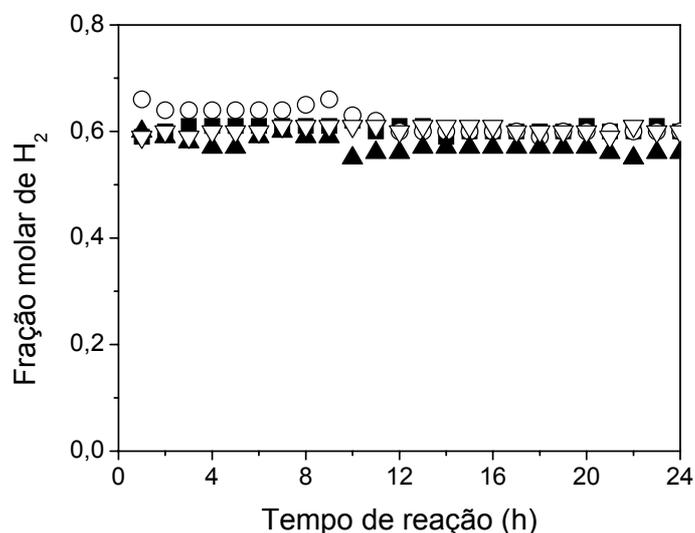


FIGURA 7.17 – Fração molar do  $H_2$  na saída do reator versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do  $CH_4$  a  $800^\circ C$ ,  $H_2O:O_2:CH_4$  (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,05Pt15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,05Pt15Ni12LaAl (▽).

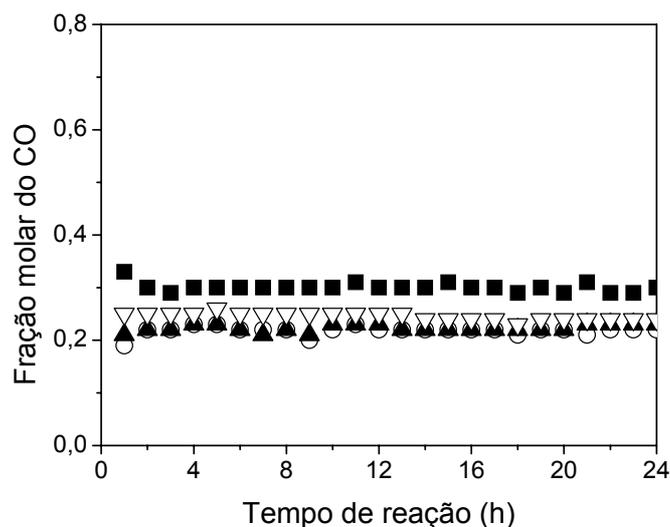


FIGURA 7.18 – Fração molar do CO na saída do reator versus tempo de reação durante a reforma autotérmica do  $\text{CH}_4$  a  $800^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{CH}_4$  (0,65:0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,05Pt15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,05Pt15Ni12LaAl (▽).

### 7.3.2) Oxidação Parcial do $\text{CH}_4$

Inicialmente, nas condições reacionais de oxidação parcial do  $\text{CH}_4$ , foram utilizadas 40 mg das amostras para os testes catalíticos da série xPt15NiyLaAl. Como é possível observar nos resultados obtidos apresentados na FIGURA 7.19, as conversões de  $\text{CH}_4$  para todas as amostras são bastante próximas.

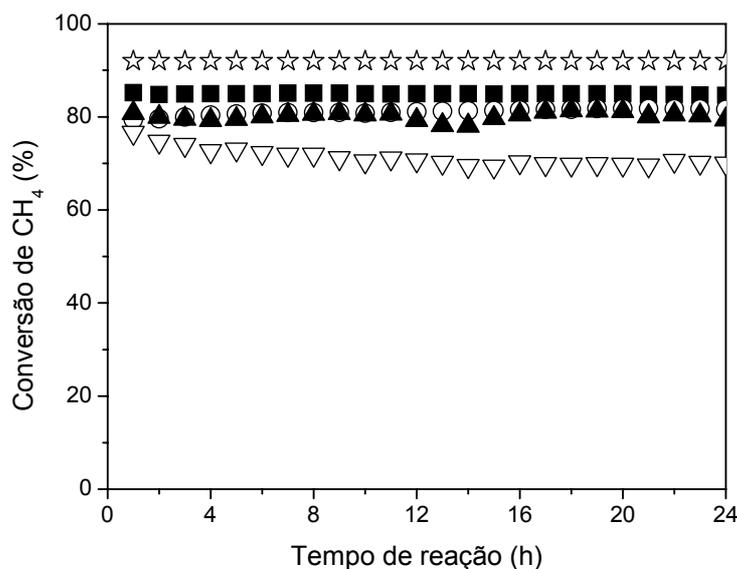


FIGURA 7.19 – Conversão de CH<sub>4</sub> versus tempo de reação durante a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> a 800°C, O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (0,5:1) para as amostras 15NiAl (■), 0,05Pt15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,05Pt15Ni12LaAl (▽), utilizando 40mg de catalisador, e a conversão do CH<sub>4</sub> no equilíbrio termodinâmico (☆)

Foram então realizados os testes nas mesmas condições adotadas anteriormente, mas utilizando uma massa de catalisador de 20 mg, com o objetivo de aumentar a concentração de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, aproximando-se das condições adotadas nos espectros obtidos para XANES-POM.

Os resultados obtidos para conversão de CH<sub>4</sub> e razão H<sub>2</sub>/CO pra a série xPt15NiyLaAl utilizando-se 20mg de amostra, estão apresentados respectivamente nas FIGURAS 7.20 e 7.21.

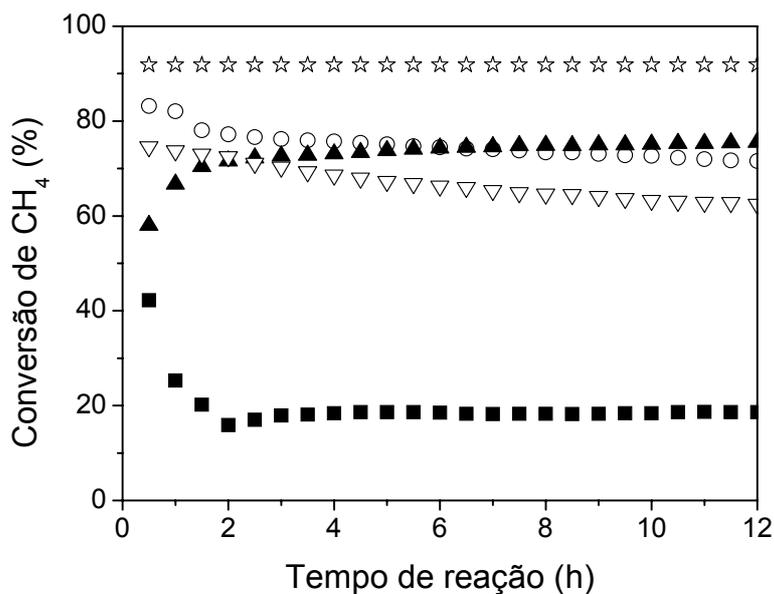


FIGURA 7.20 – Conversão de CH<sub>4</sub> versus tempo de reação durante a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> a 800°C, O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (0,5:1), para as amostras 15NiAl (■), 0,05Pt15NiAl (○), 15Ni12LaAl (▲) e 0,05Pt15Ni12LaAl (▽), utilizando 20mg de catalisador, e a conversão do CH<sub>4</sub> no equilíbrio termodinâmico (☆)

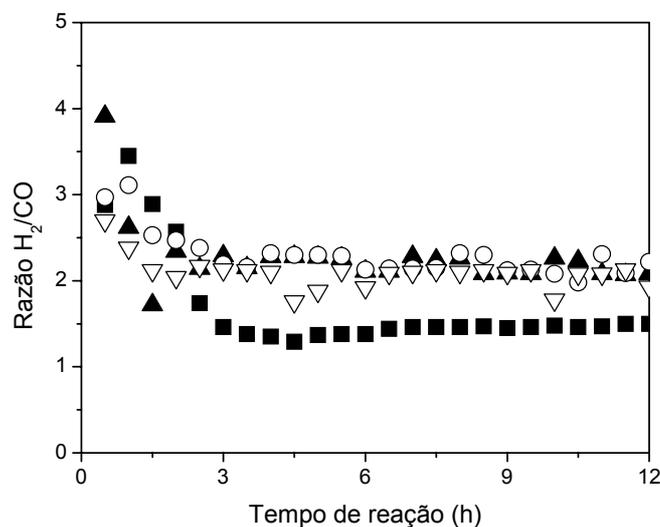


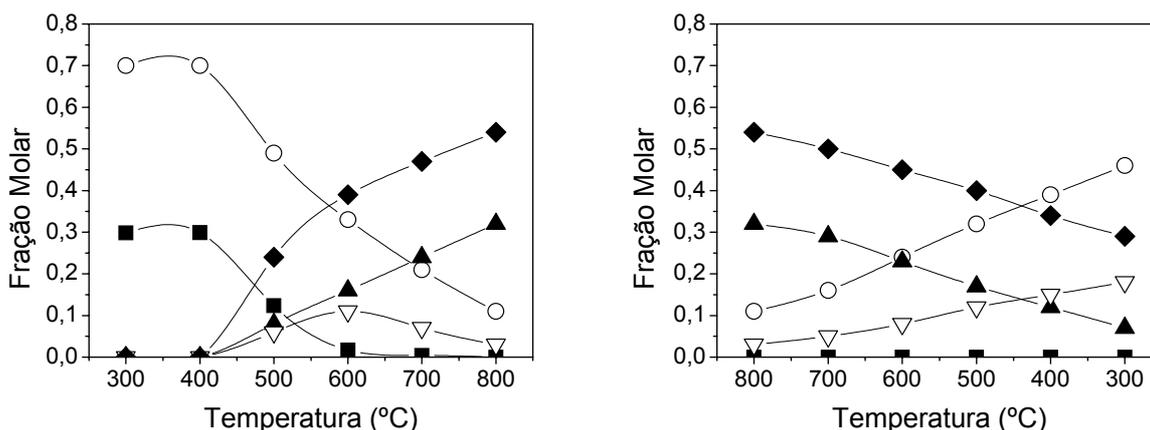
FIGURA 7.21 – Razão H<sub>2</sub>/CO versus tempo de reação durante a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> a 800°C, O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (0,5:1), para as amostras (■) 15NiAl, (○) 0,05Pt15NiAl, (▲) 15Ni12LaAl e (▽) 0,05Pt15Ni12LaAl, utilizando 20 mg de catalisador.

Com a redução da massa de catalisador utilizada nos testes de oxidação parcial do CH<sub>4</sub>, foi possível observar a intensa queda na conversão do CH<sub>4</sub>

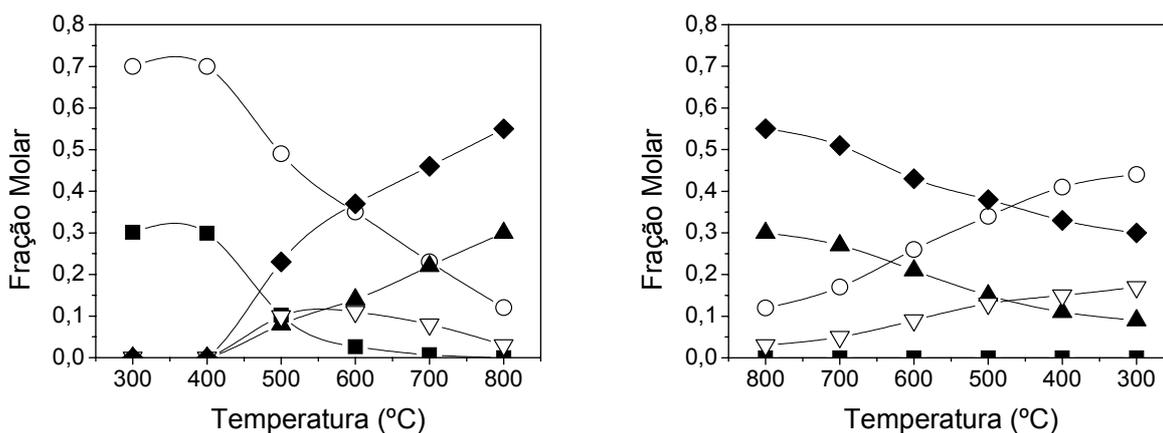
para a amostra 15NiAl, além de uma razão  $H_2/CO$  próxima a 1,5. Para as demais amostras a razão  $H_2/CO$  está próxima de 2. A amostra 15Ni12LaAl apresenta conversão inicial de  $CH_4$  em torno de 58%, e 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl foi de aproximadamente 83 e 75% respectivamente. Com o tempo de reação as amostras promovidas com Pt sofreram ligeira desativação e após 12h apresentavam conversões de  $CH_4$  próximas a 71% para 0,05Pt15NiAl e 62% para 0,05Pt15Ni12LaAl, já 15Ni12LaAl apresentou um aumento na conversão de  $CH_4$  com o tempo de reação e ao final das 12 h do teste a conversão chegou a 75%.

### 7.3.3) Ensaios de ativação dos catalisadores em atmosfera de Oxidação Parcial do $CH_4$

Testes similares aos apresentados na seção 6.2.4, foram realizados para as amostras promovidas com Pt. Nas FIGURAS 7.22 e 7.23 estão apresentadas as frações molares na saída do reator dos reagentes  $CH_4$  e  $O_2$  e os produtos  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2$ . Nestes ensaios, os catalisadores não reduzidos 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl foram aquecidos de 300 a 800°C e em seguida resfriados de 800 a 300°C sob fluxo de uma mistura  $CH_4:O_2 = 2:1$ .



(a) (b)  
 FIGURA 7.22 – Composição de saída em termos de fração molar de  $O_2$  (■),  $CH_4$  (○),  $CO$  (▲),  $CO_2$  (▽) e  $H_2$  (◆) para a oxidação parcial do  $CH_4$  ( $O_2:CH_4=0,5:1$ ) durante o aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra fresca 0,05Pt15NiAl.



(a) (b)  
 FIGURA 7.23 – Composição de saída em termos de fração molar de O<sub>2</sub> (■), CH<sub>4</sub> (○), CO (▲), CO<sub>2</sub> (▽) e H<sub>2</sub> (◆) para a oxidação parcial do CH<sub>4</sub> (O<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=0,5:1) durante o aquecimento (a) e resfriamento (b) da amostra fresca 0,05Pt15Ni12LaAl.

Tanto no procedimento de aquecimento (FIGURAS 7.22(a) e 7.23(a)) quanto no resfriamento (FIGURAS 7.22(b) e 7.23(b)), observa-se um comportamento similar das duas amostras promovidas com Pt. Para ambas, o consumo de O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> se inicia acima de 400°C, sendo que a 500°C já se observa a formação dos produtos CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. A 600°C verifica-se um consumo praticamente total do O<sub>2</sub> e a 800°C a conversão do CH<sub>4</sub> está próxima à observada nos testes de estabilidade apresentados na seção 7.3.2. No resfriamento, assim como observado para 15NiAl e 15Ni12LaAl, observa-se um comportamento de histerese e consumo total do O<sub>2</sub> mesmo a baixas temperaturas.

#### 7.4) Discussão de resultados

Os resultados de FTIR-CO apresentados na seção 7.1, mostram que para os catalisadores promovidos com Pt a intensidade da banda 2074 cm<sup>-1</sup> é aumentada em relação a 15NiAl e 15Ni12LaAl, mas não se observa deslocamento significativo da posição da banda. O CO linearmente adsorvido na forma de espécies de policarbonilos em sítios de Ni com defeito é favorecido e isto pode ser atribuído às condições de pré-tratamento adotadas. Conforme foi apresentado na TABELA 7.1, a amostra 0,05Pt15NiAl apresenta tamanho médio de partícula menor e maior dispersão do Ni do que a amostra 15NiAl. Portanto, a presença de partículas

de Ni de baixa coordenação favorece a adsorção de duas ou mais moléculas de CO em um mesmo sítio de Ni. A presença desta espécie pode ser confirmada por sua baixa estabilidade térmica observada nos resultados de TPD-CO.

Foi observado nos resultados obtidos por uma técnica de caracterização superficial, FTIR-CO, e pelos resultados de DRX e TPR, que há influência da adição de um pequeno teor de Pt no perfil de redução da amostra e no tamanho de partícula do Ni<sup>0</sup>, mas que não há um efeito pronunciado na forma com que o CO se adsorve e na sua estabilidade na superfície do catalisador de Ni. Utilizando-se uma técnica de caracterização do *bulk*, a espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES, foi então estudada a variação do estado de oxidação do níquel em diferentes atmosferas reacionais em função da temperatura. Os perfis de TPR (FIGURA 7.3) e os espectros na região de XANES (FIGURAS 7.7 a 7.15) coletados em diferentes atmosferas mostram o efeito da adição de Pt ao catalisador 15NiAl. A partir dos dados da literatura, tem-se que a Pt aumenta a redutibilidade do Ni e esta propriedade é atribuída a um fenômeno denominado *spillover do hidrogênio*. Como a dissociação do H<sub>2</sub> ocorre em baixas temperaturas sobre os sítios de Pt e leva à promoção da redução do NiO, os picos de consumo de hidrogênio observados na FIGURA 7.3(a) estão deslocados para temperaturas menores como pode ser observado na FIGURA 7.3(c) para a amostra promovida com Pt. Os autores ainda afirmam que não só a temperatura de redução por H<sub>2</sub> de óxidos metálicos pode ser diminuída pela adição de metais de transição, mas também a redução por hidrocarbonetos. Este efeito ocorre durante o processo de redução, quando uma amostra de Ni é promovida com Pt, sendo que as espécies de Pt se reduzem em temperaturas bastante baixas e se tornam sítios de dissociação de H<sub>2</sub>. O H atômico que sofre *spillover* reduz as espécies de NiO em temperaturas muito menores do que o hidrogênio molecular.

A adição de Pt ou Pd ao NiO pode aumentar a concentração de H no óxido, mas não diminui a energia de ativação para um valor abaixo da redução não catalisada [75]. De acordo com CONNER e FALCONER [75] óxidos metálicos são reduzidos mais rapidamente na presença de metais de transição por que os óxidos por si só não são capazes de dissociar o H<sub>2</sub> a uma taxa significativa nas mesmas temperaturas nas quais os metais de transição Pt e Pd, por exemplo, instantaneamente dissociam o H<sub>2</sub>. Os autores observaram as diferenças nas taxas de reação com a adição de Pt e Pd ao NiO puro. Enquanto 1/4 a 1/3 do NiO é

reduzido na presença destes metais, a quantidade de NiO reduzido na ausência do promotor foi inferior ao limite de detecção. Adicionalmente, a taxa de redução do NiO também aumentou quando os autores trabalharam com esses metais suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

Este efeito pode ser claramente verificado nas Figuras 7.7 a 7.9 para XANES- $\text{H}_2$ . A redução da amostra 0,05Pt15NiAl ocorre acima de  $340^\circ\text{C}$ , enquanto as amostras não promovidas 15NiAl e 15Ni12LaAl apresentam a borda de absorção em 8333 eV relativa ao  $\text{Ni}^0$ , apenas acima de  $450^\circ\text{C}$ . Como foi observado nos espectros de XANES coletados sob fluxo de  $\text{CH}_4$  (FIGURAS 7.10 e 7.11) este efeito de *spillover* não é exclusivo para o hidrogênio. A linha branca relativa ao Ni reduzido no perfil de espectros de XANES de 0,05Pt15NiAl é observada em uma temperatura  $300^\circ\text{C}$  menor do que a observada para 15NiAl. A amostra não promovida apresenta o decréscimo de intensidade da banda de absorção em 8350 eV e o surgimento da banda de absorção relativa ao  $\text{Ni}^0$  em 8333 eV, apenas quando a amostra é mantida a  $700^\circ\text{C}$ . Anteriormente, DIAS e ASSAF relataram [136] que a redução de um catalisador de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo  $\text{CH}_4$  não ocorria e temperaturas inferiores a  $600^\circ\text{C}$ , enquanto a amostra Pt-Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentava produção de  $\text{H}_2$  acima de  $450^\circ\text{C}$ .

Os experimentos realizados na região de XANES com aquecimento das amostras sob fluxo de uma mistura  $\text{CO}/\text{N}_2$ , foram realizados com o objetivo de se eliminar o efeito de *spillover* do hidrogênio (FIGURAS 7.12 e 7.13). Pode ser observado que a redução do Ni pelo CO para as duas amostras 15NiAl e 0,05Pt15NiAl, ocorre na mesma região de temperatura  $400 - 420^\circ\text{C}$ . Este resultado confirma que o efeito *spillover*, em atmosfera de  $\text{H}_2$  e até mesmo de  $\text{CH}_4$ , é o principal responsável pela menor temperatura de redução do catalisador de Ni quando este é promovido com Pt. Além disso, observa-se que a adição de Pt ao catalisador 15NiAl não provoca mudança significativa da estrutura superficial que pudesse alterar a interação NiO/suporte ou alterar a presença de vacâncias de oxigênio, deslocando a temperatura de redução das espécies de NiO na presença de CO. Mesmo para as amostras já reduzidas, as bandas do CO adsorvido não sofrem deslocamento significativo pela presença da Pt, como pode ser observado na FIGURA 7.4, que pudesse ser atribuído a algum efeito eletrônico significativo.

Até mesmo em condições de reação, os perfis dos espectros de XANES-POM (FIGURAS 6.18, 6.19, 7.14 e 7.15) revelam que sob uma atmosfera rica em oxigênio, a presença da Pt é determinante para manter as espécies de Ni

reduzidas. A redução da amostra em fluxo da mistura  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  provavelmente não pode ser atribuída à formação de  $\text{H}_2$  pela oxidação parcial do  $\text{CH}_4$ , mas à redução do catalisador pelo  $\text{CH}_4$ , como observado na FIGURA 7.11, facilmente se dissocia sobre o catalisador 0,05Pt15NiAl, conduzindo à redução das espécies de NiO. A dissociação do  $\text{CH}_4$  em espécies  $\text{CH}_x$  e H atômico auxiliaria a redução do Ni em atmosfera da POM, assim como a dissociação do  $\text{H}_2$  como foi observado nos resultados de TPR e XANES- $\text{H}_2$ .

MIYATA e colaboradores [137] observaram que, quando catalisadores  $\text{Ni}_{0.5}/\text{Mg}_{2.5}(\text{Al})\text{O}$  submetidos a vários processos de partida sob purga de vapor d'água foram promovidos com Rh, Pd e Pt, a desativação devido à oxidação do Ni pelo vapor foi suprimida, e os autores atribuíram este efeito positivo ao spillover do hidrogênio do metal nobre para o Ni.

Exatamente como observado nos experimentos de XANES-POM, as amostras promovidas com Pt são capazes de se reduzir mesmo em atmosfera com alta concentração de  $\text{O}_2$  e  $\text{CH}_4$ . As condições nas quais os espectros de XANES foram coletados estão próximas daquelas observadas no início do leito durante os ensaios catalíticos. Mas, conforme observado nos resultados de reação, o catalisador 15Ni12LaAl é altamente estável tanto na reforma autotérmica quanto na oxidação parcial do  $\text{CH}_4$ , mesmo em altas concentrações de  $\text{O}_2$ . Além disso, sua temperatura de redução em atmosfera de oxidação parcial (FIGURA 6.16) é a mesma observada para as amostras promovidas com Pt (FIGURAS 7.22. e 7.23). Como pode ser verificado nos resultados de TPR (FIGURA 7.3), com a modificação do suporte com lantânio, a redução das espécies de NiO sofrem um deslocamento para menor temperatura o que pode ser atribuído à formação de espécies com menor interação com o suporte alumina. A conversão inicial de  $\text{CH}_4$  para 15Ni12LaAl é mais baixa que 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl nos testes de estabilidade da FIGURA 7.20. No entanto, com o tempo de reação, a conversão do  $\text{CH}_4$  sofre um aumento e fica bastante próxima da conversão de 0,05Pt15NiAl. A alta estabilidade de 15Ni12LaAl é consistente com o que já foi relatado anteriormente na literatura, onde foi verificado que a adição de La à alumina leva à formação de uma interface  $\text{LaAl}_2\text{O}_3$  [52] que provoca um decréscimo na reatividade das espécies de NiO com o suporte. Uma vez que o  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  não se forma, as espécies de NiO formadas durante a oxidação parcial e reforma autotérmica são novamente reduzidas e o catalisador se mantém estável.

Não era esperado um acréscimo significativo na conversão do  $\text{CH}_4$  devido à adição de Pt, uma vez que o teor adicionado do metal nobre foi bastante baixo. Como pode ser verificado na TABELA 7.1, 0,05Pt15NiAl apresenta menor tamanho de partícula e maior dispersão do Ni e estas características superficiais podem ser responsáveis pela alta conversão inicial do  $\text{CH}_4$  das amostras promovidas com Pt. Isto está de acordo com os resultados de XANES-POM, que mostram que somente 0,05Pt15NiAl e 0,05Pt15Ni12LaAl são capazes de se reduzir nas condições severas adotadas.

Vários autores descrevem estudos a respeito do mecanismo da reação de oxidação parcial do  $\text{CH}_4$ . Enquanto parte deles considera um mecanismo via dois passos [138,139], outros consideram a reação na forma direta [21,22,25,29].

Foi verificado que o principal efeito da adição de Pt ao catalisador de Ni, envolve o mecanismo de oxi-redução do níquel durante os processos de redução e de reação. Como verificado nos resultados de reação apresentados na FIGURA 7.20, quando a Pt é adicionada ao catalisador 15NiAl, a amostra 0,05Pt15NiAl se torna mais ativa e mais estável e não sofre desativação pela formação do espinélio  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Esta estabilidade diante das condições de oxidação parcial também foi observada com a modificação do suporte com La, e a amostra 15Ni12LaAl sofre ativação com o tempo de reação. Mas foi observado que, quando os dois efeitos são reunidos no catalisador 0,05Pt15Ni12LaAl, inicialmente bastante ativo devido ao alto grau de redução promovido pela adição de Pt, ocorre uma sensível desativação com o tempo de reação.

O efeito da adição de Pt ao catalisador de níquel é claro quando são analisadas as FIGURAS 7.3 e 7.7 a 7.15. O efeito de *spillover* do hidrogênio afeta fortemente o comportamento do catalisador sob as diferentes atmosferas adotadas. De acordo com CONNER e FALCONER [75] não só a temperatura de redução dos óxidos metálicos pode ser diminuída com a adição de metais de transição, mas também a redução dos mesmos por hidrocarbonetos. A presença da Pt pode aumentar a concentração de H na superfície do catalisador e pode suprimir a formação das espécies de oxigênio adsorvido que fariam parte do mecanismo de POM.

Os resultados do presente trabalho mostram que as espécies de  $\text{Ni}^0$  são as principais responsáveis pela reação de reforma, ou seja, a produção de  $\text{H}_2$  e CO e a menos que o catalisador esteja reduzido, o consumo de  $\text{O}_2$  e  $\text{CH}_4$  não é

observado. Entretanto, sugere-se que a existência de espécies de oxigênio parcialmente oxidadas é necessária para o mecanismo de reação. A oxidação parcial do metano ocorre por um mecanismo de oxi-redução superficial onde as espécies de oxigênio adsorvidas reagem com o carbono adsorvido, resultante da dissociação sucessiva do  $\text{CH}_4$ , para a formação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . Enquanto nos catalisadores promovidos com Pt, o promotor torna a taxa de redução do Ni maior que a taxa de oxidação devido ao efeito *spillover*, a amostra 15Ni12LaAl mostra-se mais reativa e mais estável. Quando a Pt é adicionada ao catalisador de Ni o hidrogênio atômico que sofreu *spillover* inibe o processo de oxi-redução durante a POM aumentando a redutibilidade do NiO, mas provocando uma diminuição na presença das espécies de oxigênio adsorvido na superfície. Como foi observado pelos resultados de XANES-CO, não há influência da adição de Pt na redução das amostras pela molécula de CO. Com a adição do promotor, o efeito de *spillover* do H é responsável pela menor temperatura de redução de 0,05Pt15NiAl sob fluxo de  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Não há, portanto, mudança significativa na estrutura superficial do Ni pela adição de Pt que altere a interação das espécies de NiO com o suporte deslocando a temperatura de redução das amostras promovidas.

JUN e colaboradores [21] observaram que catalisadores de Ni totalmente reduzidos apresentaram atividade menor, e este efeito foi atribuído à necessidade da presença de sítios metálicos de Ni e sítios parcialmente oxidados para a obtenção de altas atividades e seletividades. VAN LOOIJ e GEUS [22] estudaram a natureza da fase ativa de um catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub> aplicado na POM e atribuíram a maior parte da combustão do  $\text{CH}_4$  a uma fase muito ativa associada a uma espécie de Ni parcialmente oxidada. Eles afirmam que para a reforma do  $\text{CH}_4$  a gás de síntese, a presença de sítios metálicos é necessária. Além disso, segundo os autores, a natureza da fase ativa não é uniforme ao longo do leito catalítico, exatamente como observamos quando utilizadas diferentes massas de catalisador.

Considerando o efeito pronunciado do *spillover do H* na redução das amostras promovidas com Pt, se considerarmos que a reação entre as espécies  $\text{CH}_x$  e as espécies superficiais de oxigênio, seria etapa determinante na formação do gás de síntese sobre uma superfície de Ni [29], então a presença de Pt poderia suprimir a formação destas espécies pelo aumento da concentração de H na superfície do Ni, conseqüentemente provocando um decréscimo na taxa de reação.

### 7.5) Conclusões parciais

Os experimentos de XANES *in situ* foram realizados sob diferentes atmosferas ( $H_2/N_2$ ,  $CH_4/N_2$ ,  $CO/N_2$  e  $O_2/CH_4/N_2$ ). O efeito *spillover* do H pela dissociação do  $H_2$  e  $CH_4$  é o principal responsável pelo decréscimo na temperatura de redução das espécies de NiO na presença da Pt.

Para a amostra não promovida 15NiAl observou-se a formação de  $NiAl_2O_4$  tanto na reforma autotérmica quanto na oxidação parcial do metano. A adição de Pt à amostra 15NiAl aumenta a atividade e estabilidade da amostra 0,05Pt15NiAl e a formação do espinélio não ocorre. Esta maior estabilidade é atribuída ao aumento na taxa de redução do NiO pela presença da Pt que aumenta a concentração de H na superfície do catalisador mantendo a fase de  $Ni^0$  e consequentemente o processo de reforma.

Com a adição de La, um efeito diferente é observado. Com a modificação do suporte, a formação do espinélio  $NiAl_2O_4$  é bloqueada pela supressão da reatividade da espécie de NiO formada durante a POM com a  $\gamma-Al_2O_3$ . Uma vez que a espécie NiO não reage com o suporte, ela se reduz novamente em condições de reação e o catalisador se mantém ativo.

Quando a Pt e o La são adicionados ao catalisador, observa-se algum efeito negativo do *spillover* do H durante a oxidação parcial e reforma autotérmica do  $CH_4$ . A conversão do  $CH_4$  para 0,0Pt15Ni12LaAl decresce com o tempo de reação é possível sugerir que o efeito de *spillover* pode suprimir a formação de espécies de O adsorvido na superfície do Ni, que seriam parte do mecanismo da reação de POM.



## 8) Conclusões Gerais

Catalisadores de Ni suportados em alumina modificados com diferentes promotores foram estudados durante as reações de reforma do  $\text{CH}_4$  visando a obtenção de  $\text{H}_2$  e gás de síntese.

Foi observado que nas condições estudadas para a reforma a vapor do  $\text{CH}_4$  a adição de Ag ao catalisador de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , embora provoque uma diminuição na atividade do catalisador, ela suprime a formação de depósitos de carbono. Esta maior resistência à deposição de carbono pode ser atribuída à formação de uma espécie superficial do tipo Ag-Ni que pode diminuir a estabilidade dos intermediários reacionais na superfície do catalisador suprimindo a formação dos filamentos de carbono.

No entanto, quando este catalisador  $\text{Ag-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  é submetido a condições reacionais com a presença de oxigênio e temperaturas elevadas, esta espécie Ag-Ni é desfeita e o catalisador sofre desativação devido à formação do espinélio  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

Quando a reatividade entre o suporte e o metal é reduzida pela modificação da alumina com o óxido de lantânio, o catalisador  $\text{Ni}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$  apresenta-se estável e com conversões elevadas de  $\text{CH}_4$ . No entanto, observou-se em experimentos *in situ* de absorção de raios X na região de XANES, em atmosfera de oxidação parcial do  $\text{CH}_4$ , que o catalisador  $\text{Ni}/\text{La-Al}_2\text{O}_3$  não se reduz. Este comportamento pôde ser observado pelos espectros obtidos durante o aquecimento da amostra, pois eles apresentavam intensa borda de absorção em 8350 eV, que corresponde ao  $\text{Ni}^{2+}$ .

Com a adição de um pequeno teor de Pt, promotor conhecido por auxiliar a redução do Ni, observou-se uma modificação no espectro de XANES, com a diminuição da intensidade da banda de absorção em 8350 eV e o surgimento de uma banda em 8333 eV que corresponde à presença do Ni metálico. Além disso, com a adição de Pt aos catalisadores de Ni, observou-se uma maior estabilidade e não foi verificada a formação do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . A presença da Pt é responsável por um aumento na concentração de H na superfície do catalisador, mantendo-o reduzido mesmo em condições de alta concentração de  $\text{O}_2$ . Estes catalisadores promovidos com Pt sofreram leve desativação com o tempo de reação, e esta pode estar

relacionada com a aceleração do processo de redução em relação à oxidação do Ni. O processo de oxi-redução que faz parte do mecanismo das reações envolvendo a presença do oxigênio na alimentação é alterado pelo efeito de *spillover* do H provocado pela presença do metal nobre. A formação das espécies de oxigênio superficiais é suprimida e a conversão do CH<sub>4</sub> sobre os catalisadores promovidos é diminuída.

## 9) Sugestões para trabalhos futuros

Realizar ensaios *in situ* na região de XANES na presença de vapor d'água, reproduzindo as condições de reforma a vapor e autotérmica do CH<sub>4</sub> e verificar a influência da presença de água e da temperatura no estado de oxidação do Ni.

Estudar os catalisadores usados em reação por XPS para verificar as alterações na composição superficial e influência dos diferentes promotores nas condições de reação. Se possível, realizar estes experimentos *in situ*.



## Anexo 1

### *Difratogramas padrão de raios X*

Nas figuras abaixo, estão apresentados os difratogramas utilizados como padrão para atribuição das espécies existentes nos difratogramas obtidos para os catalisadores preparados.

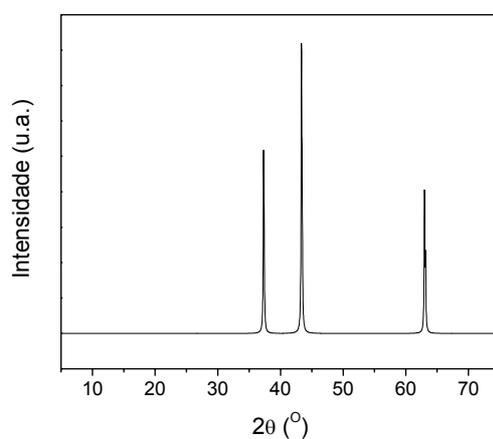


FIGURA A.1 – Padrão de difração de raios X do NiO.

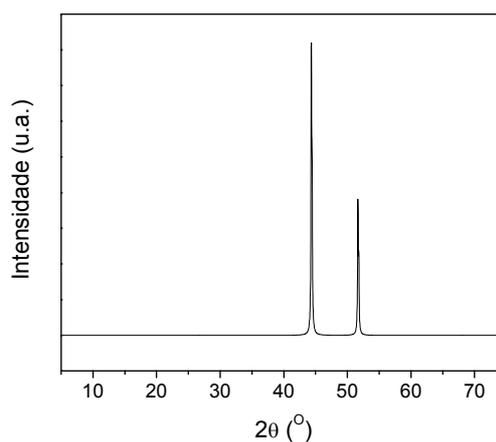
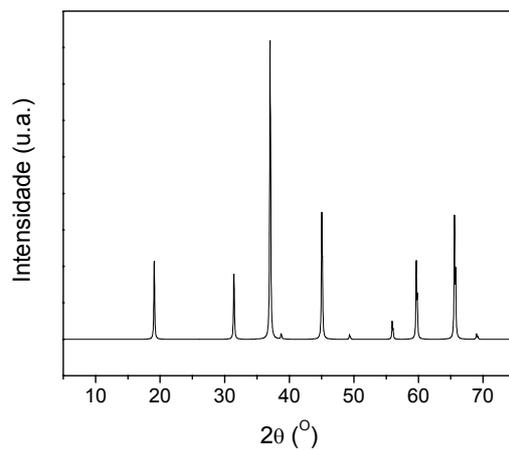
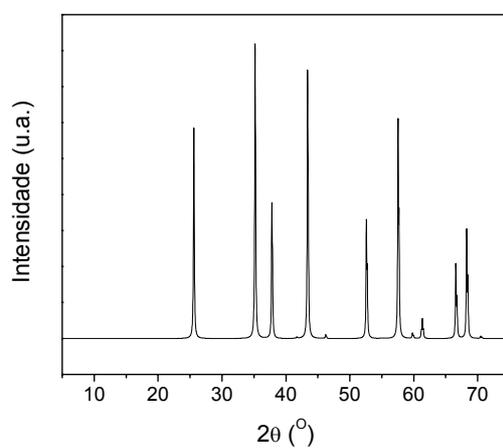
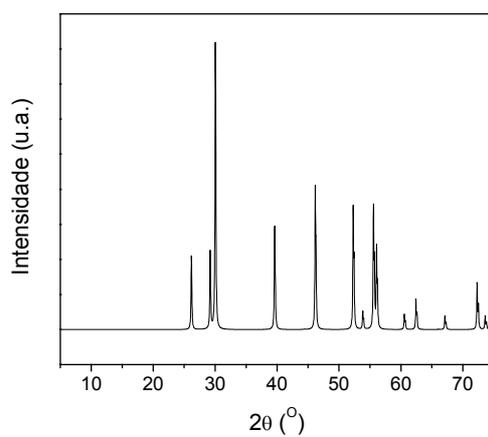


FIGURA A.2 – Padrão de difração de raios X do Ni<sup>0</sup>.

FIGURA A.3 – Padrão de difração de raios X do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.FIGURA A.4 – Padrão de difração de raios X da  $\gamma$ -alumina.FIGURA A.5 – Padrão de difração de raios X do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

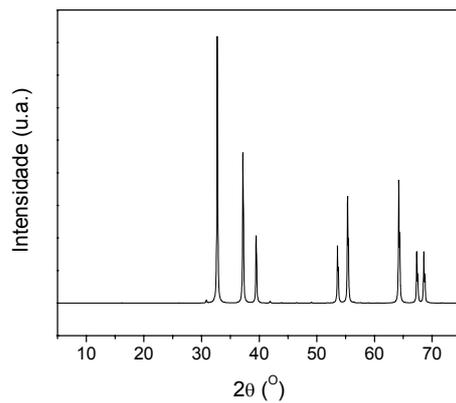


FIGURA A.6 - Padrão de difração de raios X do AgO.

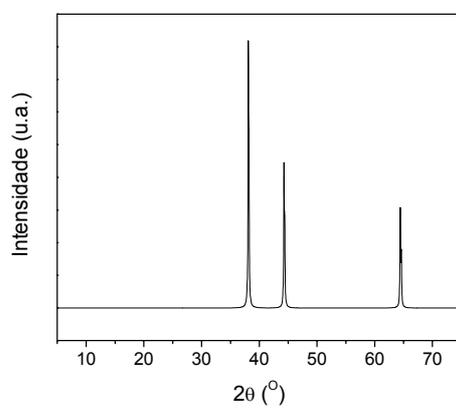


FIGURA A.7 - Padrão de difração de raios X do Ag<sup>0</sup>.



## Apêndice 1

### *Espectros na região de XANES dos padrões utilizados*

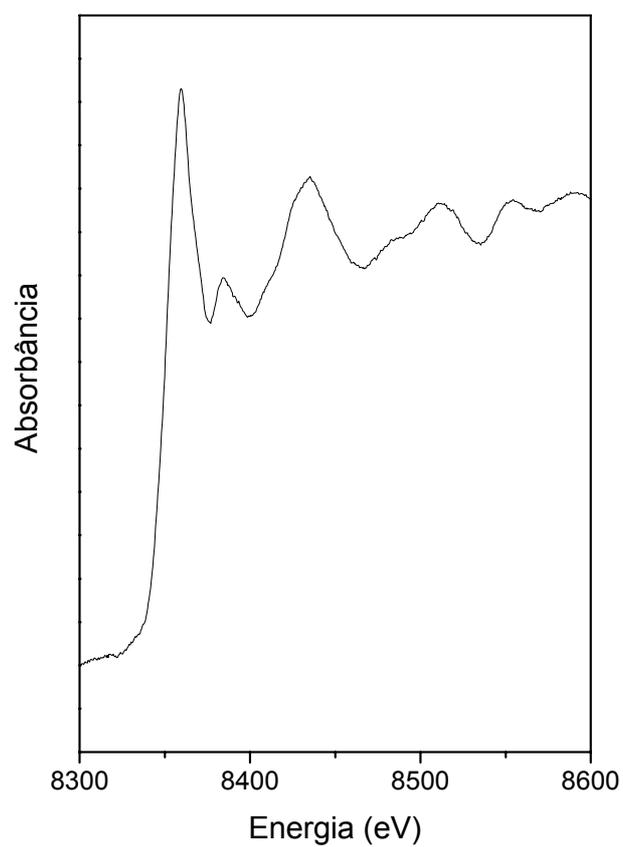


FIGURA A.8 – Espectro de absorção de raios X na região de XANES na borda K-Ni da amostra padrão de NiO.

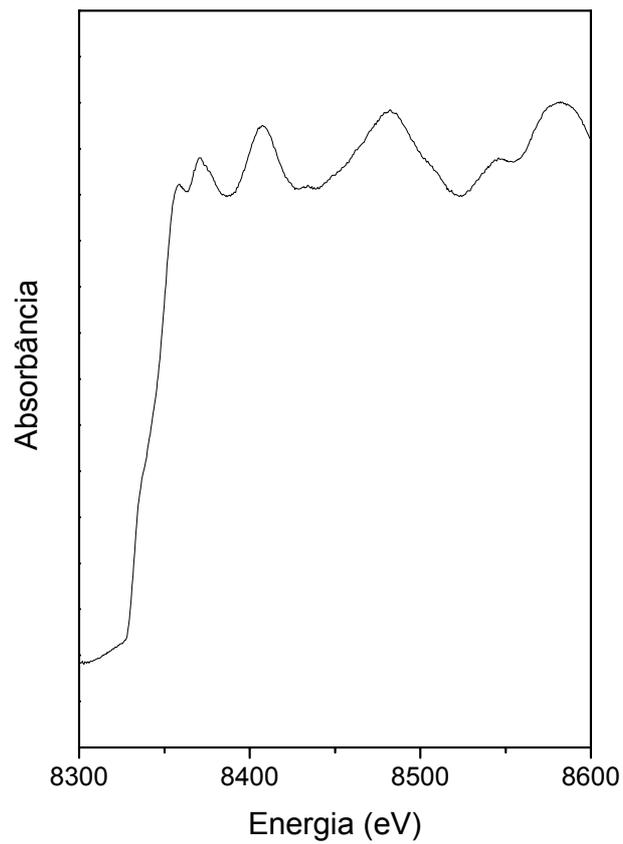


FIGURA A.9 – Espectro de absorção de raios X na região de XANES na borda K-Ni da amostra padrão de Ni<sup>0</sup>.

## Referências Bibliográficas

1. ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 20 de agosto de 2007.
2. Kitco – Gold precious metals. Disponível em <http://www.kitco.com>. Acesso em 5 de outubro de 2007.
3. Chemistry: WebElements and Periodic Table. Disponível em <<http://www.webelements.com>>. Acesso em 25 de setembro de 2007.
4. DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em <<http://www.dnpm.gov.br>>. Acesso em 25 de setembro de 2007.
5. HUHEEY, E.; KEITER, E.A. & KEITER, R.L. "Inorganic Chemistry, principles of structure and reactivity", 4a. ed., Harper Collins Publication, 1993.
6. FUGGLE, J. C. & MÅRTENSSON, N. "Core-Level Binding Energies in Metals," J. Elect. Spectrosc. Relat. Phenom. **21**: 275, 1980.
7. Airliquide. Disponível em <<http://encyclopedia.airliquide.com/>>. Acesso em 5 de outubro de 2007.
8. WEI, J. & IGLESIA, H. "Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts" J. Catal. **224**: 370, 2004.
9. TRIMM, D.L. "Catalysis for the control of coking during steam reforming". Catal. Tod. **49**: 3-10, 1999.
10. YAMAZAKI, O.; TOMISHIGE, K. & FUJIMOTO, K. "Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio". App. Catal. A: Gen. **136**: 49-56, 1996.
11. URASAKI, K.; SEKINE, Y.; KAWABE, S.; KIKUCHI, E. & MATSUKATA, M. "Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane" App. Catal. A: Gen. **286**: 23, 2005.
12. PROVENDIER, H.; PETIT, C. & KIENNEMANN, A. C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie : Chemistry **4**: 57, 2001.
13. LEVENT, M; GUNN, D.J. & EL-BOUSI, M.A. "Production of hydrogen-rich gases from steam reforming of methane in an automatic catalytic microreactor" Int. J. Hydr. En. **28**: 945, 2003.
14. MATSUMURA, Y. & NAKAMORI, T. "Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature" App. Catal. A: Gen. **258**: 107, 2004.
15. JEONG, J.H.; LEE, J.W.; SEO, D.J.; SEO, Y.; YOON, W.L.; LEE, D.K. & KIM, D.H. "Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H<sub>2</sub>" App. Catal. A: Gen. **302**: 151, 2006.
16. KUSAKABE, K.; SOTOWA, K-I.; EDA, T. & IWAMOTO, Y. "Methane steam reforming over Ce-ZrO<sub>2</sub>-supported noble metal catalysts at low temperature" Fuel Proces. Tech. **86**: 319, 2004.
17. RYU, J.-H.; LEE, K.-Y.; LA, H.; KIM, H.J.; YANG, J.-I. & JUNG, H. "Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming" J. Pow. Sourc. **171**: 499, 2007.
18. FOLETTO, E.L.; ALVES, R.W. & JAHN, S.L. "Preparation of Ni/Pt catalysts supported on spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) for methane reforming". J. Pow. Sourc. **161**: 531, 2006.

19. LI, D.; ATAKE, I.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T. & TAKEHIRA, K. "Self-regenerative activity of Ni/Mg(Al)O catalysts with trace Ru during daily start-up and shut-down operation of CH<sub>4</sub> steam reforming" *J. Catal.* **250**: 299, 2007.
20. RAKASS, S.; OUDGHIRI-HASSANI, H.; ROWNTREE, P. & ABATZOGLOU, N. "Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts" *J. Pow. Sourc.* **158**: 485, 2006.
21. JIN, R.; CHEN, Y.; LI, W.; CUI, W.; JI, Y.; YU, C. & JIANG, Y. "Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst" *App. Catal. A: Gen.* **201**: 71, 2000.
22. JUN, J.H.; LIM, T.H.; NAM, S-W.; HONG, S-A. & YOON, K.J. "Mechanism of partial oxidation of methane over a nickel-calcium hydroxyapatite catalyst" *App. Catal. A: Gen.* **312**: 27, 2006.
23. VAN LOOIJ, F. & GEUS, J.W. "Nature of the Active Phase of a Nickel Catalyst during the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas" *J. Catal.* **168**: 154, 1997.
24. ZHANG, Y.; XIONG, G.; SHENG, S. & YANG, W. "Deactivation studies over NiO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for partial oxidation of methane to syngas" *Catal. Tod.* **63**: 517, 2000.
25. LU, Y.; XUE, J.; YU, C.; LIU, Y. & SHEN, S. "Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst" *App. Catal. A: Gen.* **174**: 121, 1998.
26. WANG, Y.H. & ZHANG, J.C. "Hydrogen production on Ni–Pd–Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by partial oxidation and steam reforming of hydrocarbons for potential application in fuel cells" *Fuel* **84**: 1926, 2005.
27. ÇAĞLAYAN, B.S.; AVCI, A.K.; ÖNSAN, Z.I. & AKSOYLU, A.E. "Production of hydrogen over bimetallic Pt–Ni/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: I. Indirect partial oxidation of propane" *App. Catal. A: Gen.* **280**: 181, 2005.
28. OPOKU-GYAMFI, K. & ADESINA, A.A. "Kinetic studies of CH<sub>4</sub> oxidation over Pt–NiO/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a fluidised bed reactor" *App. Catal. A: Gen.* **180**: 113, 1999.
29. WU, T.; YAN, Q. & WAN, H. "Partial oxidation of methane to hydrogen and carbon monoxide over a Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst" *J. Molec. Catal. A: Chem.* **226**: 41, 2005.
30. REQUIES, J.; CABRERO, M.A.; BARRIO, V.L.; GÜEMEZ, M.B.; CAMBRA, J.F.; ARIAS, P.L.; PÉREZ-ALONSO, F.J.; OJEDA, M.; PEÑA, M.A. & FIERRO, J.L.G. "Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts" *App. Catal. A: Gen.* **289**: 214, 2005.
31. NAKAGAWA, K.; IKENAGA, N.; TENG, Y.; KOBAYASHI, T. & SUZUKI, T. "Partial oxidation of methane to synthesis gas over iridium–nickel bimetallic catalysts" *App. Catal. A: Gen.* **180**: 183, 1999.
32. LU, Y.; LIU, Y. & SHENY, S. "Design of stable Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas" *J. Catal.* **177**: 386, 1998.
33. TSIPOURIARI, V. A.; ZHANG, Z. & VERYKIOS, X.E. "Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni-Based Catalysts: I. Catalyst Performance Characteristics" *J. Catal.* **179**: 283, 1998.
34. AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.; SASAKI, K.; TERAOKA, Y. & EGUCHI, K. "Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts" *App. Catal. A: Gen.* **241**: 261, 2003.
35. HALABI, M.H.; DE CROON, M.H.J.M.; VAN DER SCHAAF, J.; COBDEN, P.D. & SCHOUTEN, J.C. "Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer". *Chem. Eng. J.*, 2007, *in press*

36. NURUNNABI, M.; MUKAINAKANO, Y.; KADO, S.; LI, B.; KUNIMORI, K.; SUZUKI, K.; FUJIMOTO, K.-I. & TOMISHIGE, K. "Additive effect of noble metals on NiO-MgO solid solution in oxidative steam reforming of methane under atmospheric and pressurized conditions" *App. Catal. A: Gen.* **299**: 145, 2006.
37. TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S.-N.; INOUE, M. & EGUCHI, K. "Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution" *App. Catal. A: Gen.* **240**: 223, 2003.
38. DIAS, J.A.C. & ASSAF, J.M. "Autothermal reforming of methane over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals" *J. of Pow. Sourc.* **130**: 106, 2004.
39. SOUZA, M.M.V.M. & SCHMAL, M. "Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts" *App. Catal. A: Gen.* **281**: 19, 2005.
40. BARTHOLOMEW, C.H. "Mechanisms of catalyst deactivation" *App. Catal. A: Gen.* **212**: 17, 2001.
41. SEHESTED, J. "Four challenges for nickel steam-reforming catalysts" *Catal. Tod.* **111**: 103, 2006.
42. TRIMM, D.L. "Coke formation and minimization during steam reforming reactions". *Catal. Tod.* **37**: 233, 1997.
43. TRIMM, D.L. "Catalysis for the control of coking during steam reforming". *Catal. Tod.* **49**: 3, 1999.
44. BENGGAARD, 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" *J. Catal.* **209**: 365, 2002.
45. SCHAPER, H.; DOESBURG, E.B.M. & VAN REIJEN, L.L. "The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports". *App. Catal.* **7**: 211, 1983.
46. SCHAPER, H.; DOESBURG, E.B.M.; DE KORTE, P.H.M. & VAN REIJEN, L.L. "Thermal stabilization of high surface area alumina". *Sol. Stat. Ion.* **16**: 261, 1985.
47. CHEN, X.; LIU, Y.; NIU, G.; YANG, Z.; BIAN, M. & HE, A. "High temperature thermal stabilization of alumina modified by lanthanum species". *App. Catal. A: Gen.* **205**: 159, 2001.
48. BÉGUIN, B.; GARBOWSKI, E. & PRIMET, M. "Stabilization of alumina by addition of lanthanum". *App. Catal.* **75**: 119, 1991.
49. BURTIN, P.; BRUNELLE, J.P.; PIJOLAT, M. & SOUSTELLE, M. "Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports I: Kinetic Data". *App. Catal.* **34**: 225, 1987.
50. CHURCH, J.S.; CANT, N.W. & TRIMM, D.L. "Stabilization of aluminas by rare earth and alkaline earth ions". *App. Catal. A: Gen.* **101**: 105, 1993.
51. ARAI, H. & MACHIDA, M. "Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion". *App. Catal. A: Gen.* **138**: 161, 1996.
52. CHENG, Z.; WU, Q.; LI, J. & ZHU, Q. "Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst". *Catal. Tod.* **30**: 147, 1996.
53. VÁZQUEZ, A.; LÓPEZ, T.; GÓMEZ, R.; BOKHIMI; MORALES, A. & NOVARO, O. "X-Ray Diffraction, FTIR, and NMR Characterization of Sol-Gel Alumina doped with Lanthanum and Cerium". *J. Sol. State Chem.* **128**: 161, 1997.

54. ALVAREZ, L.J.; JACOBS, J.P.; SANZ, J.F. & ODRIUZOLA, J.A. "The thermostabilising effect of La doping on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A molecular dynamics simulation study". *Sol. Stat. Ion.* **95**: 73, 1997.
55. SLAGTERN, A.; OLSBYE, U.; BLOM, R.; DAHL, I.M. & FJELLVAG, H. "Characterization of Ni on La modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during CO<sub>2</sub> reforming of methane". *App. Catal. A: Gen.* **165**: 379, 1997.
56. ROSSIGNOL, S. & KAPPENSTEIN, C. "Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina". *Int. J. Inorg. Mat.* **3**: 51, 2001.
57. DAMYANOVA, S.; PEREZ, C.A.; SCHMAL, M. & BUENO, J.M.C. "Characterization of ceria-coated alumina carrier" *App. Catal. A: Gen.* **234**: 271, 2002.
58. TOLMASQUIN, M.T. "Fontes Renováveis de Energia no Brasil" 1ª Edição. Editora Interciência: Rio de Janeiro, 2003.
59. ROSTRUP-NIELSEN, J.R. "Steam Reforming Catalysts" Copenhagen: Danish Technical Press, 1975.
60. NICHIO, N.N.; CASELLA, M.L.; SANTORI, G.F.; PONZI, E.N. & FERRETTI, O.A. "Stability promotion of Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by tin added via surface organometallic chemistry on metals: Application in methane reforming processes". *Catal. Tod.* **62**: 231, 2000.
61. XU, Z; LI, Y.; ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R. & DUAN, Z. "Bound-state Ni species – a superior form in Ni-based catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming." *App. Catal. A: Gen.* **210**: 45, 2001.
62. LARSEN, J.H & CHORKENDORFF, I. "From fundamental studies of reactivity on single crystals to the design of catalysts". *Surf. Sci. Rep.* **35**: 163, 1999.
63. BESENBACHER, F.; CHORKENDORFF, I.; CLAUSEN, B.S.; HAMMER, B.; MOLENBROEK, A.M.; NØRSKOV, J.K. & STENSGAARD, I. "Design of a surface alloy catalyst for steam reforming". *Science.* **279**: 1913, 1998.
64. NIELSEN, L.P., BESENBACHER, F.; STENSGAARD, I.; LAEGSGAARD, E.; ENGDahl, C.; STOLZE, P.; JACOBSEN, K.W. & NØRSKOV, J. K. "Initial Growth of Au on Ni(110): Surface Alloying of Imiscible Metals". *Phys. Rev. Let.* **71**: 754, 1993.
65. THOMPSON, D.T. "Perspective on industrial and scientific aspects of gold catalysis". *App. Catal. A: Gen.* **243**: 201, 2003.
66. HARUTA, N. "Size- and support-dependency in the catalysis of gold". *Catal. Tod.* **36**: 153, 1997.
67. HULTGREN, R.; DESAI, P.D.; HAWKINS, D.T.; GLEISER, M. & KELLEY, K.K. "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys". American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973, p. 294.
68. ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; JABLONSKI, A. & LESIAK, B. "Growth mode of ultrathin gold films deposited on nickel". *App. Surf. Sci.* **199**: 138, 2002.
69. VANG, R.T.; HONKALA, K.; DAHAL, S.; VESTERGAARD, E.K.; SCHNADT, J.; LAEGSGAARD, E.; CLAUSEN, B. S.; NØRSKOV, J.K. & BESENBACHER, F. "Controlling the catalytic bond-breaking selectivity of Ni surfaces by step blocking" *Nat. Mat.* **4**: 160, 2005.
70. LAURITSEN, J.V.; VANG, R.T. & BESENBACHER, F. "From atom-resolved scanning tunneling microscopy (STM) studies to the design of new catalysts" *Catal. Tod.* **111**: 34, 2006.
71. KAWAGOSHI, H.; TAKEUCHI, M. & NAKAJIMA, F. "Process for steam reforming of hydrocarbons". Patent US4060498, 1977.
72. LI, B.; KADO, S.; MUKAINAKANO, Y.; MIYAZAWA, T.; MIYAO, T.; NAITO, S.; OKUMURA, K.; KUNIMORI, K. & TOMISHIGE, K. "Surface modification of Ni

- catalysts with trace Pt for oxidative steam reforming of methane" *J. Catal.* **245**: 144, 2007.
73. PAWELEC, B.; DAMYANOVA, S.; ARISHTIROVA, K.; FIERRO, J.L.G. & PETROV, L. "Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO<sub>2</sub>" *App. Catal. A: Gen.* **323**: 188, 2007.
74. LI, B.; KADO, S.; MUKAINAKANO, Y.; NURUNNABI, M.; MIYAO, T.; NAITO, S.; KUNIMORI, K. & TOMISHIGE, K. "Temperature profile of catalyst bed during oxidative steam reforming of methane over Pt-Ni bimetallic catalysts" *App. Catal. A: Gen.* **304**: 62, 2006.
75. CONNER JR., W.C. & FALCONER, J.L. "Spillover in Heterogeneous Catalysis" *Chem. Rev.* **95**: 759, 1995.
76. RYCZKOWSKI, J. "IR spectroscopy in catalysis" *Catal. Tod.* **68**: 262, 2001.
77. CIENFUEGOS, F & VAITSMAN, D. "Análise Instrumental" 1a ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2000.
78. SILVERSTEIN, R.M. & WEBSTER, F.X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 6a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000.
79. NIEMANTSVERDIET, J.W. "Spectroscopy in Catalysis: an introduction". Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1995.
80. BLYHOLDER, G. "Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide". *The J. Phys. Chem.* **68**: 2772, 1964.
81. SHRIVER, D.F. & ATKINS, P.W. "Inorganic Chemistry" 3a ed. Oxford: Oxford University Press, 2001.
82. KONINGSBERGER, D.C. & PRINS, R. "X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES, in Chemical Analysis" 92a ed., John Wiley & Sons, 1988.
83. STERN, E.A. & HEALD, S.M. "Principles and Applications of EXAFS, Chapter 10 in Handbook of Synchrotron Radiation" 1a ed. North-Holland: E. E. Koch ed., 1983, p. 995–1014.
84. NIELSEN, J. & MCMORROW, D. "Elements of Modern X-ray Physics", 1a Ed. Indianápolis: John Wiley & Sons, 2001.
85. 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" *Appl. Catal. A: Gen.* **330**: 122, 2007.
86. ROSTRUP-NIELSEN, J.R. "Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane" *J. Catal.* **85**: 31, 1984.
87. ANDERSEN, N.T.; TOPSØE, F.; ALSTRUP, I. & ROSTRUP-NIELSEN, J.-R. "Statistical models for ensemble control by alloying and poisoning of catalysts : I. Mathematical assumptions and derivations" *J. Catal.* **104**: 454, 1987.
88. ALSTRUP, I. & ANDERSEN, N.T. "Statistical models for ensemble control by alloying and poisoning of catalysts : II. Comparisons with Monte Carlo simulations and with experimental results" *J. Catal.* **104**: 466, 1987.
89. JARRAH, N.A.; VAN OMMEN, J.G. & LEFFERTS, L. "Mechanistic aspects of the formation of carbon-nanofibers on the surface of Ni foam: A new microstructured catalyst support" *J. Catal.* **239**: 460, 2006.
90. CHRISTENSEN, A.; RUBAN, A.V.; STOLTZE, P.; JACOBSEN, K.W.; SKRIVER, H.L. & NØRSKOV, J.K. "Phase diagrams for surface alloys" *Phys. Rev. B.* **56**: 10, 1996.
91. NØRSKOV, J.K.; CLAUSEN, B.S. & HYLDTOFT, J. Patent Application No. 0683/97, European Patent Office, 1997, to Haldor Topsøe A/S.

92. TRIANTAFYLLOPOULOS, N.C. & NEOPHYTIDES, S.G. "Dissociative adsorption of CH<sub>4</sub> on NiAu/YSZ: The nature of adsorbed carbonaceous species and the inhibition of graphitic C formation" *J. Catal.* **239**: 187, 2006.
93. MANIKANDAN, S.; MAJUMDAR, G.; CHOWDHURY, D.; PAUL, A. & CHATTOPADHYAY, A. "Solid-state storage of Ag nanoparticles in anion exchange resin beads and their recovery" *J. Coll. Interf. Sci.* **295**: 148, 2006.
94. NAKAGAWA, K.; IKENAGA, N.; SUZUKI, T.; KOBAYASHI, T. & HARUTA, M. "Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts" *Appl. Catal. A: Gen.* **169**: 281, 1998.
95. LI, C. & CHEN, Y.-W. "Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method" *Thermochim. Acta* **256**: 457, 1995.
96. JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C. & ILLÁN-GÓMEZ, M.J. "Catalytic activity and characterization of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methane reforming" *Appl. Catal. A: Gen.* **264**: 169, 2004.
97. TAKENAKA, S.; KATO, E.; TOMIKUBO, Y. & OTSUKA, K. "Structural change of Ni species during the methane decomposition and the subsequent gasification of deposited carbon with CO<sub>2</sub> over supported Ni catalysts" *J. Catal.* **219**: 176, 2003.
98. DANDEKAR, A.; BAKER, R.R.K. & VANNICE, M.A. "Carbon-supported catalysts: II. Crotonaldehyde Hydrogenation." *J. Catal.* **184**: 421, 1999.
99. PERI, J.B. "Infrared Studies of Ni held at low concentrations on alumina supports." *J. Catal.* **86**: 84, 1984.
100. PRIMET, M.; DALMON, J.A. & MARTIN, G.A. "Adsorption of CO on well-defined Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts in the 195–373 K range studied by infrared spectroscopy and magnetic methods" *J. Catal.* **46**: 25, 1977.
101. EISCHEMS, R.P.; FRANCIS, S.A. & PLISKIN, W.A. "The effect of surface coverage on the spectra of chemisorbed CO". *The J. Phys. Chem.* **60**: 194, 1955.
102. YATES, J.T. & GARLAND, J.W. "Infrared Studies of carbon monoxide chemisorbed on nickel and on mercury-poisoned nickel surfaces." *J. Phys. Chem.* **65**: 617, 1961.
103. BLACKMOND, D.G. & KO, E.I. "Structural Sensitivity of CO adsorption and H<sub>2</sub>/CO coadsorption on Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts." *J. Catal.* **96**: 210, 1985.
104. LEBEDEVA, N.P.; RODES, A.; FELIU, J.M.; KOPER, M.T.M. & VAN SANTEN, A. "Role of crystalline defects in Electrocatalysis: CO adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes as studied by in situ Infrared Spectroscopy". *The J. Phys. Chem. B.* **160**: 9863, 2002.
105. MÜSLEHIDDINOĞLU, J. & VANNICE, M.A. "Adsorption of CO on well-defined Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts in the 195–373 K range studied by infrared spectroscopy and magnetic methods" *J. Catal.* **213**: 305, 2003.
106. GARLAND, C.W.; LORD, R.C. & TROIANO, P.F. "Infrared Spectrum of Carbon Monoxide Chemisorbed on Evaporated Nickel Films" *J. Phys. Chem.* **69**: 1195, 1965.
107. VEDRINE, J.C.; HOLLINGER, G. & MINH, O.T. "Investigations of antigorite and nickel supported catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy" *J. Phys. Chem.* **82**: 1515, 1978.
108. XPS International fundamental XPS data tables. Disponível em <<http://www.xpsdata.com>>. Acesso em 17 de dezembro de 2007.

109. LIU, B.S. & AU, C.T. "Carbon deposition and catalyst stability over  $\text{La}_2\text{NiO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  during  $\text{CO}_2$  reforming of methane to syngas" *Appl. Catal. A: Gen.* **244**: 181, 2003.
110. BOUWMAN, R. & FRERIKS, I.L.C. "In situ Fourier-transform infrared spectroscopic study of the interaction of CO with Ni/SiO<sub>2</sub> in the absence and presence of H<sub>2</sub> at 70–180°C" *Appl. Surf. Sci.* **4**: 21, 1980.
111. SHEU, L-L.; KARPINKSI, Z. & SACHTLER, W.M.H. "Effects of palladium particle size and palladium silicide formation on fourier transform infrared spectra of CO adsorbed on Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts" *J. Phys. Chem.* **93**: 4890, 1989.
112. BLIGAARD, T.; HONKALA, K.; LOGADOTTIR, A. & NØRSKOV, J.K. "On the Compensation Effect in Heterogeneous Catalysis" *J. Phys. Chem. B* **107**: 9235, 2003.
113. WEI, J. & IGLESIA, E. "Mechanism and Site Requirements for Activation and Chemical Conversion of Methane on Supported Pt Clusters and Turnover Rate Comparisons among Noble Metals" *J. Phys. Chem. B* **108**: 4094, 2004.
114. WEI, J. & IGLESIA, E. "Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium" *J. Catal.* **225**: 116, 2004.
115. WEI, J. & IGLESIA, E. "Reaction Pathways and Site Requirements for the Activation and Chemical Conversion of Methane on Ru-Based Catalysts" *J. Phys. Chem. B* **108**: 7253, 2004.
116. WEI, J. & IGLESIA, E. "Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of methane reforming and decomposition reactions on supported iridium catalysts" *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**: 3754, 2004.
117. ABILD-PEDERSEN, F., GREELEY, J. & NØRSKOV, J.K. "Understanding the Effect of Steps, Strain, Poisons, and Alloying: Methane Activation on Ni Surfaces" *Catal. Lett.* **105**: 9, 2005.
118. RUBAN, A.; HAMMER, B.; STOLTZE, P.; SKRIVER, H.L. & NORSKOV, J.K. "Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals" *J. Mol. Catal. A.* **115**: 421, 1997.
119. BERNARDO, C.A. & TRIMM, D.L. "The kinetics of gasification of carbon deposited on nickel catalysts" *Carbon* **17**: 115, 1979.
120. MCCARTY, J.G. & WISE, H.J. "Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel" *J. Catal.* **57**: 406, 1982.
121. BARTHOLOMEW, C.H. "Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation" *Catal. Rev. Sci. Eng.* **24**: 67, 1982.
122. TRIMM, D.L. "The Formation and Removal of Coke from Nickel Catalyst" *Catal. Rev. Sci. Eng.* **16**: 155, 1977.
123. CHRISTENSEN, K.O.; CHEN, D.; LØDENG, R. & HOLMEN, A. "Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming" *App. Catal. A: Gen.* **314**: 9, 2006.
124. WANG, S. & LU, G.Q. "Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of nickel precursor" *Appl. Catal. A: Gen.* **169**: 271: 1998.
125. BOLT, P.H.; HABRAKEN, F.H.P.M. & GEUS, J.W. "On the role of a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> intermediate layer in the synergetic behaviour of Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *J. Catal.* **151**: 1995, 300
126. RODRIGUEZ, J.A.; HANSON, J.C.; FRENKEL, A.I., KIM, J.Y. & PÉREZ, M. "Experimental and Theoretical Studies on the Reaction of H<sub>2</sub> with NiO: Role of

- O Vacancies and Mechanism for Oxide Reduction” J. Am. Chem. Soc. **124**: 346, 2002.
127. BIRD, D.M. & GRAVIL, P.A. “First-principles calculations of molecular dissociation at surfaces” Surf. Sci. **377-379**: 555, 1997.
128. CORBO, P. & MIGLIARDINI, F. “Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts” Int. J. Hydr. En. **32**: 55, 2007.
129. SANTOS, A.C.S.F.; DAMYANOVA, S.; TEIXEIRA, G.N.R.; MATTOS, L.V.; NORONHA, F.B.; PASSOS, F.B. & BUENO, J.M.C. “The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane” App. Catal. A: Gen. **290**: 123, 2005.
130. YAN, Q.G.; WUB, T.H.; WENGB, W.Z.; TOGHIANI, H.; TOGHIANI, R.K.; WAN, H.L. & PITTMAN JR., C.U. “Partial oxidation of methane to H<sub>2</sub> and CO over Rh/SiO<sub>2</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts” J. Catal. **226**, 247, 2004.
131. NAKAGAWA, K.; IKENAGA, N.; SUZUKI, T.; KOBAYASHI, T. & HARUTA, M. “Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts” App. Catal. A: Gen. **169**: 281, 1998.
132. OGAWA, Y.; TOBA, M. & YOSHIMURA, Y. “Effect of lanthanum promotion on the structural and catalytic properties of nickel-molybdenum/alumina catalysts” App. Catal. A: Gen. **246**: 213, 2003.
133. RUCKENSTEIN, E. & HU, Y.H. “Interactions between Ni and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared Using Different Ni Precursors” J. Catal. **161**: 55, 1996.
134. RIGUETTO, B.A.; DAMYANOVA, S.; GOULIEV, G.; MARQUES, C.M.P.; PETROV, L. & BUENO, J.M.C. “Surface Behavior of Alumina-Supported Pt Catalysts Modified with Cerium as Revealed by X-ray Diffraction, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Fourier Transform Infrared Spectroscopy of CO Adsorption” J. Phys. Chem. B **108**: 5349, 2004.
135. RYNKOWSKI, J.; RAJSKI, D.; SZYSZKA, I. & GRZETCHOWIAK, J.R. “Effect of platinum on the hydrogenation activity of nickel catalysts” Catal. Tod. **90**: 159, 2004.
136. DIAS, J.A.C. & ASSAF, J.M. “Autoreduction of promoted Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during autothermal reforming of methane” J. Pow. Sour. **139**: 176, 2005.
137. MIYATA, T.; LI, D.; SHIRAGA, M.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T. & TAKEHIRA, K. “Promoting effect of Rh, Pd and Pt noble metals to the Ni/Mg(Al)O catalysts for the DSS-like operation in CH<sub>4</sub> steam reforming” App. Catal. A: Gen. **310**: 97, 2006.
138. TONG, G.C.M.; FLYNN, J. & LECLERC, C. A. “A dual catalyst bed for the autothermal partial oxidation of methane to synthesis gas” Catal. Let. **102**: 131, 2005.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)