



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química



Estudo de catalisadores de níquel e rutênio suportados em MCM-41
na reforma do metano com CO₂.

MÁRCIO CUNHA DOS SANTOS

Orientadora: Prof. Dr(a). Soraia Teixeira Brandão
Co-Orientadora: Dr(a). Maria Luiza dos Santos Corrêa

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Federal da
Bahia para obtenção de título de Mestre
em Ciências Naturais - Química.

Salvador, BA
2007

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão

(Orientadora - IQ/UFBA)

Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho

(UNIFACS)

Prof. Dr. Emerson Andrade Sales

(IQ/UFBA)

Homologada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em
Química

Em ___/___/___.

Dedico,

Aos meus pais e em especial a Deus por sua força e amor inefável, capacitando-me assim, a concretizar aquilo que um dia foi um sonho e, hoje se torna realidade,

com todo o meu amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, que nos concedeu a vida e nos capacita a seguir e prosseguir com esperança, paciência e dedicação.

À **Profª Dra. Soraia Teixeira Brandão**, pela orientação, incentivo, confiança e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho e pelo “vasto alicerce” fornecido para que com meus esforços este estudo fosse realizado..

À **Profª Dra. Maria Luiza Corrêa**, pela co-orientação, interesse, dedicação, amizade.

Aos membros da banca examinadora: **Profº Dr. Eledir Vitor Sobrinho** e **Profº Dr. Emerson Andrade**.

Ao **Prof. Bozon-Verduraz**, da Universidade Paris 7, pela contribuição nas análises de microscopia eletrônica em transmissão.

À **Profª Dra. Graça** e a **Pascal**, pela enorme contribuição nas análises de XPS.

Ao **CNPq**, pelo auxílio financeiro na forma de bolsa para execução desse estudo.

À **Profª Dra. Zênis Novais** e aos amigos e companheiros do GCP, **Daniela, Lílian, Otanéa, Marcionila, Genicleide, Roberto, Marcus, Paula, Dalila, Milena, Marinice, Luciene, Denise, Carlos, Vilberto, Célia, Marcos e Raigenes**, pela ajuda, companheirismo e amizade.

Aos amigos do LABCAT, **Paulo, Fábio, Ednaldo, Rosemário, Olivalter e Arthur** pelo companheirismo, prestatividade, e contribuição.

Às amigas **Antônia e Valéria**, pela enorme contribuição.

Aos amigos e companheiros de todos os momentos, **Vanjo, Antônio Inácio, Márcio, Jadson, Rodrigo**, pela ajuda e amizade.

A minha **família**, pelo amor, carinho e auxílio nos momentos mais difíceis.

RESUMO

Neste trabalho, catalisadores a base de níquel suportados em MCM-41 e preparados por impregnação por via úmida foram avaliados na reforma do metano com dióxido de carbono. Foram estudados o efeito do teor de níquel, do suporte e a influência da adição de rutênio.

O suporte MCM-41 sintetizado foi impregnado com diferentes teores de níquel: 5%, 10%, 15% e 20%. Todos os catalisadores apresentaram elevada atividade e seletividade, sendo que o catalisador Ni/MCM-41 com 10% níquel exibiu o melhor desempenho catalítico.

Análises de quimissorção indicaram que o catalisador Ni-MCM-41 20% apesar da maior área metálica e maior dispersão em relação aos demais, apresentou menor conversão, implicando numa menor atividade por sítio metálico. Isto significa que elevados teores de níquel nestes sistemas conduziram a formação de partículas com arranjo geométrico desfavorável à atividade catalítica intrínseca. Os resultados de TOF obtidos sugerem que os catalisadores Ni-MCM-41 apresentam uma considerável sensibilidade à estrutura.

O estudo da adição de rutênio aos catalisadores a base de níquel suportado em MCM-41, evidenciou que os sistemas Ni-Ru são ativos e que a adição de rutênio, aumenta a seletividade a hidrogênio e a resistência à desativação pela formação de coque.

A influência do suporte na atividade catalítica para os catalisadores a base de níquel suportados em MCM-41 e em sílica também foi investigada e os perfis de TPR-CH₄ revelaram que ocorre redução de diferentes espécies de níquel a depender do suporte. Todos os catalisadores apresentaram elevadas conversões, mas o catalisador Ni-MCM-41 20% foi o mais seletivo a hidrogênio.

ABSTRACT

This work presents a study of nickel based catalysts supported in MCM-41 and prepared by wet impregnation in the dry reforming of methane. The effect of the nickel content and of the support has been studied, as well as the influence of the ruthenium addition.

Synthesized support MCM-41 impregnated with 5%, 10%, 15% and 20% nickel contents were considered. The catalysts presented high activity and selectivity, with Ni/MCM-41 10% nickel catalyst having shown the optimum catalytic performance.

Chemisorption analysis indicated that the catalyst Ni-MCM-41 20% presented the lowest conversion, which implies in a lower activity per metallic site, in spite of its highest metallic area and highest dispersion. This means that high nickel content in these systems lead to the formation of particles with a geometric arrangement that is unfavorable to the intrinsic catalytic activity. The results of TOF suggest that the Ni-MCM-41 catalysts present considerable structure sensitivity in this reaction.

The study of the addition of ruthenium to the nickel supported in MCM-41 catalysts evidenced that the Ni-Ru systems are active and that the addition of ruthenium increases the selectivity for hydrogen and the resistance to the deactivation due to coke formation.

The influence of the support on the catalytic activity of the nickel based catalysts supported in MCM-41 and in silica was also investigated and the TPR-CH₄ profiles indicated that reduction of different types of nickel species occurs, depending on the support. All the catalysts presented high conversions, but the Ni-MCM-41 20% catalyst was the most hydrogen selective.

SUMÁRIO

	Pág.
1.0. INTRODUÇÃO	1
1.1. Geração de Hidrogênio e gás de síntese a partir do gás natural	2
2.0. REVISÃO DA LITERATURA	7
2.1. Reforma do Metano com CO₂	8
2.2.1. Considerações Termodinâmicas	9
2.2.2. Atividade Metálica	12
2.2.3. Efeito do Suporte na Atividade Catalítica	14
2.2.4. Sistemas Bimetálicos à base de Ni-Ru	16
2.2.5. Mecanismo da Reforma do Metano com CO ₂	17
2.3. Sistemas Catalíticos	21
2.3.1. Peneiras moleculares do tipo MCM-41	21
2.3.2. Sistemas a Base de Ni ou Ru suportados em MCM-41	27
3.0. MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1. Preparação dos Catalisadores	30
3.1.1. Reagentes Utilizados	30
3.1.2. Preparação dos Catalisadores	30
3.2. Caracterização	35
3.2.1. Difração de Raios x (DRX)	35
3.2.2. Fluorescência de Raios x (XRF)	36
3.2.3. Análise textural	36
3.2.4. Redução à temperatura programada (TPR-H ₂)	36
3.2.5. Redução à temperatura programada (TPR-CH ₄)	37
3.2.6. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)	37
3.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
3.2.8. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	38
3.2.9. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios x (XPS)	38
3.2.10. Determinação do teor de carbono	38
3.2.11. Oxidação a temperatura programada	38
3.3. Avaliação Catalítica	39
3.4. Quimissorção	40

4.0.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1.	Suporte MCM-41	42
4.1.1.	Difração de Raios x (DRX)	42
4.1.2.	Análise textural	43
4.1.3.	Espectroscopia na região do Infravermelho (I.V)	46
4.1.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4.2.	Sistemas Ni-MCM-41	49
4.2.1.	Difração de Raios x (DRX)	49
4.2.2.	Fluorescência de Raios x (XRF)	52
4.2.3.	Análise Textural	52
4.2.4.	Redução à temperatura programada (TPR-H ₂)	53
4.2.5.	Reação à temperatura programada (TPSR)	54
4.2.6.	Redução/Oxidação à temperatura programada (TPR-CH ₄ /TPO-O ₂)	57
4.2.7.	Reação à temperatura programada (TPSR – CH ₄)	59
4.2.8.	Testes catalíticos	60
4.2.9.	Microscopia Eletrônica em Transmissão (TEM)	64
4.2.10	Quimissorção de hidrogênio	66
4.3.	Sistemas Ru-MCM-41 e Ni/Ru-MCM-41	68
4.3.1.	Difração de Raios x (DRX)	68
4.3.2.	Fluorescência de Raios x (XRF)	69
4.3.3.	Análise textural	70
4.3.4.	Reação à temperatura programada (TPSR)	71
4.3.5.	Testes catalíticos	72
4.4.	Sistemas Ni/SiO₂ X Ni/MCM-41, Estudo do Suporte e do teor Fase Ativa	76
4.4.1.	Análise quantitativa dos metais por fluorescência de raios – X (XRF)	76
4.4.2.	Análise Textural	77
4.4.3.	Difração de Raios x (DRX)	78
4.4.4.	Redução/Oxidação à temperatura programada (TPR-CH ₄ /TPO-O ₂)	79
4.4.5.	Reação à temperatura programada (TPSR)	80
5.0	CONCLUSÕES	84
6.0	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	88

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Composição de equilíbrio calculada para o sistema CO₂-CH₄ (1:1), a 1 atm e 10 atm. 11
- Figura 2.** Regiões de deposição de carbono em função da temperatura e da pressão calculada para o sistema CO₂-CH₄. 12
- Figura 3.** Testes de desativação catalítica na reforma do CH₄ com CO₂ num reator de leito-fixado a 700°C. Condições de reação: CH₄: CO₂=1:1, P= 1 atm, fluxo = 60 mL/min. 15
- Figura 4.** Etapas elementares do craqueamento do metano sobre um catalisador de Ni suportado em alumina. 19
- Figura 5.** : Esquema da reação de reforma do metano com dióxido de carbono sobre catalisadores Ru/SiO₂. 20
- Figura 6.** Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) da MCM-41. 22
- Figura 7.** Esquema resumido da síntese dos materiais MCM-41. 23
- Figura 8.** Mecanismo proposto para formação da MCM-41: (1) fase cristal – líquido; e (2) Ânion silicato – inicializado. 25
- Figura 9.** Mecanismo de síntese proposto para MCM-41. 26
- Figura 10.** Difratograma de raios-X da MCM-41. 42
- Figura 11.** Difratogramas da MCM-41 calcinada. 43

Figura 12. Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂	44
Figura 13. Espectro de Infravermelho da MCM-41 não calcinada.	46
Figura 14. Comparação dos espectros do Infravermelho para amostras de MCM-41 calcinada e não calcinada.	47
Figura 15. Microscopia Eletrônica de varredura da MCM-41.	48
Figura 16. Microscopia Eletrônica de varredura da MCM-41.	49
Figura 17. Difratomogramas do suporte MCM-41 e do Ni/MCM-41(5%), Ni/MCM-41(10%) na região de baixo ângulo de difração.	50
Figura 18. Difratomogramas dos catalisadores Ni/MCM-41 (5%, 10%, 20%) na região de alto ângulo de difração.	50
Figura 19. Perfis do TPR-H ₂ dos catalisadores Ni/MCM41.	54
Figura 20. Perfil do TPSR CH ₄ /CO ₂ /He = 10/10/60 fluxo com catalisadores Ni/MCM-41(10%), fluxo total: 80 ml/min; quantidade de catalisador: 120 mg; taxa de aquecimento 10°C/min até 1000°C.	55
Figura 21. Perfil do TPSR CH ₄ /CO ₂ /He = 10/10/60 fluxo com catalisadores Ni/MCM-41(5%), fluxo total: 80 ml/min; quantidade de catalisador: 120 mg; taxa de aquecimento 10°C/min até 1000°C.	55
Figura 22. Perfil do TPSR CH ₄ /CO ₂ /He = 10/10/60 fluxo com catalisadores Ni/MCM-41(20%), fluxo total: 80 ml/min; quantidade de catalisador: 120 mg; taxa de aquecimento 10°C/min até 1000°C.	56
Figura 23. Conversões de metano vs temperatura, calculadas a partir dos experimentos de TPSR dos catalisadores	57

Figura 24. Perfil do TPR - CH ₄ com catalisador Ni/MCM-41(10%).	58
Figura 25. Perfil do TPO com catalisador Ni/MCM-41(10%).	59
Figura 26. Perfil do TPSR - CH ₄ com catalisador Ni/MCM-41(10%).	60
Figura 27. Gráfico de conversão do CH ₄ em função do tempo para os diferentes catalisadores.	61
Figura 28. Gráfico de conversão do CO ₂ em função do tempo para os diferentes catalisadores.	61
Figura 29. Gráfico de seletividade do H ₂ em função do tempo para os diferentes catalisadores.	62
Figura 30. Gráfico de conversão do CH ₄ em função do tempo para os diferentes catalisadores 8h de reação.	63
Figura 31. Gráfico de conversão do CO ₂ em função do tempo para os diferentes catalisadores 8h de reação.	63
Figura 32. Histograma de distribuição do tamanho de partícula do catalisador Ni-MCM-41 15%.	64
Figura 33. Microscopia eletrônica em transmissão do catalisador MCM-41 10% de níquel.	65
Figura 34. Microscopia eletrônica em transmissão do catalisador MCM-41 15% de níquel.	65
Figura 35. Microscopia de transmissão eletrônica do catalisador Ni/MCM-41 20%	66

-
- Figura 36.** Difratomogramas dos catalisadores Ru-MCM/41 (1%), Ni/MCM-41(5%) e do Ni/Ru-MCM41 na região de baixo ângulo de difração. 68
- Figura 37.** Difratomogramas dos catalisadores Ru-MCM41 (1%), Ni/MCM-41(5%) e do Ni/Ru-MCM41 na região de alto ângulo de difração. 69
- Figura 38.** Perfil do TPSR - CH₄ com catalisador Ni/MCM-41(10%). 71
- Figura 39.** Conversões de metano vs temperatura, calculadas a partir dos experimentos de TPSR dos catalisadores: — Ni-Ru/MCM-41; — Ni/MCM-41(5%); — Ru/MCM-41(1%). 72
- Figura 40.** Gráfico de conversão do CH₄ em função do tempo para os diferentes catalisadores. 74
- Figura 41.** Gráfico de conversão do CO₂ em função do tempo para os diferentes catalisadores. 74
- Figura 42.** Curva de seletividade a H₂ versus tempo para os catalisadores. 75
- Figura 43.** Variação da razão H₂/CO em função do tempo para os catalisadores. 75
- Figura 44.** (1) Difratomogramas de raios-x dos catalisadores: 20%Ni/SiO₂ (a); 10%Ni/SiO₂ (b); 20%Ni/MCM-41 (c); 10%Ni/MCM-41 (d). Fase: (•) NiO. 79
- Figura 45.** Perfis de TPR-CH₄ das amostras: 10% Ni/SiO₂(1); 10% Ni/MCM-41 (2). 80
- Figura 46.** Perfis de TPSR dos catalisadores: 10%Ni/MCM-41 (1); 10%Ni/SiO₂ (2). 81

Figura 47. Conversões de metano vs temperatura, calculadas a partir dos experimentos de TPSR sobre os catalisadores: 10%Ni/MCM-41(-); 20%Ni/MCM-41(-); 10%Ni/SiO₂(-); 20%Ni/SO₂(-). 82

Figura 48. Sinais de H₂ (1) e CO (2), relativos aos experimentos de TPSR sobre os catalisadores: 10%Ni/MCM-41; 20%Ni/MCM-41; 10%Ni/SiO₂; 20%Ni/SO₂. 83

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Fluxograma de preparação do suporte MCM-41.	31
Esquema 2. Fluxograma de preparação das amostras Ni/MCM-41.	32
Esquema 3. Fluxograma de preparação da amostra Ru/MCM-41.	33
Esquema 4. Fluxograma de preparação da amostra Ni-Ru/MCM-41.	34
Esquema 5. Fluxograma de preparação da amostra Ni/SiO ₂ .	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de desempenho catalítico para as reações de reforma do metano à seco e reforma à vapor.	13
Tabela 2. Alguns catalisadores usados na reforma a seco.	13
Tabela 3. Conversão do metano e dióxido de carbono a 873 e 1173K sobre catalisadores suportados á base de Ni (0,1 MPa, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 2$, $\text{GHSV} = 4400^{\text{h}^{-1}}$).	16
Tabela 4. Composição química e atividade catalítica dos catalisadores mono - e bimetálicos.	17
Tabela 5. Tamanho de cristalito do NiO estimado pela equação e Debye-Scherer para as amostras de Ni-MCM-41.	51
Tabela 6. Teor de Ni obtido por XRF para as amostras Ni/MCM-41.	52
Tabela 7. Área específica, volume e diâmetro de poros obtidos pelo método de BET do suporte MCM-41 e das amostras Ni/MCM-41(10%), Ni/MCM-41(20%).	53
Tabela 8: Área metálica, dispersão e tamanho de partícula	67
Tabela 9: Conversão do metano, moles reagidos CH_4 , frequência de reação (TOF)	67
Tabela 10. Teor de Ni e Ru obtido por XRF para as amostras Ni/MCM-41, Ru/MCM-41, Ni/Ru-MCM-41.	70
Tabela 11. Área específica, volume e diâmetro de poros obtidos pelo método BET do suporte MCM-41 e das amostras Ni/MCM-41, Ru-Ni/MCM-41, Ru-MCM-41.	70
Tabela 12. Determinação do teor de carbono elementar (%).	76

Tabela 13. Teor de Ni obtido por XRF para as amostras Ni/MCM-41.	77
Tabela 14. Resultados de BET dos catalisadores e suportes em estudo.	78

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

D	Dispersão do NiO
d_p	Tamanho de partícula
F	Fluxo molar do metano
FID	Detector por ionização em chama
FT	Fischer-Tropsch
GHSV	Velocidade espacial
M	Massa molar do NiO
K	Constante que depende da forma dos cristalitos (em geral ≈ 1)
P	Pressão
QMS	Espectrômetro de massas quadrupolar
RWGS	Reação reversa de deslocamento gás-água
T	Temperatura
TCD	Detector de condutividade térmica
TOF	Frequência da reação
X	Conversão
τ_{NiO}	Tamanho de cristalito
ε	Largura na metade da altura de um pico num difratograma (em radianos)

Capítulo 1

Introdução

1.1. Geração de Hidrogênio e Gás de Síntese a partir do Gás Natural

O gás natural é uma mistura gasosa de hidrocarbonetos leves, contendo metano como principal componente, e associado a outros gases como N₂ e CO₂, originado da decomposição da matéria orgânica fóssil, encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo um reservatório (Dicks, 1996).

Os gases resultantes da queima de combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel, são responsáveis por fenômenos nocivos ao meio ambiente e à saúde humana. Um deles é o efeito estufa que vem provocando alterações climáticas no planeta. Dentre esses gases, o dióxido de carbono é um dos maiores causadores dos problemas ambientais.

Os estudiosos apontam para a necessidade da substituição dos combustíveis fósseis pelo uso de fontes alternativas de energia, com objetivos de reduzir os níveis de poluentes lançados na atmosfera e reduzir a dependência do petróleo de algumas nações, principalmente do petróleo importado (Johnston *et al*, 2003). Além disso, o petróleo não é uma fonte renovável de energia, há previsões diversas sobre o início do declínio da sua produção, apesar dos avanços em geo-prospecções e na tecnologia de explorações em águas profundas. Algumas previsões mostram que entre 2010 e 2020 o setor petrolífero enfrentará sinais de declínio na produção (Johnston *et al*, 2003; Tseng *et al*, 2005). Uma alternativa é o uso de combustíveis que, apesar de terem origem fóssil como o metano e o propano, apresentam uma queima mais limpa que os convencionais gasolina e óleo diesel.

O gás de síntese é usado principalmente para produzir metanol e na síntese de hidrocarbonetos via processos de Fischer-Tropsch. Por outro lado, há uma demanda crescente de hidrogênio, uma vez que o mesmo é utilizado em processos de refino como o hidrocrackeamento e hidrotratamento; no uso petroquímico na produção de metanol, metanol-para-gasolina (MTG); Além disso, no futuro, uma grande quantidade de hidrogênio será utilizada nas células combustíveis. O hidrogênio como opção de combustível vem sendo, nos últimos tempos, alvo de incessantes pesquisas em quase todo mundo. Não apenas ele ajudará a eliminar os problemas relacionados à dependência dos combustíveis provenientes do petróleo como reduzirá a poluição veicular já que é um combustível de queima limpa (Bharadwaj *et al*, 1995; Peña *et al*, 1996; Armor, 1999).

O gás natural é um combustível considerado limpo, por apresentar baixos índices de emissão de poluentes na atmosfera, dentre os combustíveis fósseis. (Johnston *et al*, 2003). Um dos maiores desafios da indústria química é transformar o metano do gás natural, diretamente, em produtos de maior valor agregado, como etileno e formaldeído ou em hidrocarbonetos de cadeias maiores e álcool, à partir do gás de síntese, CO e H₂, através da síntese de Fischer-Tropsch (FT).

A maior parte do hidrogênio é produzido hoje a partir de fontes energéticas tais como o gás de carvão gaseificado e o gás natural (Damen *et al.*, 2006). Uma vantagem do novo combustível em relação à gasolina é que o mesmo pode ser obtido de fontes renováveis, pois é possível produzir hidrogênio a partir da água, por meio da eletrólise ou da fotocatalise, e do etanol, pela sua desidrogenação ou oxidação parcial. Recentemente, o

hidrogênio tem sido testado em um grande número de veículos em diversos países, principalmente no Japão, Alemanha e Estados Unidos (Peña *et al.*, 1996).

Atualmente, existem algumas tecnologias disponíveis para geração do gás de síntese a partir do metano, dentre as quais se destacam: a reforma a vapor, a oxidação parcial, e a reforma a seco (Aasberg *et al.*, 2001; Nielsen, 2000; Dias e Assaf, 2004; Seo *et al.*, 2002; Ross, 2005; Dybkjaer, 1995; Jin *et al.*, 2000; Song e Guo, 2006).

- Reforma com vapor d'água



- Oxidação parcial



- Reforma a seco

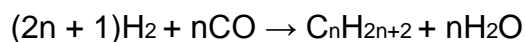


O principal processo industrial para produção de gás de síntese é a reforma catalítica a vapor do metano. No entanto, este processo apresenta um elevado custo econômico, pois é endotérmico, necessitando de elevadas temperaturas para ocorrer. Desse modo, os custos energéticos envolvidos nestes processo são mais elevados que nos processos de oxidação parcial e de reforma autotérmica do metano.

Outro aspecto é que a reforma a vapor produz razão molar $\text{H}_2/\text{CO} = 3$, que dificulta sua aplicação direta em processos de Fischer - Tropsch, que

utilizam H₂ e CO como matéria-prima em razões H₂/Co entre 1 e 2. Além disso, as condições reacionais necessárias no processo levam à desativação do catalisador por deposição de carbono ou sinterização de partículas na superfície. Outra desvantagem é a conversão mais baixa de metano devido a uma temperatura máxima de operação inferior a 900°C.

A conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos se baseia no processo Fischer-Tropsch (Nielsen, 2002). Atualmente, existem duas opções bem definidas: o processo FT a baixas temperaturas e a altas temperaturas. O primeiro é empregado na produção de ceras que, após a etapa de hidroprocessamento, são convertidas em nafta ou óleo diesel. O segundo processo é utilizado na produção de gasolina e de alfa-olefinas (Dry, 2002). A conversão catalítica do gás de síntese a hidrocarbonetos pode ser representada pela equação:



Com base nesta fundamentação teórica, o objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos na reforma do metano com CO₂ para produção de gás de síntese (CO + H₂). Para tanto, os objetivos específicos foram:

- Sintetizar catalisadores utilizando a MCM-41 como suporte catalítico, e o Ni como componente ativo variando-se seu teor (5%, 10%, 15%, 20%), visando avaliar a influência do teor de níquel e do uso da MCM-41 como suporte na reforma do metano com CO₂.

- Desenvolver catalisadores mono e bi-metálicos a base de Ni e Ru suportados em MCM-41 aplicados na reforma do metano com CO₂, visando ilustrar o efeito do Ru sobre o desempenho catalítico destes sistemas.

Capítulo 2
Revisão da literatura

2.1. Reforma do metano com CO₂

A reforma do metano com CO₂ ou reforma a seco, é uma rota promissora para produção de gás de síntese que tem atraído interesses na área industrial e acadêmica (Ruckenstein e Wang, 2000; Wang e Lu, 1998^a). Este processo emprega matérias-primas abundantes, contendo carbono, como CH₄ e CO₂, na reação $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$ ($\Delta H^\circ = 247 \text{ kJ/mol}$), sendo interessante devido à produção de uma mistura com baixa razão H₂/CO (= 1) que é adequada para a síntese de Fischer-Tropsch para a produção de hidrocarbonetos líquidos e derivados oxigenados (Hou *et al.*, 2003; Cheng *et al.*, 2001, Gronchi *et al.*, 1997; Jing *et al.*, 2004). Além disso, é uma reação que consome CH₄ e CO₂ grandes responsáveis pelo efeito estufa.

Diferentes métodos de preparação de catalisadores influenciam a atividade catalítica para uma dada reação. Há poucos relatos comparando as atividades dos catalisadores preparados por diferentes métodos para esta reação (Wang e Lu, 1996; Cheng *et al.*, 1996). Observa-se na literatura que o método de impregnação por via úmida é usualmente utilizado para preparar catalisadores metálicos suportados que são os sistemas utilizados nesta reação.

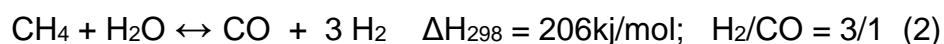
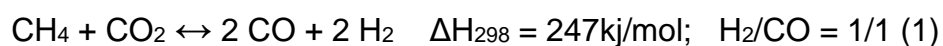
Pesquisas indicam que catalisadores de metais nobres suportados (Ru, Rh, Ir, Pt e Pd) apresentam elevada atividade e baixa sensibilidade à deposição de carbono na reação do CH₄ com CO₂ (Nielsen e Hansen, 1993; Wang e Lu, 1996; Bitter *et al.*, 1998; Józwiak *et al.*, 2005; Tsang *et al.*, 1995; Chen *et al.*, 1997; Mark e Maier, 1996; Yang e Papp, 2006; Chen *et al.*, 1997). Isto se deve à ação hidrogenante destes metais.

A utilização de catalisadores de níquel suportados apresenta-se como uma boa alternativa para esta reação, pois apresentam alta atividade e baixo custo em relação aos metais nobres. Entretanto o acúmulo de carbono sobre a superfície de catalisadores de níquel e a sinterização das partículas de níquel são as dificuldades intrínsecas a estes sistemas (Seok *et al.*, 2002; Juan *et al.*, 2004; Zhang e Verykios, 1996).

A adição de dopantes alcalinos ou alcalinos terrosos ao níquel, de promotores a base de metais nobres ou lantanídeos, o uso de suportes com características básicas ou o desenvolvimento de catalisadores de níquel altamente disperso tem sido considerado como os melhores métodos para minimizar a deposição de carbono sobre catalisadores a base de níquel (Quincoces *et al.*, 2001; Nielsen e Hansen, 1993, Tomishige *et al.*, 1998; Chang *et al.*, 1996; Trimm, 1999; Cheng *et al.*, 2001).

2.2.1. Considerações termodinâmicas

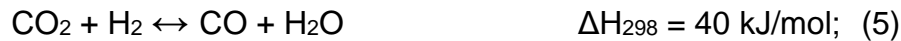
A reforma do metano com CO₂ (1) é uma reação altamente endotérmica, que tem características de equilíbrio e termodinâmica semelhantes à reação do metano com H₂O_(g) (2), mas que produz o gás de síntese (H₂/CO) numa razão menor ou igual a 1.



Assim como na reação de reforma a vapor, a reforma a seco (CH₄/CO₂) é conduzida sob condições onde a formação de carbono através das reações (3) e/ou (4) é possível, conforme a termodinâmica.



Outras reações que poderiam também ocorrer são:



A reação de reforma (1) consiste das reações (3) e da reação reversa (4). A princípio, o carbono formado através da reação (3) deveria ser rapidamente consumido na reação reversa (4) e, em menor extensão, pela reação de gaseificação vapor/carbono (6). A reação (6) é de extrema importância na reforma do metano com CO_2 , pois o vapor é quase sempre formado via reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS) reação (5). Se a reação (3) é mais rápida que as taxas de remoção de carbono, ocorrerá formação de depósitos de carbono levando à desativação do catalisador. Ao contrário da reação (3), a reação (4) e a reação reversa (6), são favorecidas a baixas temperaturas, e são também fontes potenciais em carbono. Observa-se também que a reação (5), que consome hidrogênio, representa uma desvantagem no processo, porém se ambas reações (5) e (6) ocorrem simultaneamente a estequiometria geral da reação de reforma à seco é mantida (Haghighi *et al.*, 2007).

Obviamente, o papel do catalisador ideal seria o de não apenas acelerar a reação global, mas também de ajustar as etapas elementares, a fim de se evitar a deposição de carbono e a formação de água.

A figura 1 mostra a composição de equilíbrio calculada para a reação de reforma do metano com CO_2 na faixa de temperatura de 400-1000°C usando uma taxa de alimentação de 1/1, e pressões entre 1 e 10 atm. Estes cálculos são baseados assumindo-se que a mistura de reagentes está em equilíbrio, conforme as reações (3)-(5). Pode ser visto que água sempre é formada, e à 1atm ela efetivamente desaparece acima de 900°C. A formação de água deve-se a baixa concentração de hidrogênio quando comparada ao CO devido à reação RWGS, a principal rota para formação de água. Comparada a 1 atm, a presença de água em 10 atm é muito mais pronunciada, se estendendo além de 900°C. Em 900°C a conversão do CH_4 é de 97 e 90% em 1 e 10 atm, respectivamente.

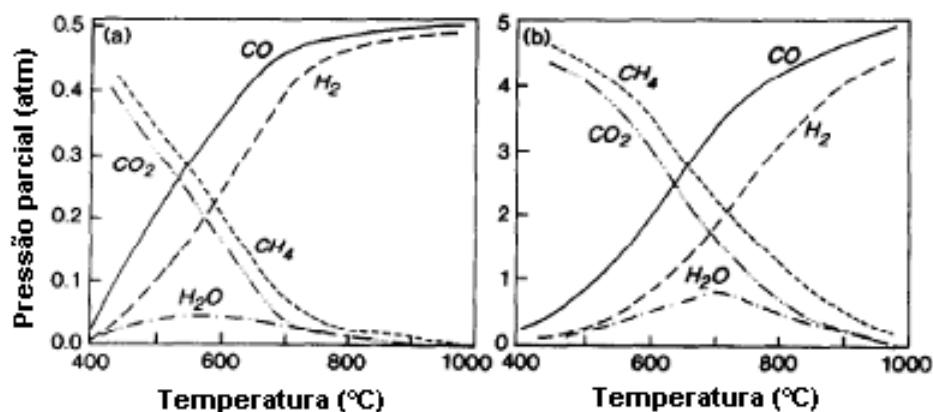


Figura 1: Composição de equilíbrio calculada para o sistema CO_2 - CH_4 (1:1), a 1atm e 10 atm. (Edwards e Maitra, 1995).

A figura 2 mostra regiões de deposição de carbono considerando o equilíbrio termodinâmico envolvido na reação de Boudouard, eq. (4), sob diferentes pressões de 1 e 10 atm. Como pode ser visto, a deposição de carbono é favorecida pela termodinâmica, para razão $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$, a temperaturas até 1000°C a 1 atm e até 1100°C a 10 atm.

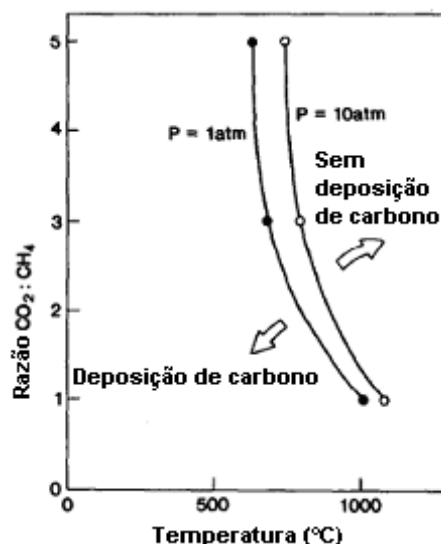


Figura 2: Regiões de deposição de carbono em função da temperatura e da pressão calculada para o sistema CO₂-CH₄ (Edwards e Maitra, 1995).

2.2.2. Atividade metálica

A reforma do metano com CO₂ já tinha sido proposta por Fischer e Tropsch como um substituto para o processo de reforma a vapor e a maioria dos metais do grupo VIII são os melhores catalisadores para este tipo de reação. (Edwards e Maitra, 1995; Wang e Lu, 1996). Poucos outros metais foram relatados efetivos para esta reação.

Nielsen e Hansen (1993) estudaram o desempenho catalítico nas reações de reforma do metano com CO₂ e na reforma a vapor do metano sobre vários metais de transição suportados em magnésia alumina estabilizada, o Ru foi o metal mais ativo em ambas reações (tabela 1), sendo que o Rh e o Ru mostraram alta seletividade e baixa formação de depósitos de carbono, isso é atribuído a alta atividade catalítica combinada com baixas taxas de formação de carbono. Daí o Ru poderia ser considerado como um candidato à reforma do metano com CO₂, sendo mais vantajoso do ponto de vista econômico em relação ao Rh que possui um custo mais elevado.

Tabela 1: Dados de desempenho catalítico para as reações de reforma do metano à seco e reforma à vapor, adaptado de Nielsen e Hansen (1993).

Catalisador	Área Superficial Metálica (m ² /g)	Frequência turnover (s ⁻¹)	
		CO ₂ /CH ₄	H ₂ O/CH ₄
Ru	3,0	2,9	8,9
Rh	2,2	1,9	8,1
Ni	1,1	1,9	2,6
Ir	1,3	0,44	4,5
Pt	1,0	0,36	2,0
Pd	1,4	0,18	1,6

A tabela 2 apresenta com o desempenho de vários catalisadores, destacando a ação de elementos que são ativos na reforma do metano com CO₂. A tabela 2 mostra que os elementos do grupo VIII suportados em suas formas reduzidas, especialmente, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir e Pt, constituem componentes catalíticos efetivos para esta reação, com exceção do Ósmio.

Tabela 2. Alguns catalisadores usados na reforma a seco, adaptado de Wang e Lu (1996).

Catalisador	CO ₂ /CH ₄	Conversão (%)	Temperatura (K)
Ni/NaY	1:1	84,0	873
Ni/Al ₂ O ₃	1:1	36,3	873
Ni/SiO ₂	1:1	14,9	873
Pd/NaY	1:1	29,2	873
KNiCa/Al ₂ O ₃	1:1	17	923
KNiCa/SiO ₂	1:1	21	923
KNiCa/ZSI	1:1	78	923
Rh/TiO ₂	1:1	88,2	893
Rh/ SiO ₂	1:1	5,1	893
Rh/ Al ₂ O ₃	1:1	85,1	893
Ni/Al ₂ O ₃	1:1	80-90	1050
Pd/Al ₂ O ₃	1:1	70-75	1050
Ru/Al ₂ O ₃	1:1	60-70	1050
Rh/Al ₂ O ₃	1:1	85-90	1050
Ir/Al ₂ O ₃	1:1	85-90	1050
Co,MgO/C	1:1	65-75	923
Ni/CaO-MgO	1:1	80	1123
Rh/Al ₂ O ₃	1:1	85	1073
Ru/Al ₂ O ₃	1:1	83	1073
Ru/Eu ₂ O ₃	1:1	75	923
Ir/Eu ₂ O ₃	1:1	88	1000
Ru/MgO	1:1	90	963
Rh/MgO	1:1	88	963
Pt/MgO	1:1	85	963
Pd/MgO	1:1	84	963
Ni/MgO-Al ₂ O ₃	2,38:1	86	1211
Ni/CaO-Al ₂ O ₃	2,01:1	88	1211

2.2.3. Efeito do suporte na atividade catalítica

A natureza do suporte afeta a atividade catalítica devido à variação da área superficial ativa e de propriedades ácido-base. Alumina, magnésia e europia tem sido empregados com sucesso como suporte para os elementos do grupo VIII. Para catalisadores a base de níquel, outros suportes tais como SiO_2 , TiO_2 ou misturas de óxidos, como sílica-alumina, magnésia-alumina, óxido de cálcio-alumina, têm sido utilizados com bons resultados (Tang *et al.*, 1995).

Qin e colaboradores (1996) realizaram experimentos de desativação sobre catalisadores a base de níquel suportados em MgO , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 conduzidos à 700°C sob período de 24h (figura 3), a sequência da taxa de desativação catalítica observada para os quatro catalisadores foi $\text{Ni/MgO(c)} < \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni}/\text{SiO}_2(\text{g}) < \text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo que os catalisadores suportados em MgO(c) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraram alta conversão e boa estabilidade durante as 24h de teste catalítico. Os resultados indicaram que tanto a técnica de preparação quanto a fase do suporte influenciaram na atividade catalítica para reforma do metano com CO_2 .

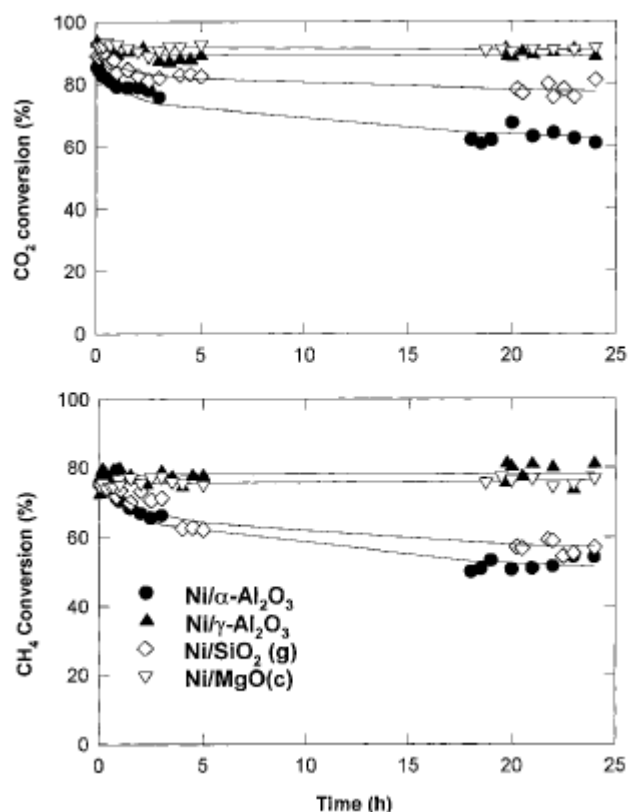


Figura 3: Testes de desativação catalítica **na reforma do CH₄ com CO₂** num reator de leito-fixado a 700°C. Condições de reação: CH₄: CO₂=1:1, P= 1atm, fluxo = 60 mL/min. (Wang e Lu, 1998^b)

Xu, *et al.*, (2001) testaram uma série de catalisadores a base de níquel suportados em MgO, TiO₂, SiO₂, α -Al₂O₃ e o Ni/ γ -Al₂O₃ com diferentes óxidos metálicos como promotores (tabela 3), os resultados indicaram que com exceção do Ni/TiO₂, todos os catalisadores suportados mostraram alta atividade. Sendo que o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ exibiu uma excelente desempenho catalítico na faixa de temperatura de 873K – 1173K com um aumento substancial na conversão dos reagentes, quando óxido de lantânio ou óxido de magnésio foram adicionados.

Tabela 3: Conversão do metano e dióxido de carbono a 873 e 1173K sobre catalisadores suportados à base de Ni (0,1 MPa, CO₂/CH₄ = 2, GHSV = 4400 h⁻¹), adaptado de Xu *et al.*, (2001).

Catalisador(wt.%)	Temperatura (K)	(%) Conversão	
		CH ₄	CO ₂
11,8%Ni/γ-Al ₂ O ₃	873	58,6	42,6
	1173	100	71,1
11,8%Ni/α-Al ₂ O ₃	873	57,6	42,5
	1173	100	71
11,8%Ni/MgO	873	58,6	42,2
	1173	100	71
11,8%Ni/SiO ₂	873	57,6	40,7
	1173	100	71,4
11,8%Ni/TiO ₂	873	5,6	4,9
	1173	19,2	19,5
11,4%Ni-2,9%/K ₂ O/Al ₂ O ₃	873	56,6	41,3
	1173	100	70,1
11,4%Ni-2,8%/Li ₂ O/Al ₂ O ₃	873	59	43,4
	1173	100	70,5
11,4%Ni-2,9%/MgO/Al ₂ O ₃	873	59	42,9
	1173	100	70,5
11,5%Ni-2,3%/LaO ₃ /Al ₂ O ₃	873	60,5	44,3
	1173	100	71,7
11,4%Ni/Al ₂ O ₃ -2,3%/La ₂ O ₃	873	61,9	46,8
	1173	100	73,7
11,8%Ni/Al ₂ O ₃ -3,0%/MgO	873	61,3	43,1
	1173	100	72

2.2.4. Sistemas bimetálicos à base de Ni-Ru

É bem estabelecido na literatura que catalisadores bimetálicos podem algumas vezes exibir maior atividade, seletividade e resistência à desativação que as correspondentes amostras monometálicas (Crisafulli *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2007; Jozwiak *et al.*, 2005). Crisafulli e colaboradores (1999) estudaram o efeito da adição de Ru ou Pd sobre catalisadores de níquel suportados em SiO₂. Resultados de atividade catalítica para os catalisadores mono - e bimetálicos estão resumidos na tabela 4. Para as amostras monometálicas a ordem de estabilidade observada foi Ru > Ni > Pd que estão em concordância

com a literatura. A adição de Ru ou Pd ao sistema Ni/SiO₂ influenciou bastante o desempenho catalítico para reforma do metano com CO₂, principalmente os catalisadores bimetálicos a base de Ni-Ru que demonstraram melhores resultados em termo de atividade e estabilidade. O alto desempenho catalítico do sistema Ni-Ru/SiO₂ pode ser atribuída à formação de clusters bimetálicos com a superfície coberta principalmente por níquel, levando ao aumento da dispersão metálica do Ni e favorecendo a formação de espécies de carbono intermediárias que são mais reativas, limitando com isso a desativação catalítica.

Tabela 4: Composição química e atividade catalítica dos catalisadores mono - e bimetálicos suportados em sílica, adaptado de Crisafulli *et.al.*, (1999).

Código	Ni (wt%)	Ru ou Pd (%wt)	H ₂ (mL _(STP) g _{cat} ⁻¹)	Dispersão (%)	V ^a (mol _{CO2} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	Tx média de desativação (%h ⁻¹)
2Ni	2,05	-	0,54	14	0,267	2,8
0,6Ru(n)	-	0,60	0,48	70	0,185	0,4
0,6Pd(n)	-	0,58	0,09	14	0,029	18,2
0,6Ru(cl)	-	0,62	0,17	25	0,216	1,8
0,6Pd(cl)	-	0,57	0,10	15	0,096	18,4
2Ni0,6Ru(n)	1,94	0,63	1,90	-	1,870	0,4
2Ni0,6Pd(n)	1,96	0,60	0,80	-	0,330	7,4
2Ni0,6Ru(cl)	2,02	0,55	0,16	-	0,195	2,7
2Ni0,6Pd(cl)	1,97	0,59	0,30	-	0,199	5,4

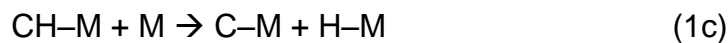
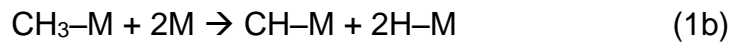
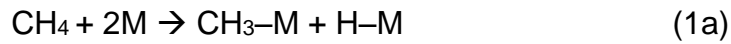
^a medida a 873 K.

2.2.5. Mecanismo da reforma do metano com CO₂;

A reação de reforma do metano com CO₂ envolve as seguintes etapas:

(i) Desidrogenação do metano formando hidrogênio e espécies de carbono na superfície catalítica; (ii) Adsorção dissociativa do CO₂ e H₂; e (iii) Redução do CO₂ a CO (Verykios, 2003; Cui *et al.*, 2007).

A adsorção dissociativa do metano sobre a superfície metálica envolve uma desidrogenação seqüencial do CH₄, gerando espécies CH_x e ao final da cadeia (Ashok *et al.*, 2007), carbono (1a -1c);



Quando quantidade suficiente de carbono é formada sobre a superfície catalítica ocorre bloqueio dos sítios ativos, impedindo a dissociação do CH_4 (figura 4). Geralmente, os depósitos formados compreendem diferentes formas de carbono que são diferentes em termos de reatividade (Froment, 2000); carbono atômico adsorvido que é altamente reativo, carbono amorfo, carbeto de níquel e carbono grafítico. O mecanismo de formação de espécies de carbono catalítico em catalisadores à base de níquel é representado na figura 4, conforme as seguintes etapas:

- Adsorção e dissociação do CH_4 na superfície metálica, formando-se átomos de carbono adsorvidos após a desidrogenação do metano;
- Os átomos de carbono formados podem dissolver-se e difundir-se através do metal, precipitando em regiões de crescimento preferencial (interfaces metal/suporte ou nas fronteiras de grão). Assim, cristalitos metálicos a base de Ni deixam a superfície e são transportados com os filamentos em crescimento, enquanto a superfície ativa continua disponível para a reação já que o carbono não é acumulado sobre ela.
- É possível também a formação do carbono “encapsulante” originado devido a nucleação à superfície, levando a formação de filmes de carbono que desativam o catalisador.

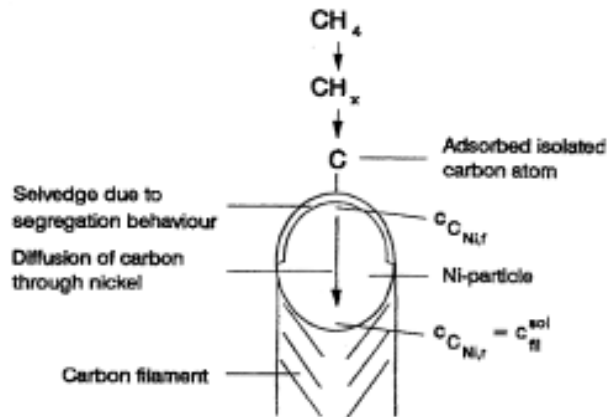
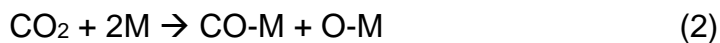


Figura 4: Etapas elementares do craqueamento do metano sobre um catalisador de Ni suportado em alumina (Froment, 2000).

A reatividade dos depósitos de carbono ou sua transformação é sensível ao tipo de superfície catalítica envolvida, a temperatura de sua formação e a duração do tratamento térmico. A adsorção dissociativa de CO_2 também se torna limitada com o decorrer da reação devido ao acúmulo de carbono altamente desidrogenado sobre a superfície metálica. A alta concentração de resíduos constituídos de carbono bloqueia sítios referentes à ativação de CO_2 levando a contínua perda de atividade devido à deposição de coque (Wang *et al.*, 2004; Guo *et al.*, 2007).



As principais estratégias utilizadas para diminuição da deposição de coque catalítico seriam: diminuir a acidez dos suportes ou utilizar promotores de gaseificação (MgO ou K_2O); controlar o tamanho do “ensemble” (número de centros ativos contíguos) permitindo a reação desejada e impedindo as

reações paralelas de formação de carbono; promover a atividade hydrogenante do metal por introdução de um segundo componente (catalisadores bimetálicos). A regeneração dos catalisadores coqueificados é feita gaseificando-se o coque com ar ou vapor d'água (Figueiredo, 1987; Trimm, 1999).

A figura 5 ilustra as principais etapas envolvidas na reforma do metano com CO_2 . São descritas a adsorção e a dessorção de reagentes e produtos sobre a superfície catalítica.

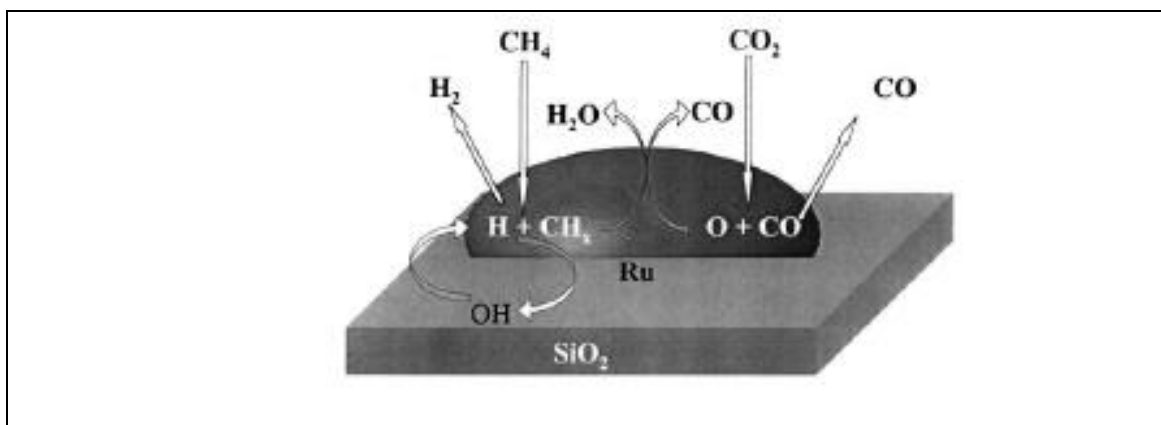
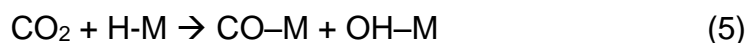


Figura 5: Esquema da reação de reforma do metano com dióxido de carbono sobre catalisadores Ru/SiO₂. (Aparicio *et. al.*, 2000).

Quando ambos CO_2 e CH_4 estão presentes na reação, suas respectivas decomposições são favorecidas através das reações (4) – (6). Assim, enquanto a dissociação do CH_4 é favorecida pelo oxigênio adsorvido, a dissociação do CO_2 é promovida por hidrogênio adsorvido e possivelmente por outras espécies CH_x .



A equação (9) mostra a formação de H₂O indesejada que então compete com CO₂ através das reações a seguir com carbono formado pela dissociação do CH₄:



2.3. Sistemas Catalíticos

2.3.1. Peneiras moleculares do tipo MCM-41

A descoberta de materiais mesoporosos da família M41S em 1992 abriu uma nova área na aplicação desses materiais como suporte para vários metais. Entre os diferentes membros da família M41S, a MCM-41 tem sido muito utilizada em pesquisas recentes. A MCM-41 exibe elevada área superficial, possui um arranjo hexagonal de poros bem definido, com alta estabilidade térmica e química. (Amama *et al.*, 2005; Blin *et al.*, 2001; Kumar *et al.*, 2004; Li e Zheng, 2003; Araujo *et al.*, 2000).

A sua estrutura é constituída de mesoporos uniformes arranjados hexagonalmente no espaço semelhante a uma colméia, separada por paredes

porosas de sílica amorfa. A figura 6 mostra que a MCM-41 tem uma larga fração de espaços vazios, devido à presença dos mesoporos, e por consequência possui uma baixa densidade, com área superficial elevada de aproximadamente $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

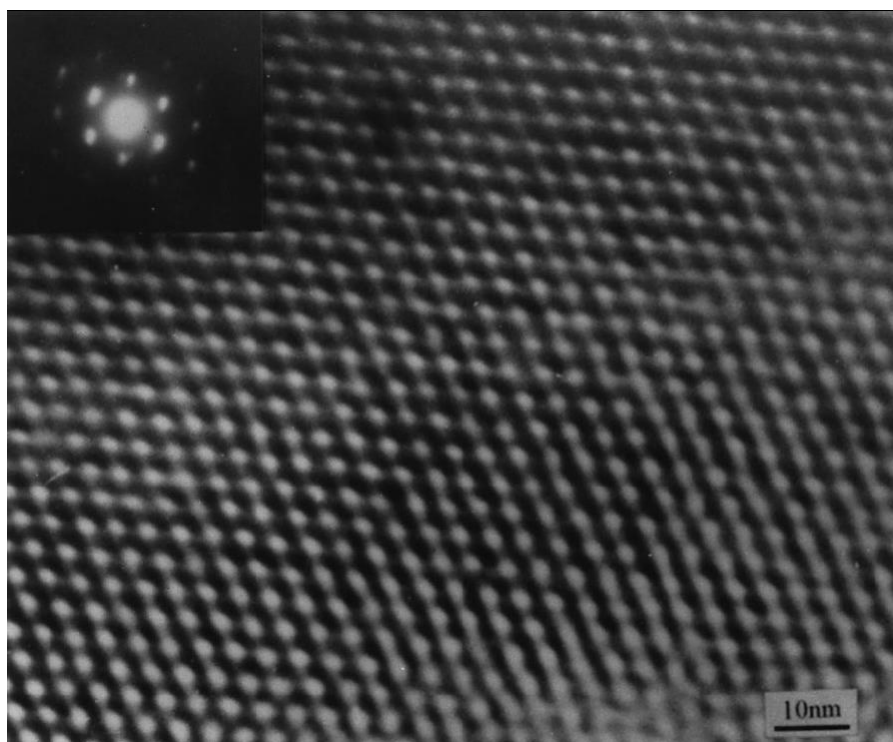


Figura 6: Micrografia de transmissão eletrônica (TEM) da MCM-41, (Lin *et al*, 1999).

Essas características tornam esses materiais especiais na utilização como suportes para catálise heterogênea. Suas propriedades peculiares são decorrentes do processo de síntese, onde espécies de sílica carregadas negativamente interagem com os cátions dos surfactantes sobre condições hidrotérmicas formando o composto mesoestrutural altamente organizado, que depois da remoção do surfactante via calcinação ou extração resulta em materiais mesoporosos bem ordenados (figura 7).

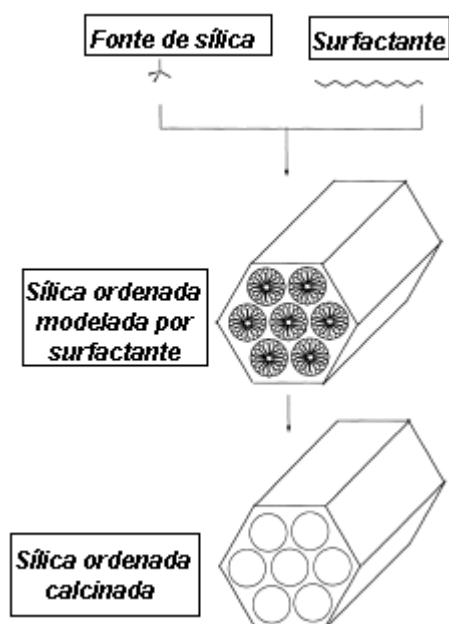


Figura 7: Esquema resumido da síntese dos materiais MCM-41(Araújo e Jaroniec, 2000).

A MCM-41 pode ser sintetizada através de uma ampla variedade de procedimentos de preparação. Esses procedimentos, contudo, têm em comum a presença de uma fonte de sílica, e um agente conhecido como direcionador de estrutura que é geralmente uma molécula relativamente simples ou íon, sobre o qual uma estrutura é construída. Os direcionadores de estrutura mais utilizados são constituídos de íons de amônio quaternário, com pequenas cadeias alquílicas, que são utilizadas na síntese de um grande número de zeólitas.

Na síntese da MCM-41 íons similares de amônio quaternário são freqüentemente utilizados, com uma importante modificação, ao menos uma das pequenas cadeias alquílicas é substituída, por uma cadeia mais longa, geralmente um grupo cetil. Esta ligeira modificação tem um enorme impacto sobre o comportamento do direcionador de estrutura em soluções aquosas. Devido à longa cadeia alquílica hidrofóbica os surfactantes se agregam o mais

próximo possível, para poder minimizar as interações energeticamente desfavoráveis das cadeias alquílicas apolares com as moléculas do solvente (água) polar.

Os agregados resultantes de moléculas surfactantes são denominados micelas. Essas micelas são constituídas de um núcleo hidrofóbico, contendo cadeias alquílicas longas, e uma superfície hidrofílica.

Geralmente a geometria energeticamente mais favorável para as micelas é a forma esférica, pois nessa geometria a energia superficial é minimizada mais eficientemente. Essas estruturas, contudo, podem ser elipsóides, cilíndricas, ou em camadas. O formato e o tamanho das mesmas é função da geometria molecular dos surfactantes bem como das condições da solução, tais como: concentração, temperatura, pH e força iônica.

O primeiro mecanismo proposto para explicar a formação das estruturas da família M41S foi a formação da mesoestrutura via direcionador cristal líquido (figura 8). Nesse mecanismo a fase de cristal-líquido estaria intacta e ordenada antes da adição do silicato. Primeiro ocorreria a formação das micelas, seguida da agregação das mesmas para formar bastões cilíndricos. Após a formação dos bastões, o silicato inorgânico presente em solução poderia então se arranjar em torno dessas moléculas de surfactantes e produzir a estrutura inorgânica que refletiria então o arranjo micelar hexagonal (caminho 1, figura 8). Esse mecanismo de direcionamento de cristal líquido falhava ao explicar, o porquê das peneiras moleculares MCM-41 serem obtidas em concentrações muito reduzidas de surfactantes, e em condições muito alcalinas, já que tipicamente os silicatos e aluminossilicatos não polimerizam nessas condições.

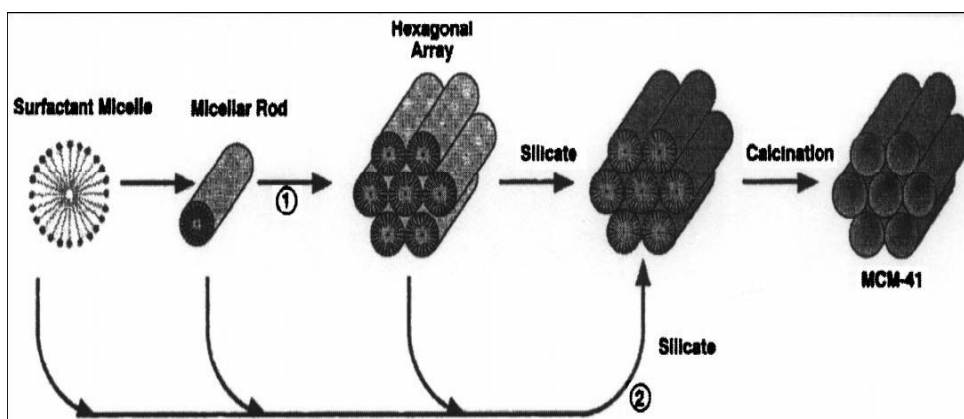


Figura 8. Mecanismo proposto para formação da MCM-41: (1) fase cristal – líquido; e (2) Ânion silicato – inicializado. (Santos, 2004; Ciesla e Schüth, 1999)

O mecanismo cooperativo (caminho 2, figura 8 e 9) não é influenciado pelo arranjo das micelas orgânicas, sendo que a formação da mesoestrutura ocorre via auto-agrupamento surfactantes-íons silicatos. Esse mecanismo é composto basicamente de três etapas: primeiramente ocorrem interações eletrostáticas, com a formação de pares iônicos entre espécies inorgânicas polidentadas e policarregadas, e o surfactante (A), seguida da polimerização preferencial na interface surfactante-silicato (B), e a combinação de densidade de carga na interface, levando a formação de uma estrutura rígida (C).

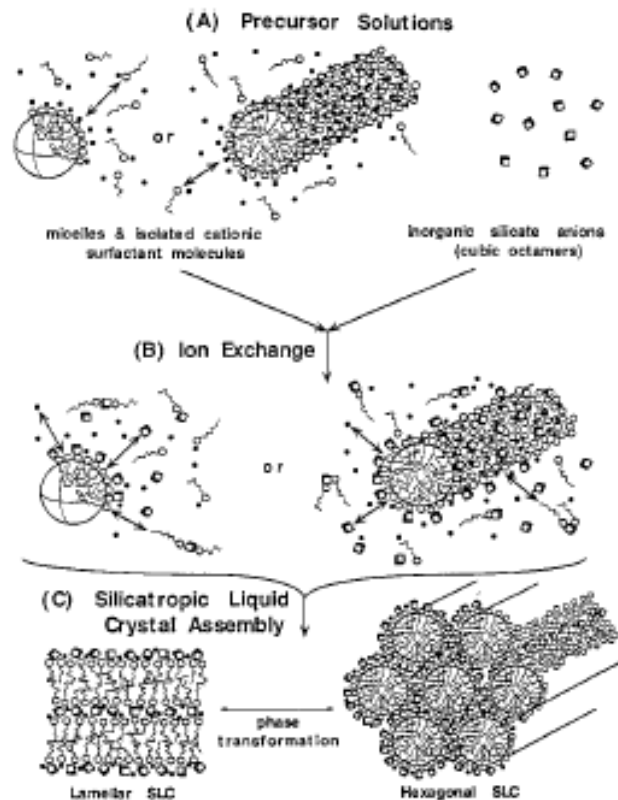


Figura 9. Mecanismo de síntese proposto. (Sayari, 1996)

Algumas modificações no procedimento de síntese são possíveis. A incorporação de hetero-elementos dentro das paredes porosas da MCM-41 seria uma das possibilidades, geralmente os elementos incorporados mais utilizados são o alumínio e o titânio. A presença de alumínio dentro das paredes porosas da MCM-41 gera um excesso de carga negativa na rede (como em zeólitas e alumino-silicatos amorfos) que deve ser balanceada por contra-íons positivos. Quando essa carga é compensada por prótons surge uma acidez de Bronsted. A incorporação de titânio dentro das paredes porosas resulta em materiais que dispõem de propriedades oxidantes interessantes. Uma segunda adaptação que poderia ser feita seria a alteração do tamanho de poro, de acordo com a estrutura do agente direcionador utilizado. Um tamanho de poro maior poderia ser obtido adicionando-se moléculas orgânicas apolares

as quais se posicionam no centro do núcleo hidrofóbico da micela aumentando seu diâmetro (por exemplo, na MCM-41 a adição de metisileno à solução de CTABr expande o tamanho de poros até 12 nm), sendo que o uso de sistemas de copolímeros tem permitido a obtenção de mesoestruturas com poros de até 30 nm.

Geralmente utiliza-se o brometo (ou cloreto) de cetil trimetil amônio (CTMABr) como direcionador de estrutura na síntese da MCM-41, que consiste de uma cadeia alquílica contendo 16 grupos – CH₂ – . Este direcionador produz MCM-41 com uma distribuição de tamanhos de poros uniformes de aproximadamente 2,7 nm. O tamanho de poros pode ser influenciado pelo uso de direcionadores com cadeias alquílica maiores ou menores.

Devido ao emprego promissor desses materiais como suporte para diversos catalisadores muitos estudos tem sido feitos com o intuito de investigar a natureza, procedimentos e mecanismo de síntese, inserção de heteroátomos, caracterização, assim como as propriedades catalíticas das peneiras moleculares MCM-41.

2.3.2. Sistemas a Base de Ni ou Ru suportados em MCM-41

Peneiras moleculares do tipo MCM-41 têm sido usadas como suporte para o níquel e rutênio, sendo que o material obtido tem sido utilizado em diversos processos tais como na hidrogenação de compostos aromáticos, na hidrodessulfurização de tiois e de sulfetos orgânicos, (Wojcieszak *et al.*, 2004; Wang e song, 2005; Szegedi *et al.*, 2007; Pârvulescu *et al.*, 2004). A deposição de partículas cataliticamente ativas e dispersas num suporte é um aspecto

muito importante no desenvolvimento de catalisadores. A utilização de materiais com mesoporos bem ordenados e com área específica elevada, pode garantir o sucesso do processo de impregnação das partículas de Ni e Ru.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1. Preparação dos Catalisadores

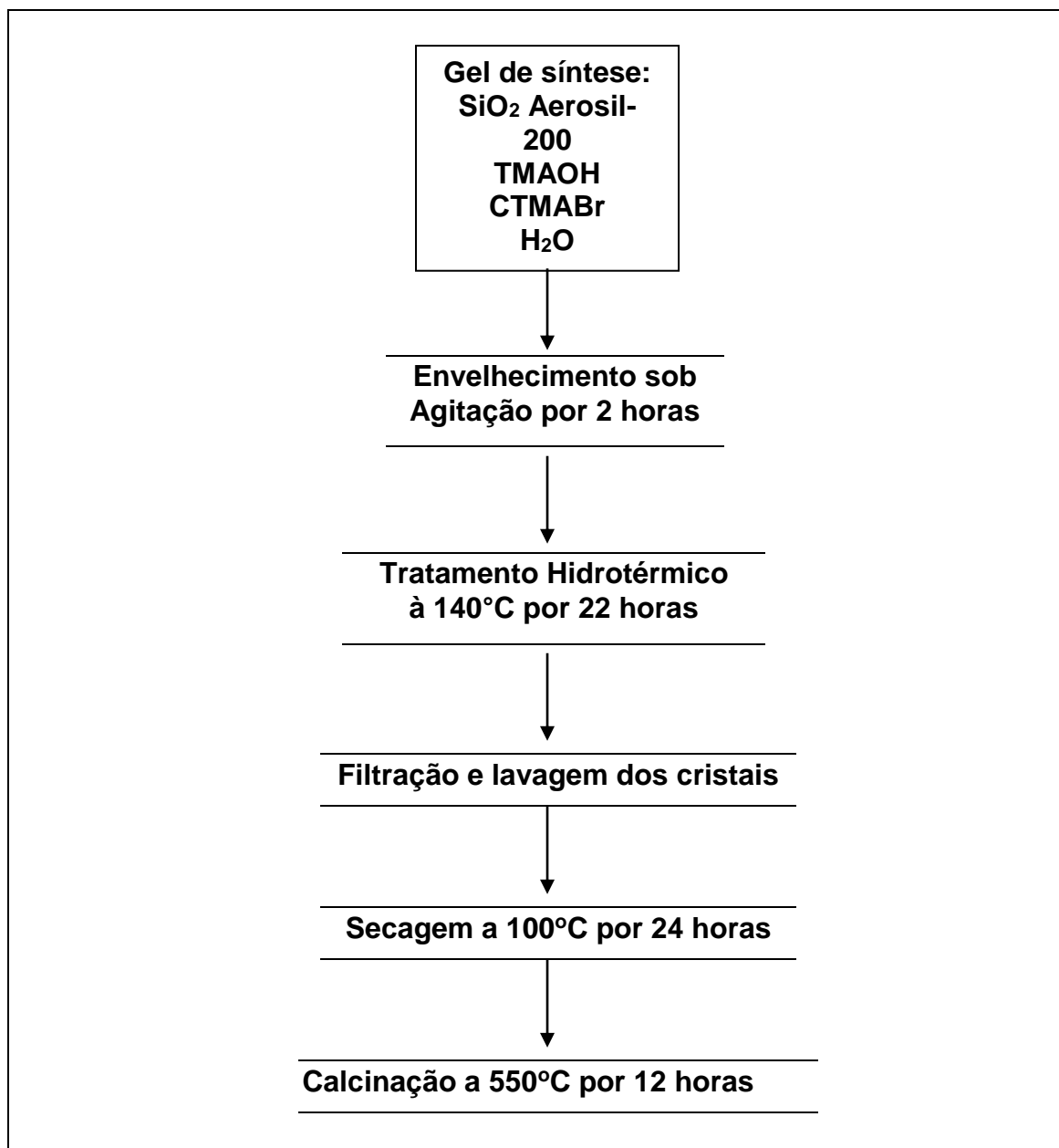
3.1.1. Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados para a síntese da MCM-41 foram a sílica amorfa (Aerosil-200, Degussa), brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, Aldrich), solução aquosa de hidróxido de tetrametilamônio a 25%(TMAOH, Merck), todos utilizados nas sínteses da MCM-41, não sofreram nenhum tratamento prévio. Os sais utilizados como precursores de níquel e rutênio foram o nitrato de níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e o cloreto de rutênio hidratado, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, fornecidos pela Merck.

3.1.2. Preparação dos Catalisadores

➤ Preparação do suporte MCM-41

O gel de síntese foi preparado com a seguinte composição molar: 1 mol de SiO_2 ; 0,175 mol de brometo de cetiltrimetilamônio, 0,263 mol de hidróxido de trimetilamônio; 27,4 mol de H_2O (água destilada). Após agitação por 2 horas à temperatura ambiente o gel foi submetido a tratamento hidrotérmico em autoclaves de aço inoxidável revestidas por Teflon a temperatura de 140°C por 22 horas. O produto obtido foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa a 95°C. A remoção do agente direcionador de estrutura foi feito por calcinação do material sob um fluxo de nitrogênio (6 h, 50mL/min) e depois ar sintético (6 h, 50mL/min) sob temperatura de 550°C.

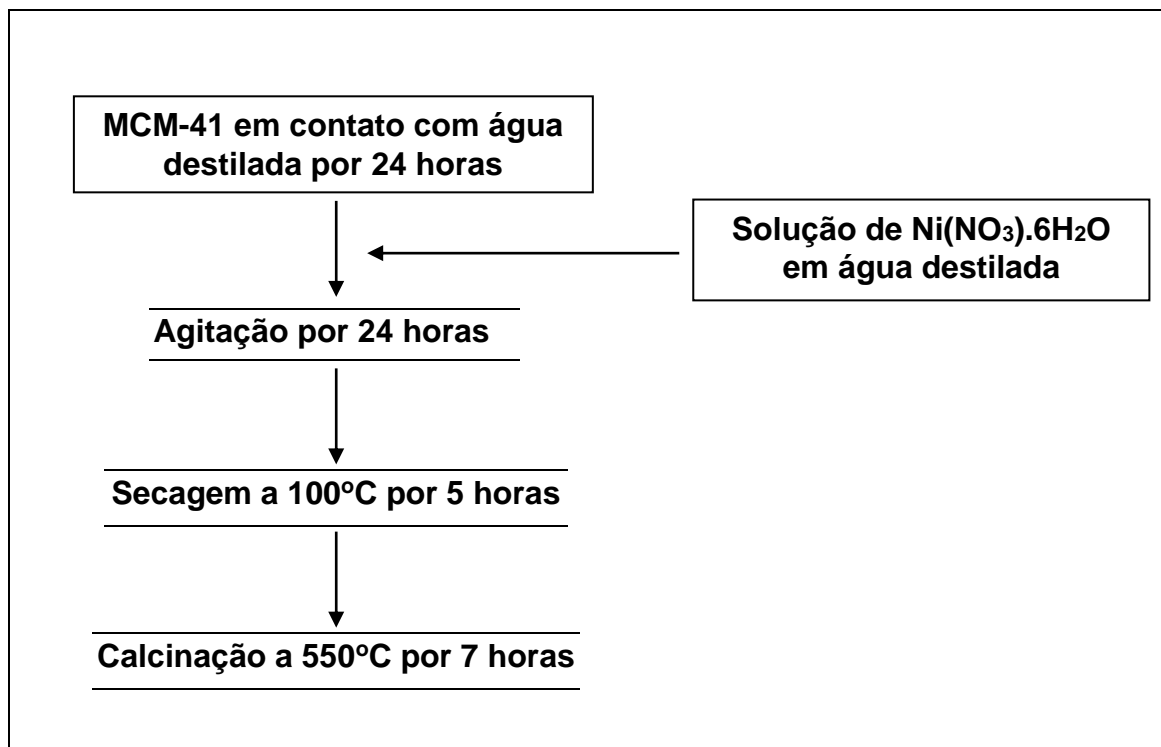


Esquema 1. Fluxograma de preparação do suporte MCM-41.

➤ **Preparação dos catalisadores Ni/MCM-41**

Os catalisadores do tipo Ni/MCM-41 foram preparados por impregnação da MCM-41 com soluções aquosas de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂.6H₂O(Merck) variando-se a concentração do níquel (5%, 10%, 15%, 20%). Após a impregnação as amostras foram secas em estufa e submetidas à

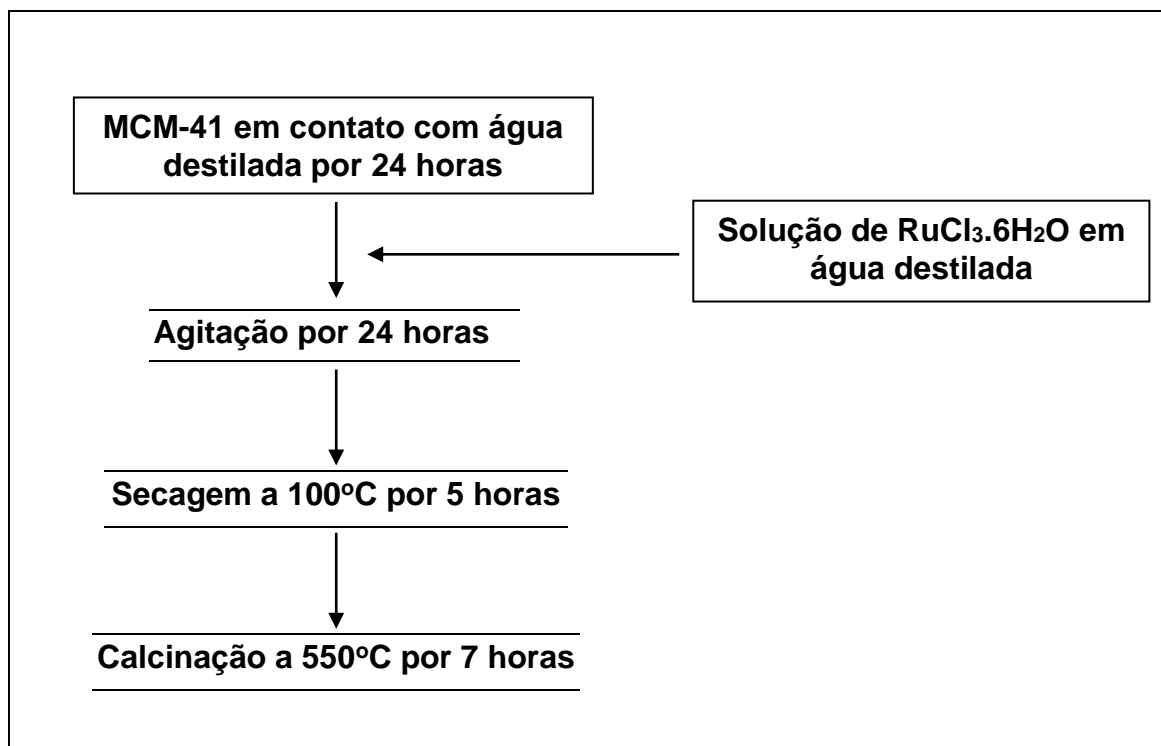
calcinação a 550°C sob fluxo de nitrogênio (50mL/min) por 1h e ar sintético (50mL/min) por 6h.



Esquema 2. Fluxograma de preparação da amostra Ni/MCM-41.

➤ **Preparação do catalisador Ru/MCM-41**

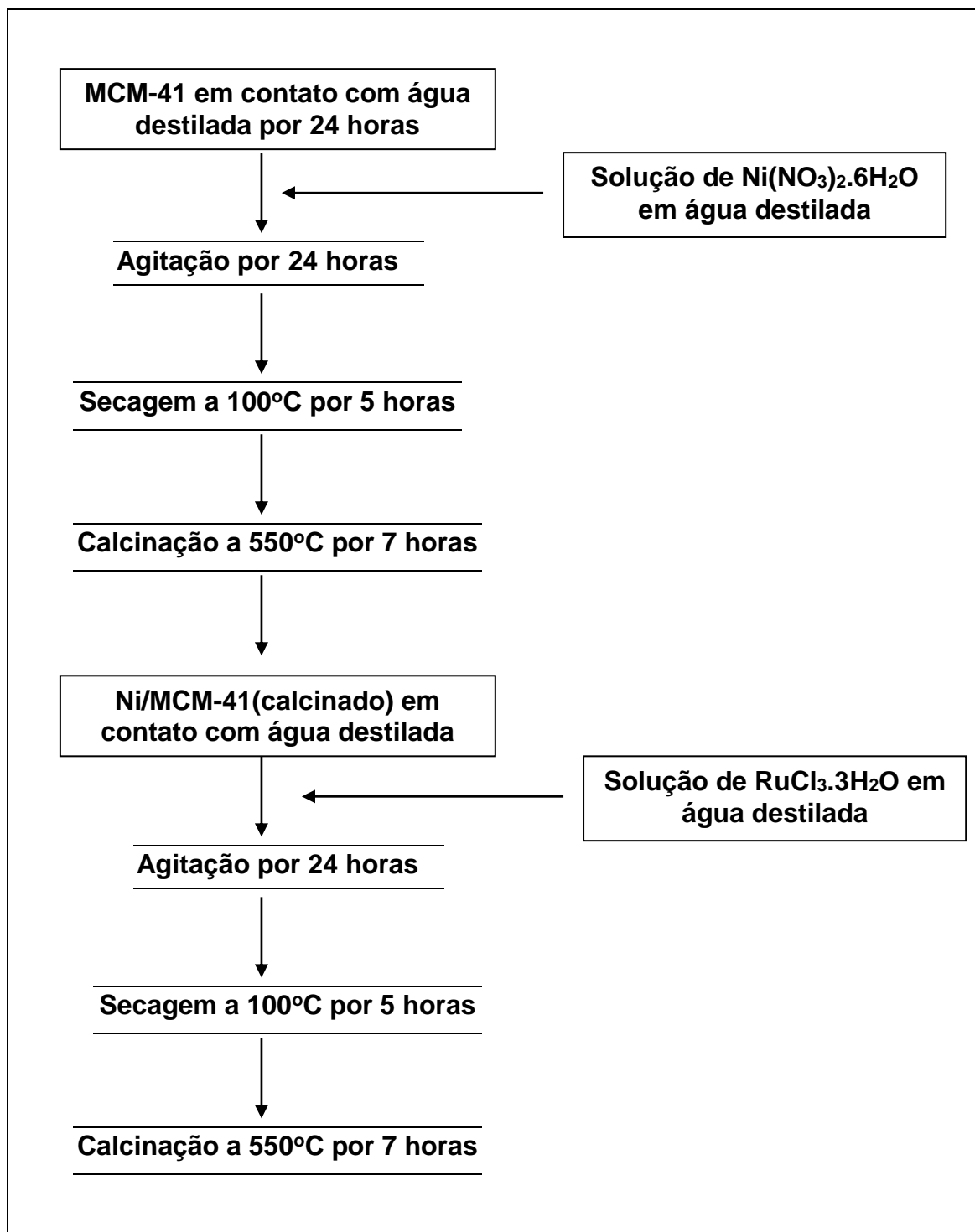
Os catalisadores desenvolvidos do tipo Ru/MCM-41 foram preparados por impregnação da MCM-41 com soluções aquosas de cloreto de rutênio trihidratado RuCl₃.3H₂O com teor de 1% em rutênio. Após a impregnação as amostras foram secas em estufa e submetidas à calcinação a 550°C sob fluxo de nitrogênio (50mL/min) por 1h e ar sintético (50mL/min) por 6h.



Esquema 3. Fluxograma de preparação da amostra Ru/MCM-41.

➤ **Preparação dos catalisadores Ni-Ru/MCM-41**

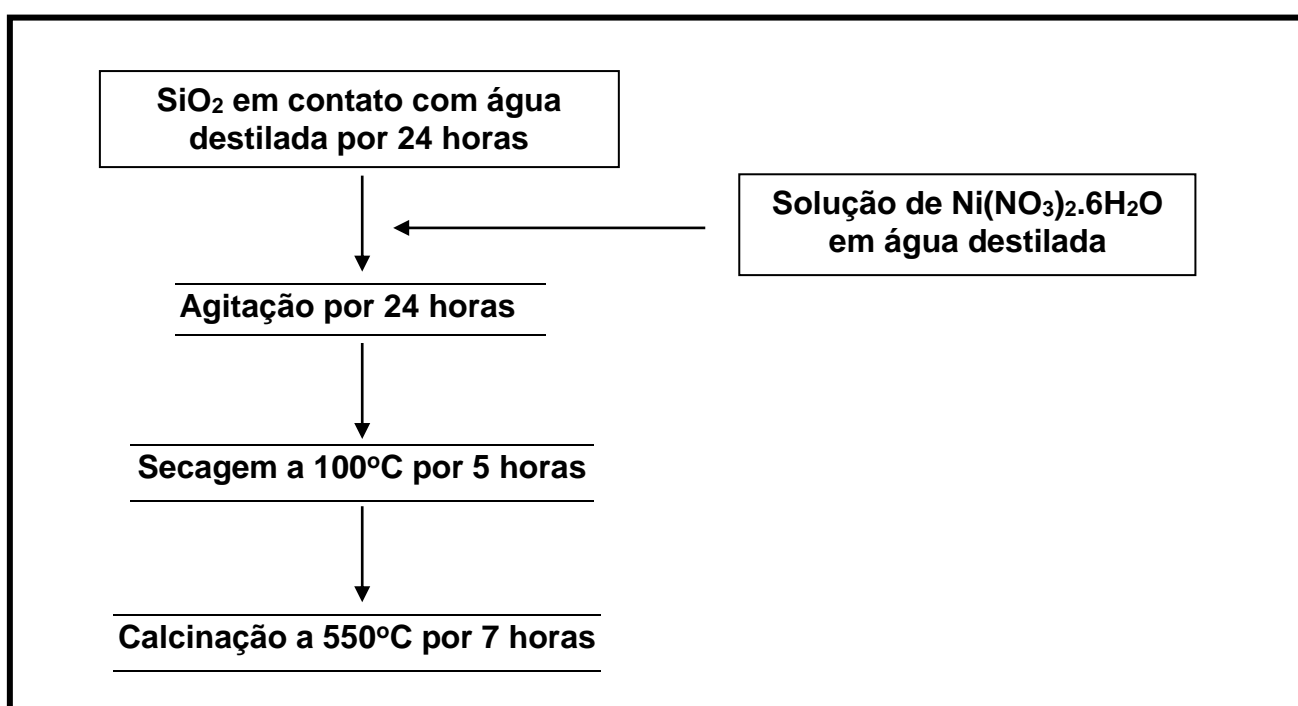
O catalisador bimetálico do tipo Ni-Ru/MCM-41 foi preparado por impregnação da MCM-41 com solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) com teor de 5% em níquel e de cloreto de rutênio trihidratado $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com teor de 1% em Rutênio. Após a impregnação as amostras foram secas em estufa e submetidas à calcinação a 550°C sob fluxo de nitrogênio (50mL/min) por 1h e ar sintético (50mL/min) por 6h.



Esquema 4. Fluxograma de preparação da amostra Ni-Ru/MCM-41.

➤ Preparação dos catalisadores Ni/SiO₂

Os catalisadores do tipo Ni/ SiO₂ foram preparados por impregnação da sílica com soluções aquosas de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂.6H₂O(Merck) variando-se a concentração do níquel (10%,20%). Após a impregnação as amostras foram secas em estufa e submetidas à calcinação a 550°C sob fluxo de nitrogênio (50mL/min) por 1h e ar sintético (50mL/min) por 6h.



Esquema 5. Fluxograma de preparação da amostra Ni/SiO₂.

3.2. Caracterização

3.2.1. Difração de Raios x (DRX)

Os difratogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram registrados num intervalo de 1 a 80°(2 θ), com uma velocidade de

varredura de 1^o. min⁻¹. As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio.

3.2.2. Análise quantitativa dos metais por fluorescência de raios – X (XRF)

A quantificação foi feita em espectrômetro por fluorescência de raios-x utilizando um equipamento Shimadzu, modelo XRF-1800. A metodologia de análise utilizou curvas de calibração. Tanto os padrões quanto as amostras foram analisados em forma de pastilhas prensadas que consistiam de uma mistura de ácido bórico e do material a ser analisado.

3.2.3. Análise textural

As determinações de área superficial específica foram obtidas por meio de adsorção de N₂ utilizando-se o método BET e a distribuição de tamanhos de poros determinados usando o modelo BJH. As amostras foram previamente tratadas a 350°C, sob fluxo de N₂ por 3 h. O equipamento utilizado nas medidas foi um ASAP 2020.

3.2.4. Redução à temperatura programada (TPR-H₂)

O estudo da redutibilidade das amostras foi conduzido em uma unidade acoplada a um espectrômetro de massas com detector quadrupolar (QMS). 100 mg da amostra foi colocada dentro de um reator de quartzo (em forma de U) e a análise foi realizada usando uma mistura H₂/He (5% em mol de H₂), com fluxo de 30mL/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 25°C a 1000°C.

3.2.5. Redução à temperatura programada com metano (TPR-CH₄)

As medidas de redução termoprogramada com metano (TPR-CH₄) foram conduzidas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, QMS 200). Para tanto, as amostras foram submetidas a aquecimento sob fluxo de uma mistura CH₄/He (5% em mol de CH₄) com um fluxo de 30mL/min, até 1100°C e permaneceu nesta temperatura até completa estabilização dos sinais.

3.2.6. Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

As medidas foram conduzidas no espectrômetro de massas quadrupolar. As amostras foram submetidas a aquecimento até 1000°C sob fluxo total de 80mL/min de uma mistura CH₄/CO₂/He (10/10/60) em volume.

3.2.7. Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Para análises de microscopia as amostras foram metalizadas com ouro e as micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS-550 usando tensão de aceleração de 15kV.

3.2.8. Microscopia Eletrônica por Transmissão (TEM)

As análises de TEM foram realizadas num microscópio por transmissão JEOL 100CX II, com canhão eletrônico de 100 keV, equipado com módulo de varredura (STEM) e espectrômetro de emissão de raios-x Link modelo AN10000. As amostras foram dispersas em etanol, usando um vibrador ultrasônico, e uma gota desta suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre de 3 mm de diâmetro, recoberta com um filme bem fino de carbono. Após secagem, a mesma estava pronta para a análise.

3.2.9. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Os dados de XPS foram obtidos num espectrômetro VG ESCALAB MK2, sob energia de 50 eV para espectro de alta resolução, com fonte de raios-x monocromática Al K α (1486,6 eV), operando sob vácuo de $5 \cdot 10^{-9}$ torr.

3.2.10. Determinação do teor de carbono

A determinação do teor de carbono foi feita num equipamento LECO modelo CS-200, com um forno de indução. 30mg da amostra foi adicionada a um cadinho de cerâmica, juntamente com 1,25g do fundente Lecocel (à base de tungstênio), para auxiliar a combustão da amostra, e 0,70g do acelerador “iron chip”, que ajuda a obter temperatura adequada.

3.2.11. Oxidação a temperatura programada

As medidas de oxidação termoprogramada (TPO) foram conduzidas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas

quadrupolar (Balzers, QMS 200). Para tanto, as amostras foram submetidas a aquecimento sob fluxo de uma mistura O₂/He (5% em mol de O₂) com um fluxo de 30mL/min, até 1100°C e permaneceu nesta temperatura até completa estabilização dos sinais.

3.3. Avaliação Catalítica

O catalisador (120mg) foi colocado em um reator tubular de quartzo e a temperatura do leito catalítico foi medida por um termopar. Antes de cada teste catalítico, os catalisadores foram secos *in situ* com um fluxo de nitrogênio 30 mL/min a 150°C por 30min, seguido por redução com H₂/He (5% em mol de H₂), numa taxa de aquecimento de 10°C/min a 700°C. Todos os testes de atividade catalítica foram conduzidos com uma composição de alimentação de CO₂/CH₄/N₂ (mistura padrão) = 5%mol/5%mol/N₂ (balanço) com fluxo total de 60mL/min, monitorando-se a atividade catalítica a 700°C por aproximadamente 8h. Os produtos da reação foram analisados por meio de um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC – 17A) com o uso de uma coluna carboxen 1010, N₂ como gás de arraste e detetores FID e TCD. A conversão do CO₂ e CH₄, seletividade a H₂ e CO foram calculados através das seguintes equações:

$$X(\text{CH}_4) \% = (A1 \text{ CH}_4 - A2 \text{ CH}_4) / A1 \text{ CH}_4 \times 100\%;$$

$$X(\text{CO}_2) \% = (A1 \text{ CO}_2 - A2 \text{ CO}_2) / A1 \text{ CO}_2 \times 100\%;$$

$$S(\text{H}_2) = A2 \text{ H}_2 / 2(A1 \text{ CH}_4 - A2 \text{ CH}_4) \times 100\%;$$

$$S(\text{CO}) = A2 \text{ CO} / [(A1 \text{ CH}_4 - A2 \text{ CH}_4) + (A1 \text{ CO}_2 - A2 \text{ CO}_2)] \times 100\%;$$

Onde X, S, A1 e A2 são respectivamente a conversão, seletividade, área do pico antes (A1) e após a reação (A2), respectivamente. Sendo as áreas dos picos corrigidas pelos diferentes fatores de resposta (RF).

3.4. Quimissorção

O equipamento utilizado nas medidas de quimissorção foi um Micromeritics/Chemisorb – 2720. A área metálica superficial e a dispersão metálica foram calculadas através de estudos de TPD. As amostras foram pré-reduzidas com uma mistura 10% H₂ em Argônio, numa taxa de aquecimento de 10°C/min até 700°C, permanecendo por 1h nessa temperatura, em seguida as amostras foram resfriadas e permaneceram 1h à temperatura ambiente sob a mesma mistura. Após essas etapas as amostras ficaram por 2h em argônio puro à temperatura ambiente, e logo em seguida foram aquecida à 15°C/min até 700°C com argônio puro para acompanhar a dessorção de hidrogênio.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1. Suporte MCM-41

Uma variedade de técnicas é utilizada para caracterização de catalisadores heterogêneos e de materiais usados como suportes, a MCM-41 é freqüentemente mais estudada com análises de difração de raios-X e fisissorção de nitrogênio. Neste trabalho foram estudadas técnicas como: difração de raios-X (DRX), análises de estabilidade térmicas com DRX, fisissorção de nitrogênio (BET), Infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.1.1. Difração de Raios x (DRX)

A aplicação de difração de raios-X para caracterização de um material amorfo parece ser menos usual, desde que a difração de raios-X é sempre utilizada para obter informações sobre materiais cristalinos. No entanto, o pré-requisito para difração de raios-X é que o material a ser estudado mostre ordenamento estrutural a longo alcance e como pode ser visto na figura 10. a MCM-41 apresenta um bom ordenamento.

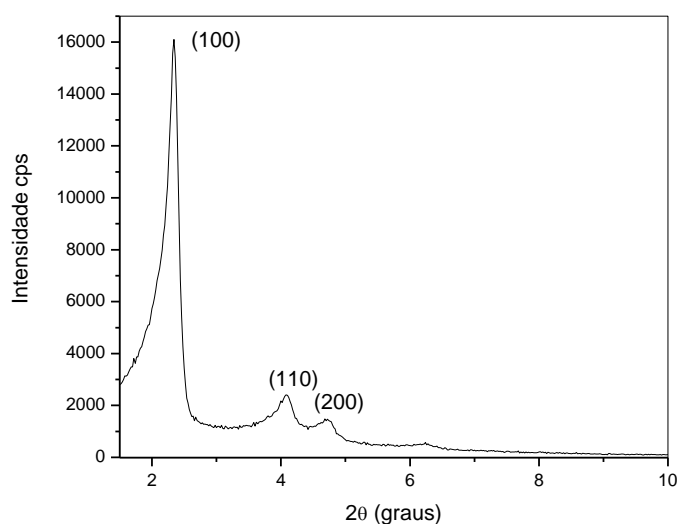


Figura10. Difratograma da MCM-41 calcinada.

Geralmente apenas três picos de difração são observados, correspondendo às reflexões (100), (110) e (200).

A estabilidade térmica da MCM-41 foi testada aquecendo-se a amostra sob atmosfera de ar puro numa faixa de temperatura que variou de 25°C a 1000°C, registrando-se os difratogramas com o decorrer do aquecimento.

Os resultados da figura 11 sugerem que o material mesoporoso MCM-41 tem uma boa estabilidade térmica após a calcinação. Os difratogramas indicam que o grau de ordenamento da MCM-41 é preservada mesmo em altas temperaturas (1000°C).

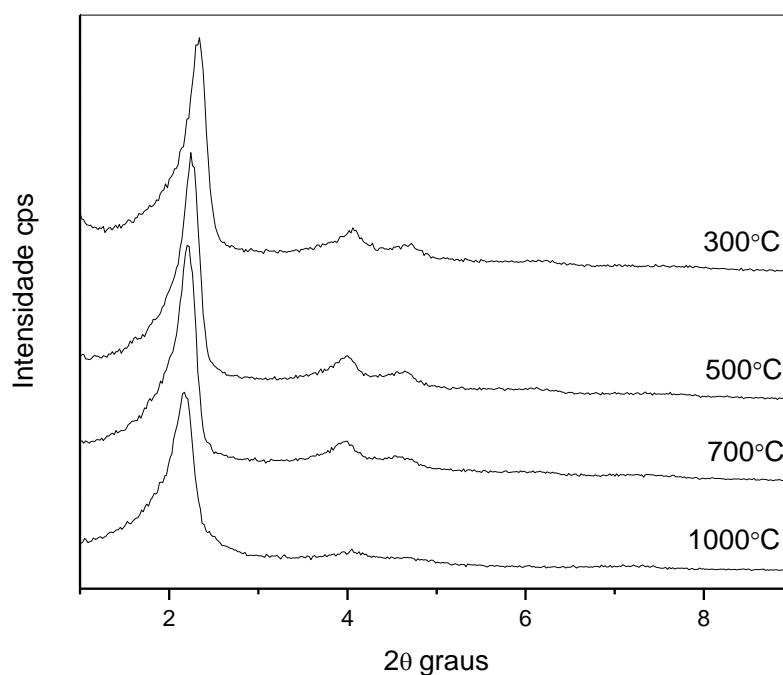


Figura11. Difratogramas da MCM-41 calcinada.

4.1.2. Análise textural

Análises de fisissorção de nitrogênio a baixas pressões investiga as propriedades texturais dos materiais, isto é, área superficial, tamanho de poro

(distribuição) e geometria de poro. Além disso, a técnica também revela em que extensão a área superficial medida está associada com micro, meso-e/ ou macroporos. A isoterma de adsorção de N₂ característica para a MCM-41 é a do tipo IV (figura 12), característica de materiais que apresentam mesoporos de 2 – 50 nm, nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar (Blin et al., 2001; Figueiredo, 1987).

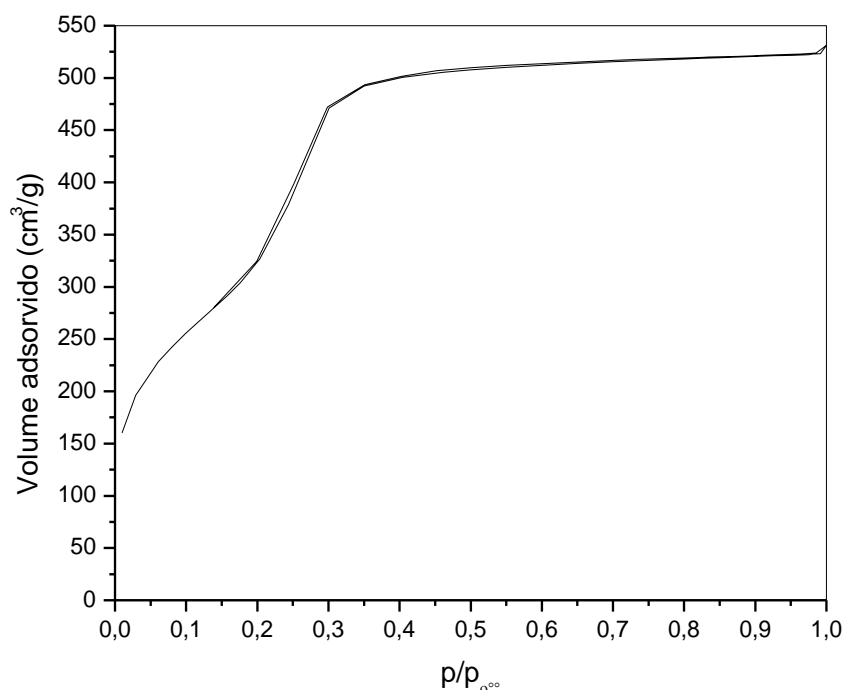


Figura 12: Isoterma de adsorção/dessorção de N₂

Observa-se que em pressões relativamente baixas ($0,05 < p/p^{\circ} < 0,2$) uma certa quantidade de nitrogênio é fisissorvida. A fisissorção de nitrogênio em baixas pressões é usualmente causada pela condensação de nitrogênio dentro de microporos de um dado material. A MCM-41, contudo, é um material completamente mesoporoso e não possui microporos. O processo que ocorre é a adsorção de nitrogênio numa monocamada sobre a superfície da MCM-

41(tanto na superfície externa quanto dentro dos mesoporos). Devido à alta área superficial da MCM-41 a adsorção em monocamada requer uma grande quantidade de nitrogênio.

A aplicação da equação do método de BET para estimar a área desses materiais mesoporosos é ideal, pois ela é trabalhada numa faixa de pressão relativa de $0,05 < p/p^{\circ} < 0,3$. Acima dessa faixa, no entanto, ocorre formação de múltiplas camadas limitando a técnica e dificultando a obtenção do diâmetro e volume de poros.

Em uma pressão relativa de aproximadamente 0,27 há um aumento considerável da quantidade de nitrogênio adsorvido. Esse aumento excessivo é causado pela condensação capilar do N_2 dentro dos mesoporos, devido ao preenchimento dos poros com nitrogênio. Já que o preenchimento dos mesoporos acontece numa faixa relativamente pequena de pressões relativas (isto é $0,17 \leq p/p^{\circ} \leq 0,27$) os poros associados com esse processo deveriam ser todos aproximadamente iguais em tamanho. Isso pode ser justificado pelo fato de que a curva de dessorção quase coincide com a isoterma de adsorção nessa faixa de pressão relativa, esse estreitamento do loop de histerese (isto é, a diferença entre as curvas de adsorção e dessorção) corresponde à uniformidade de tamanho dos mesoporos. Além disso, o formato das curvas e o loop de histerese são muito característicos de mesoporos cilíndricos, os quais constituem a estrutura da MCM-41. Quando os mesoporos estão completamente preenchidos com nitrogênio apenas a superfície externa da MCM-41 permanece acessível para adsorção de Nitrogênio. Assim, quando a pressão relativa está acima de 0,4 observa-se adsorção de nitrogênio sob múltiplas camadas na superfície externa da MCM-41.

4.1.3. Infravermelho (I. V)

A figura 13 mostra o espectro de Infravermelho do material mesoporoso MCM-41 para a amostra não-calcinada. O espectro apresenta uma banda larga acima de 3000 cm^{-1} região onde ocorre absorção relativa ao estiramento da ligação O-H da água e de grupos silanóis (Alba *et al.*, 1996).

Uma banda a 1653 cm^{-1} é atribuída à deformação da ligação O-H da água. Na região entre 1400 e 450 cm^{-1} as bandas são atribuídas às vibrações fundamentais da rede, o espectro apresenta também uma banda de baixa intensidade a 961 cm^{-1} , relacionada a vibração de estiramento da ligação Si-O em grupos do tipo silanol.

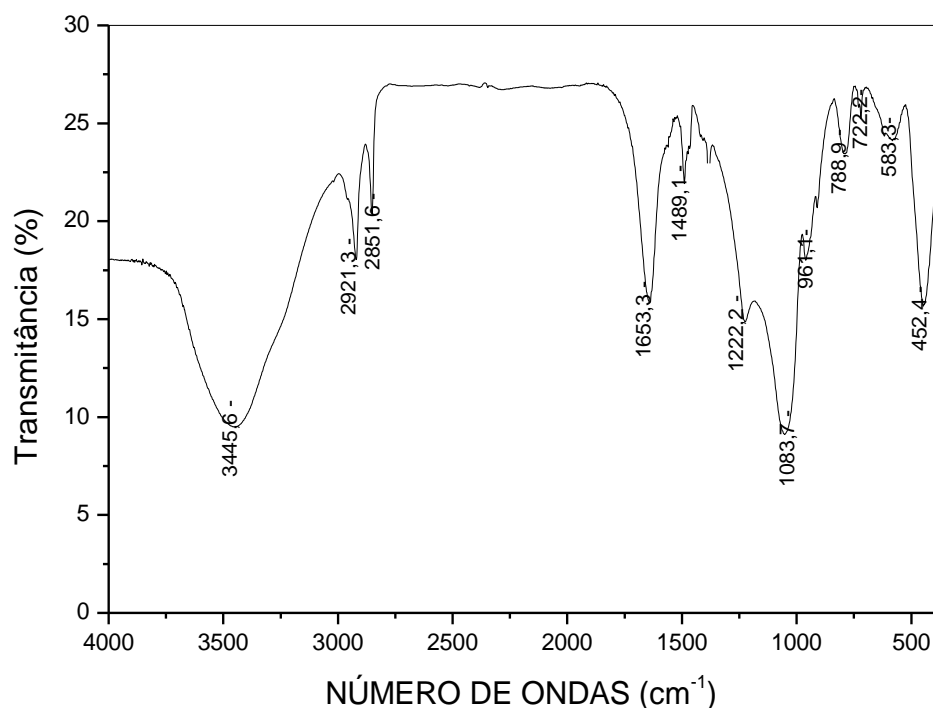


Figura 13: Espectro de Infravermelho da MCM-41 não calcinada.

Observam-se, também, bandas referentes ao estiramento C-H de grupos CH₃- e CH₂- do agente direcionador, à 2921cm⁻¹ e 2851cm⁻¹ e uma banda a 1489cm⁻¹ atribuída à deformação da ligação C-H em grupos CH₂- do agente direcionador. Essas bandas referentes ao agente direcionador não são observadas nas amostras calcinadas (figura 14), indicando a eficácia da remoção do agente direcionador através da calcinação (Carvalho, 1997; Hui e Chao, 2006).

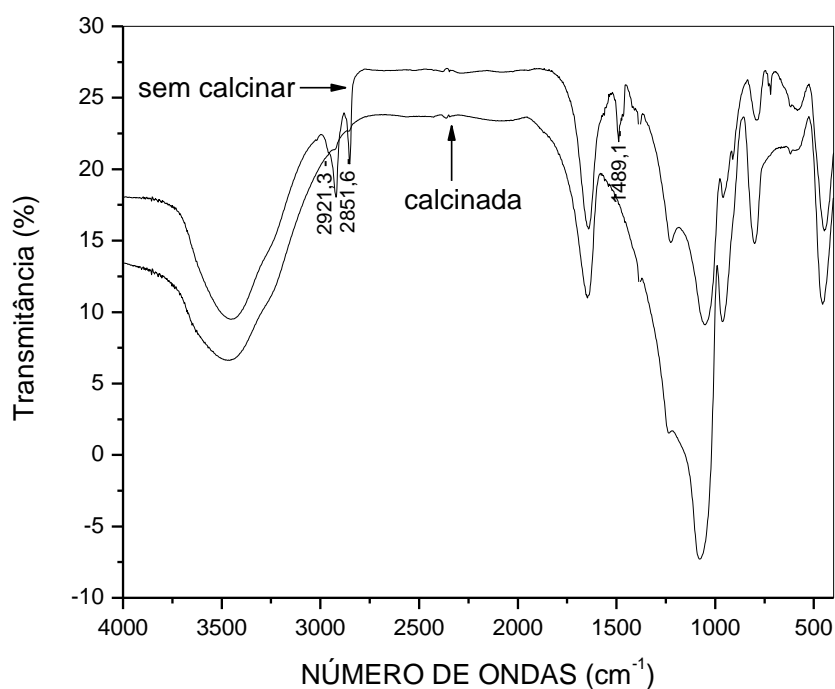


Figura 14: Comparação dos espectros do Infravermelho para amostras de MCM-41 calcinada e não calcinada.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia da MCM-41 foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As figuras 15 e 16 mostram a micrografia da MCM-41 onde se observa que as partículas da MCM-41 apresentam um arranjo hexagonal com tamanho médio de partículas de 15,2 μm .

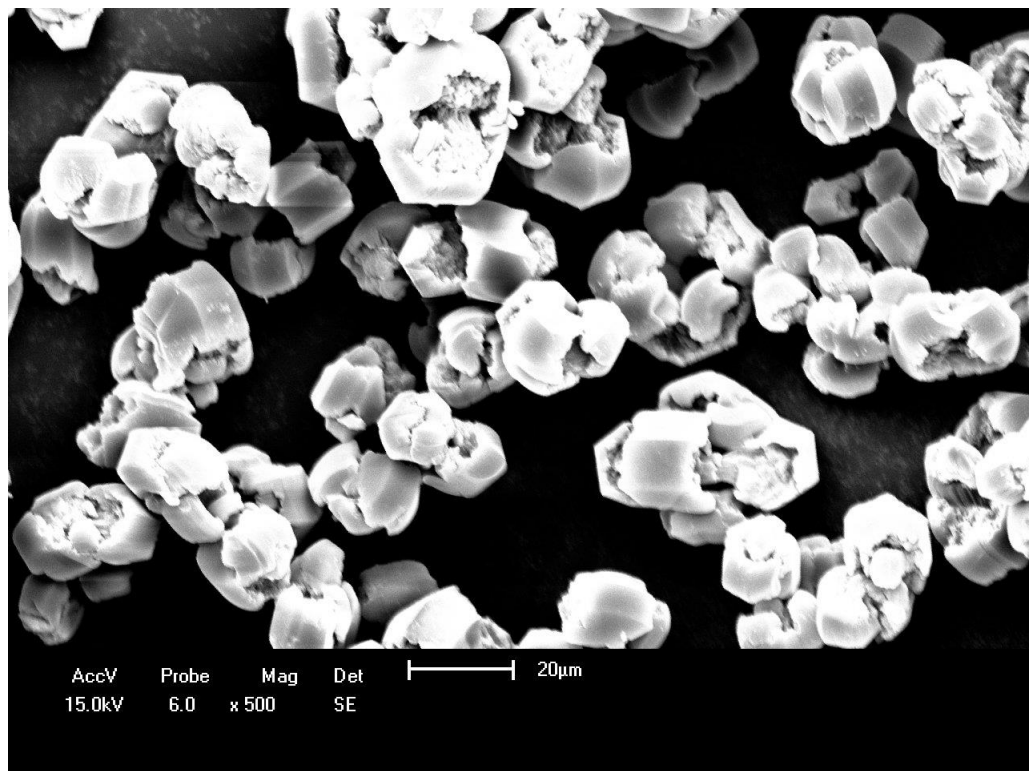


Figura 15: Microscopia Eletrônica de varredura da MCM-41.

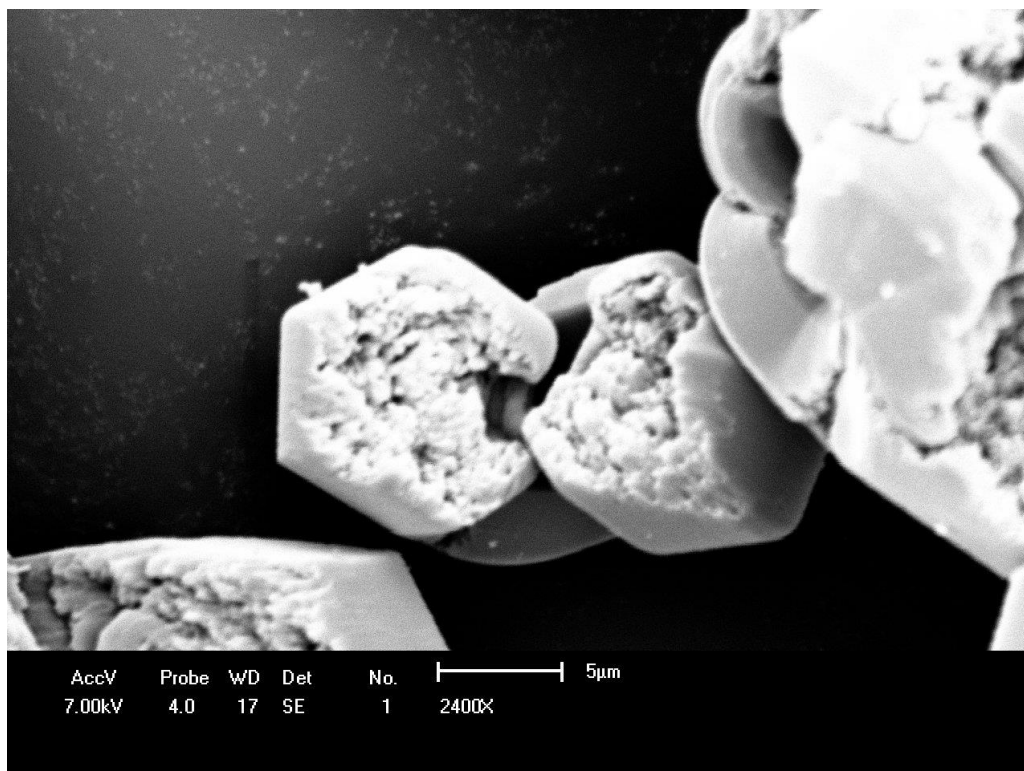


Figura 16: Microscopia Eletrônica de varredura da MCM-41.

4.2. Sistemas Ni-MCM-41

4.2.1. Difração de Raios x (DRX)

As figuras 17 e 18 mostram os padrões de DRX da MCM-41 e do Ni/MCM-41. A partir dos resultados obtidos pelos difratogramas de raios-X em baixo ângulo de difração $2-6^\circ$ (2θ) Fig. 16, pode-se distinguir 3 planos característicos de uma estrutura bem ordenada do MCM-41, os planos (100), (110) e o (200) correspondentes aos ângulos de difração (2θ) = $2,26^\circ$; $3,89^\circ$; $4,50^\circ$. Além da estrutura relativa à MCM-41, a difração de raios-x indica que não há outras fases cristalinas presentes, já que o arranjo atômico da MCM-41 não é cristalino, sendo que o termo cristalinidade é utilizado devido à disposição regular dos canais.

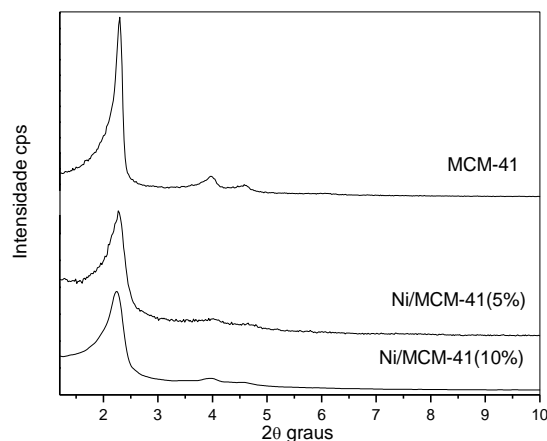


Figura 17. Difratogramas do suporte MCM-41 e do Ni/MCM-41(5%), Ni/MCM-41(10%) na região de baixo ângulo de difração.

Após a introdução do níquel através da impregnação via úmida e posterior calcinação, todos os picos diminuem em intensidade, indicando aumento da desorganização da MCM-41. Ao mesmo tempo, os picos atribuídos ao NiO aparecem claramente na Figura 18 em uma região de alto ângulo de difração para o Ni/MCM-41 depois da calcinação.

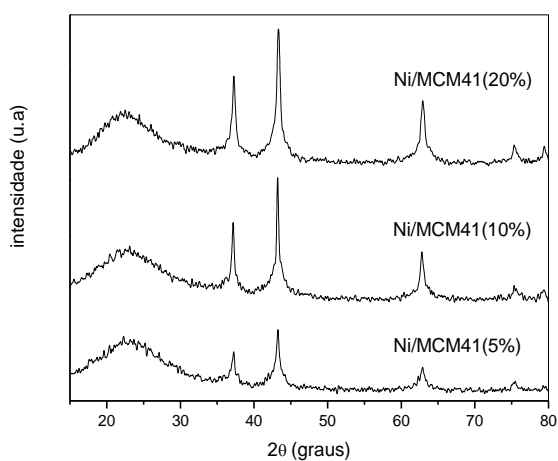


Figura 18. Difratogramas dos catalisadores Ni/MCM-41 (5%, 10%, 20%) na região de alto ângulo de difração.

A tabela 5 apresenta dados de tamanho de cristalito do NiO, obtidos à partir da difração de raios-x e da equação de Debye-Scherer:

$$L = \frac{K\lambda}{\varepsilon \cos \theta}$$

L - dimensão média dos domínios monocristalinos, na direção perpendicular aos planos (hkl) (só aproximadamente se pode falar em dimensões dos cristalitos);

K - coeficiente próximo de 1;

λ - comprimento de onda da radiação;

ε - largura angular, a meia-altura das bandas de difração;

θ - ângulo de Bragg para o pico considerado.

Os dados indicam um aumento do tamanho de cristalitos com o teor de níquel incorporado no suporte MCM-41.

Tabela 5: Tamanho de cristalito do NiO estimado pela equação e Debye-Scherer para as amostras de Ni-MCM-41.

Amostra	τ_{NiO} (nm)
Ni-MCM-41 5%	24,8
Ni-MCM-41 10%	25,4
Ni-MCM-41 15%	25,7
Ni-MCM-41 20%	28,3

4.2.2. Análise quantitativa dos metais por fluorescência de raios – X (XRF)

O teor de níquel nas amostras foi determinado por XRF utilizando-se curvas de calibração. Os valores obtidos são ilustrados na tabela 6, observa-se que os teores de níquel nas amostras estão bastante próximos e em concordância com o valor teórico.

Tabela 6. Teor de Ni obtido por XRF para as amostras Ni/MCM-41.

Amostra (valor teórico)	Teor de Ni (%)
Ni-MCM-41 (5%)	5,3
Ni-MCM-41 (10%)	9,6
Ni-MCM-41 (15%)	14,7
Ni-MCM-41 (20%)	18,1

4.2.3. Análise Textural

A tabela 7 descreve as propriedades físicas dos materiais preparados: área específica, volume de poro e diâmetro do poro de cada amostra obtida por medidas de adsorção de nitrogênio. O suporte MCM-41 usado exibe uma área específica de 1063 m²/g e diâmetro de poro de 3,5 nm. A área específica, o volume de poro e o diâmetro do poro diminuem significativamente de 1063 m²/g para 400 m²/g, de 3,5 nm para 3,1 nm e de 0.942 cm³/g para 0.304 cm³/g depois da impregnação com 10% de níquel. Observa-se que o teor de níquel, componente ativo do catalisador, tem um notável impacto sobre a área superficial do MCM-41 mesoporoso. Isso indica que há a deposição do níquel nos canais da MCM-41 (Li *et al.*, 2005; Lensveld *et al.*, 2001). A área superficial e o volume de poro da MCM-41 diminuem consideravelmente com a

quantidade do óxido de níquel. Uma diminuição similar em área superficial e volume de poros já tinham sido relatados para impregnação do vanádio na estrutura do MCM-41, e foram descritos como uma obstrução dos canais mesoporosos pela impregnação de espécies VO_x sobre as paredes do MCM-41 (Berndt *et al.*, 2000; Jia *et al.*, 2003).

Tabela 7. Área específica, volume e diâmetro de poros obtidos pelo método de BET do suporte MCM-41 e das amostras Ni/MCM-41(10%), Ni/MCM-41(20%).

Amostra	Área específica (m² g⁻¹)	V_p (cm³/g)	D_p (nm)
MCM-41	1063	0,941	3,5
Ni-MCM-41 5%	521	0.323	2,3
Ni-MCM-41 10%	400	0,304	3,1
Ni-MCM-41 15%	386	0.302	3,0
Ni-MCM-41 20%	339	0,194	2,3

4.2.4. Redução à temperatura programada (TPR-H₂)

As análises de TPR foram usadas para obter informações a respeito da redutibilidade das espécies de óxido de níquel depositadas nos catalisadores calcinados. Os perfis de redução dos catalisadores calcinados são dados na figura 19. Para todos os catalisadores uma quantidade considerável de óxido de níquel foi reduzida em temperaturas relativamente altas (acima de 750°C). Com o aumento da concentração de níquel, os perfis de TPR mostram aumento na intensidade dos picos. Geralmente, os picos a baixas temperaturas são atribuídos a redução de grandes partículas de NiO com fraca interação com o suporte, enquanto a altas temperaturas os picos são atribuídos a redução de pequenas partículas de NiO em íntimo contato com o MCM-41

(Dong *et al.*, 2002; Diskin *et al.*, 1998). Baseado nas análises acima, os picos de redução que aparecem nas regiões de baixas temperaturas (420°C) correspondem às partículas de NiO com menor interação com o suporte, enquanto os picos de redução em regiões de alta temperatura às partículas de NiO com maior interação com o suporte.

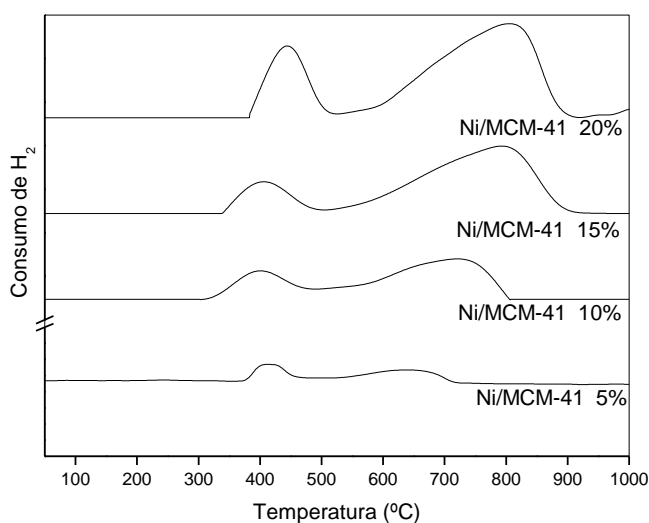


Figura 19. Perfis do TPR-H₂ dos catalisadores Ni/MCM41.

4.2.5. Reação à temperatura programada (TPSR)

As figuras 20, 21, 22 mostram o TPSR para reação de reforma do CH₄ com o CO₂ sobre catalisadores Ni/MCM-41 (5%/10%/20%). Os perfis dos fragmentos de massas utilizados são m/z = 2, 16, 28 e 44, correspondentes ao H₂, CH₄, CO e CO₂ respectivamente. Observa-se que ambos CO₂ e CH₄ começam a ser consumidos em torno de 450°C. A conversão de ambos CH₄ e CO₂ cresce com o aumento da temperatura, atingindo um máximo em torno de 900°C. Com o aumento da temperatura de 450 a 900°C, a quantidade de CO e H₂ aumenta consideravelmente, enquanto que CO₂ e CH₄ diminuem gradativamente. Esses resultados estão coerentes, pois indicam que a reação

de reforma está se processando efetivamente sobre os catalisadores Ni/MCM-41.
41.

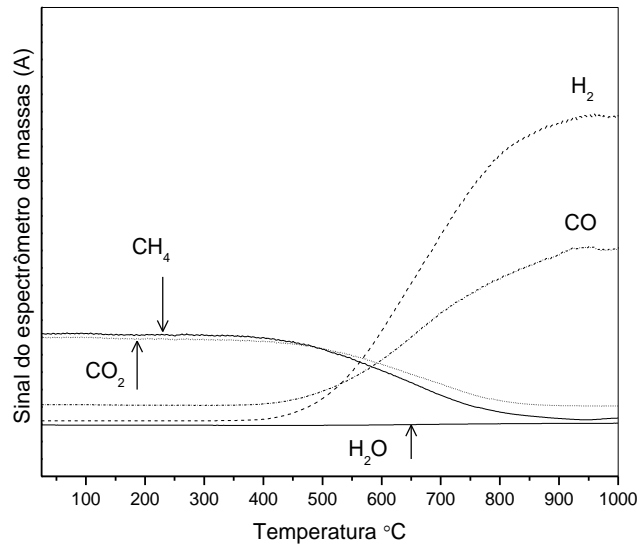


Figura: 20. Perfil do TPSR CH₄/CO₂/He = 10/10/60 fluxo com catalisadores Ni/MCM-41(10%),
fluxo total: 80 ml/min; massa de catalisador =120 mg; taxa de aquecimento 10°C/min até 1000°C.

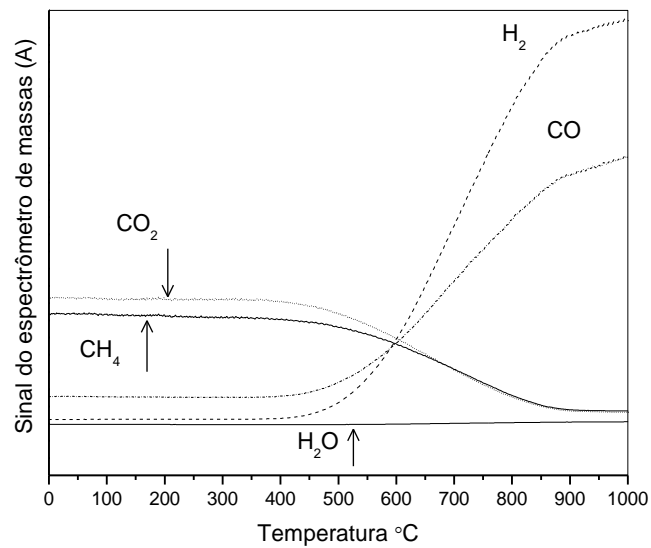


Figura: 21. Perfil do TPSR CH₄/CO₂/He = 10/10/60 fluxo com catalisadores Ni/MCM-41(5%),
fluxo total: 80 ml/min; com 120 mg de catalisador; taxa de aquecimento 10°C/min até 1000°C.

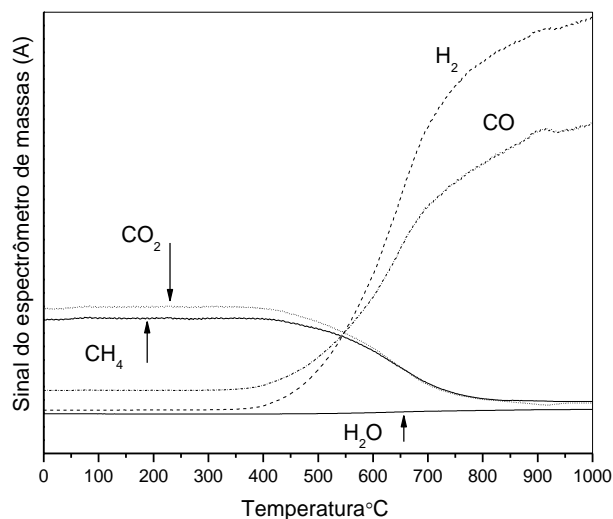


Figura: 22. Perfil do TPSR $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He} = 10/10/60$ fluxo com catalisadores Ni/MCM-41(20%), fluxo total: 80 ml/min; quantidade de catalisador: 120 mg; taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C .

Pela análise das curvas de TPSR de concentração *versus* temperatura tornou-se possível calcular a conversão do metano ao longo da reação de reforma à seco do metano para os sistemas em estudo. A figura 23 ilustra os perfis de conversão do metano em função da variação de temperatura para os catalisadores suportados a base de níquel.

A conversão do metano foi calculada por meio da equação abaixo, na qual C_A representa o sinal do fragmento de massa $m/z = 16$ registrado no espectrômetro de massas, que é proporcional à concentração do metano, C_0 representa o sinal inicial, registrado na alimentação, e χ a conversão do metano.

$$\chi = \frac{C_A - C_{A_0}}{C_{A_0}}$$

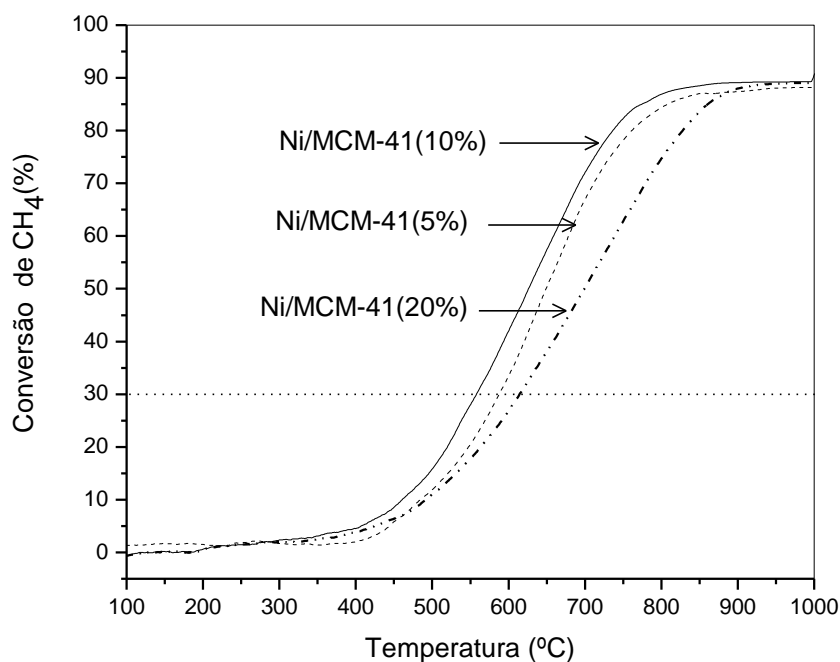


Figura: 23. Conversões de metano vs temperatura, calculadas a partir dos experimentos de TPSR dos catalisadores: Ni-/MCM-41 (10%); Ni/MCM-41(5%); Ru/MCM-41(20%).

Tomando-se como medida da atividade catalítica, a temperatura em regiões de isoconversão (por exemplo, 30% Figura 23), observa-se que o sistema a base de Ni 10% apresentou-se o mais ativo, sendo que a isoconversão aumentou na seguinte seqüência: Ni/MCM-41(5%) < Ni/MCM-41(20%) < Ni/MCM-41(10%).

4.2.6. Redução/Oxidação à temperatura programada com metano (TPR-CH₄/TPO-O₂)

A figura. 24 mostra o perfil de redução do catalisador Ni/MCM-41 (10%) que foi utilizado para obter informações a respeito da interação do metano com espécies NiO.

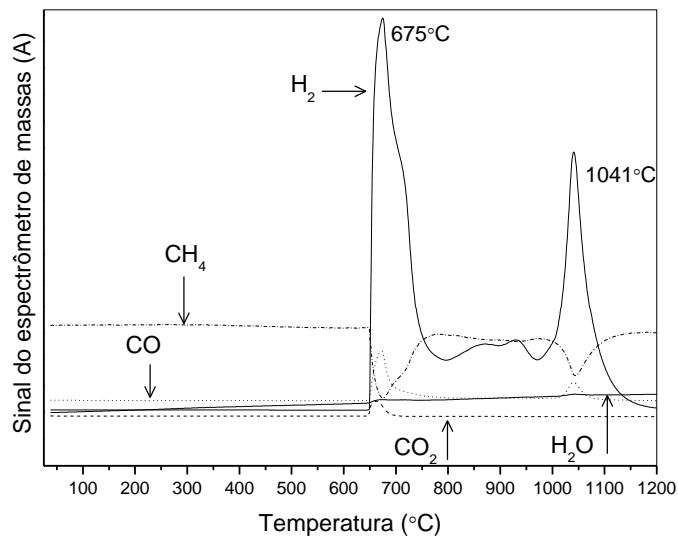


Figura 24. Perfil do TPR - CH₄ com catalisador Ni/MCM-41(10%).

Como pode ser visto, o metano começa a ser consumido em torno de 650°C, e simultaneamente, uma certa quantidade de CO, CO₂ foram detectados. Isto mostra que a interação com espécies de NiO segue um mecanismo de dupla etapa, primeiro, o CH₄ foi oxidado principalmente a CO, CO₂ e muito pouco a H₂O, resultando na redução de espécies NiO a Ni⁰; seguido da dissociação do CH₄ sobre os sítios Ni⁰ para gerar H₂. O acúmulo de espécies Ni⁰·C sobre a superfície catalítica resulta na diminuição de sítios Ni⁰, com uma conseqüente diminuição da conversão do CH₄.

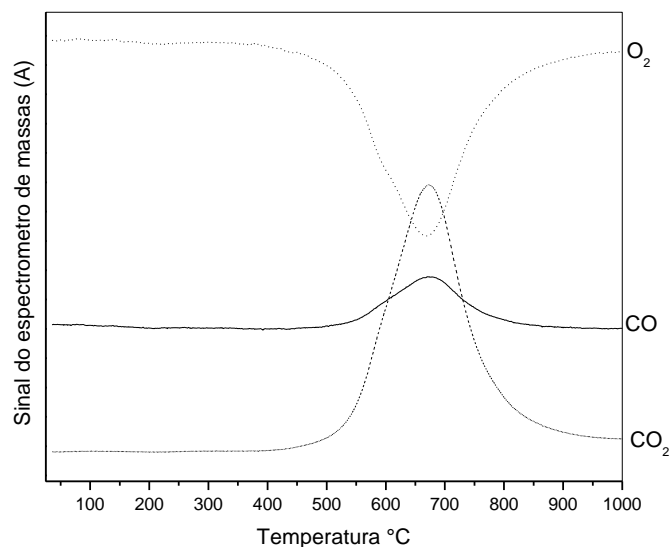


Figura 25. Perfil do TPO com catalisador Ni/MCM-41(10%).

Na subsequente corrida de TPO (Figura 25) os catalisadores são reoxidados iniciando em torno de 500°C. A concentração de O₂ mostra um mínimo próximo à 670°C acompanhado pela formação de CO e CO₂, devido a oxidação de depósitos de carbono formados durante o TPR – CH₄.

Estes depósitos de carbono detectados pela formação de CO₂ no TPO da figura 25, estariam relacionados à desativação do catalisador. A quantidade de CO₂ formada poderia estar associada ao grau de incidência da desativação do catalisador nesta reação.

4.2.7. Reação à temperatura programada (TPSR – CH₄)

A figura 26 mostra o TPSR para reação do CH₄ sobre catalisadores Ni/MCM-41(10%).

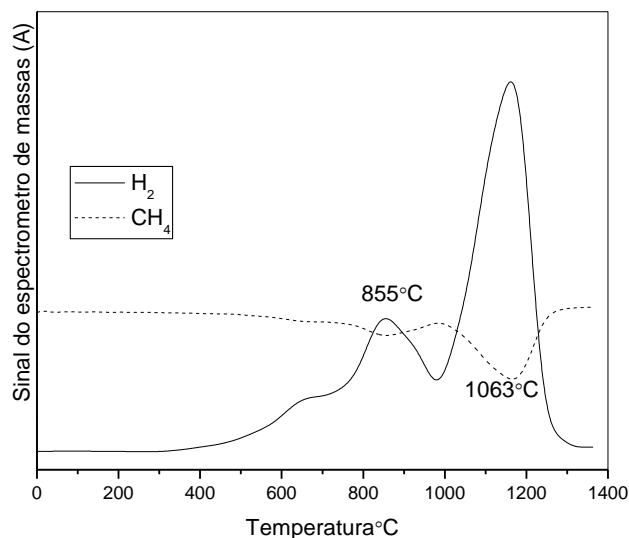
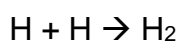
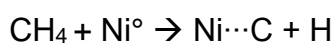


Figura 26. Perfil do TPSR - CH₄ com catalisador Ni/MCM-41(10%).

Os resultados de TPSR para a interação do CH₄ sobre as espécies Ni⁰ indicam que o CH₄ começa a se dissociar em torno de 500°C, formando hidrogênio e espécies de carbono sobre os sítios Ni⁰. O Hidrogênio molecular é formado e deixa a superfície catalítica, pois espécies de hidrogênio adsorvidas nos sítios de Ni⁰ se recombinam facilmente. Por sua vez, espécies contendo carbono permanecem sobre a superfície catalítica, como Ni⁰...C. A dissociação do metano sobre sítios Ni⁰ pode ser representadas pelas seguintes etapas:



4.2.8. Testes catalíticos

As figuras 27, 28, 29, 30 e 31 apresentam os resultados dos testes catalíticos das amostras Ni-MCM-41, obtidos na reação de reforma do metano com dióxido de carbono a 700°C.

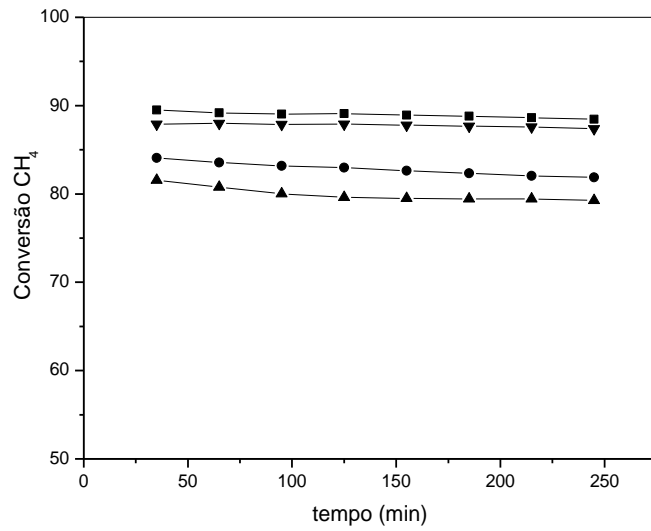


Figura 27. Gráfico de conversão do CH₄ em função do tempo para os diferentes catalisadores.

●(Ni-MCM-41 5%); ■(Ni-MCM-41 10%); ▼(Ni-MCM-41 15%); ▲(Ni-MCM-41 20%).

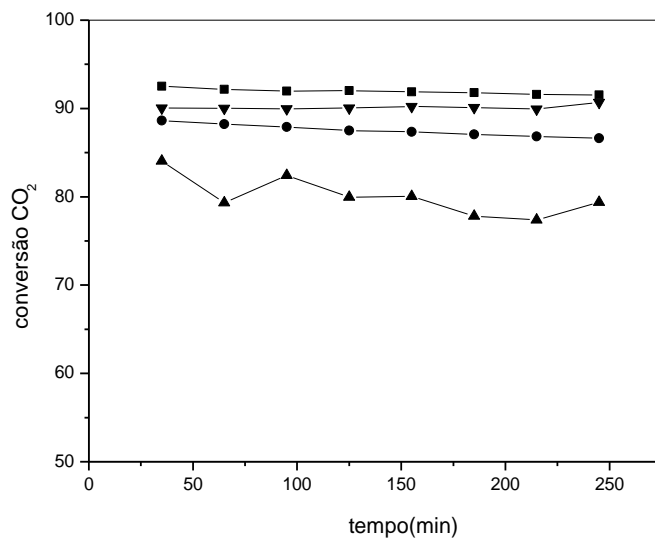


Figura 28. Gráfico de conversão do CO₂ em função do tempo para os diferentes catalisadores.

●(Ni-MCM-41 5%); ■(Ni-MCM-41 10%); ▼(Ni-MCM-41 15%); ▲(Ni-MCM-41 20%).

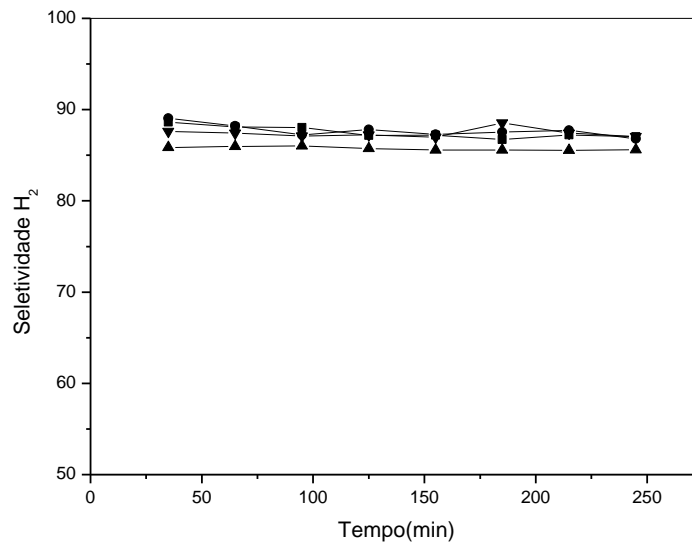


Figura 29. Gráfico de seletividade do H₂ em função do tempo para os diferentes catalisadores.

●(Ni-MCM-41 5%); ■(Ni-MCM-41 10%); ▼(Ni-MCM-41 15%); ▲(Ni-MCM-41 20%).

Os resultados estão em concordância com os dados dos experimentos TPSR, e indicam que os catalisadores Ni-MCM-41 são ativos e seletivos na reforma do CO₂. O catalisador 10% de Ni apresentou conversão de metano e de CO₂ em torno de 90% e seletividade a hidrogênio em torno de 88%. Por sua vez, os valores de conversão e seletividade para o catalisador 20% de Ni foram os mais baixos. A interpretação para estes resultados será apresentada posteriormente nos itens 3.2.9 e 3.2.10.

Vale a pena ressaltar a estabilidade dos catalisadores após 8 h de reação conforme as figuras 30 e 31.

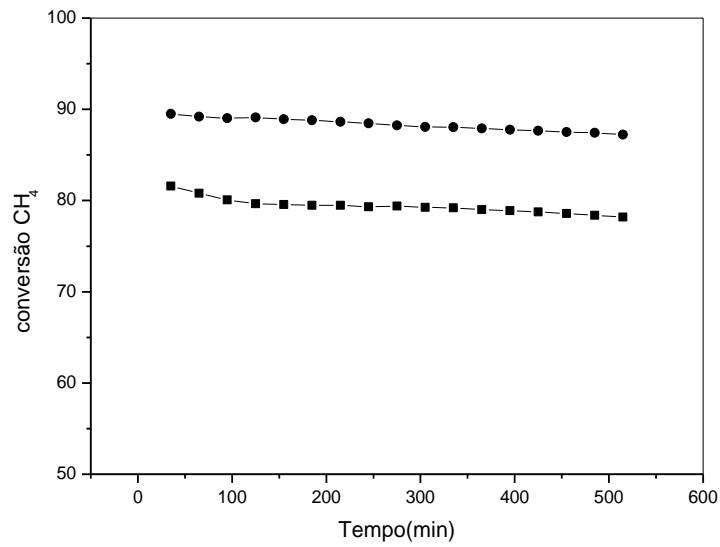


Figura 30. Gráfico de conversão do CH₄ em função do tempo para os diferentes catalisadores 8h de reação ● (Ni-MCM-41 10%); ■ (Ni-MCM-41 20%).

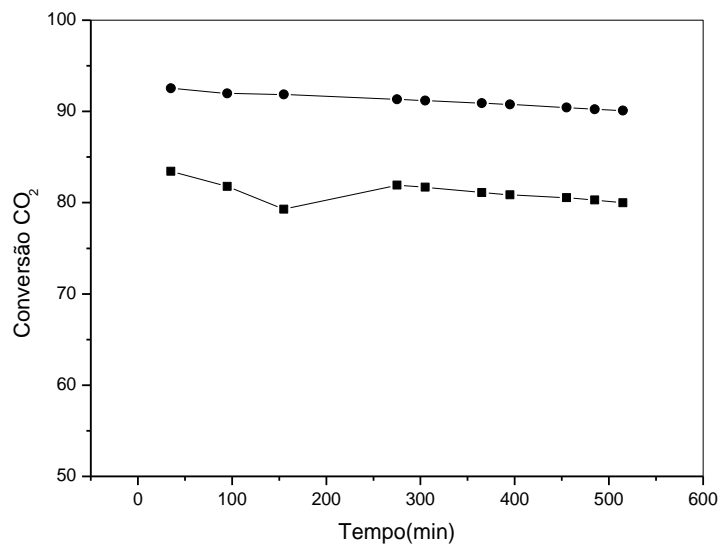


Figura 31. Gráfico de conversão do CO₂ em função do tempo para os diferentes catalisadores 8h de reação ● (Ni-MCM-41 10%); ■ (Ni-MCM-41 20%).

4.2.9. Microscopia Eletrônica em Transmissão (TEM)

Com a finalidade de observar a morfologia microscópica da fase metálica dos catalisadores Ni-MCM-41, foram realizadas análises de microscopia eletrônica em transmissão (TEM).

Os resultados da microscopia evidenciaram em todos os catalisadores a presença majoritária de partículas entre 4 e 20 nm, conforme ilustra o histograma a seguir para a amostra Ni-MCM-41 15% (Figura 32 e 33).

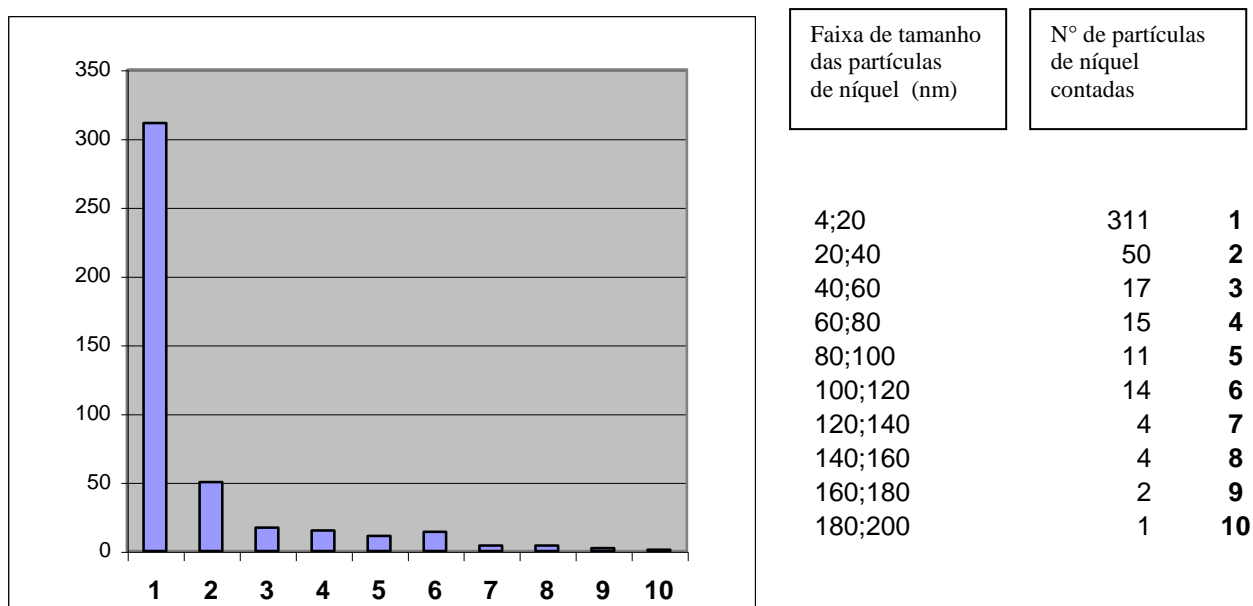


Figura 32. Histograma de distribuição do tamanho de partícula do catalisador Ni-MCM-41 15%.

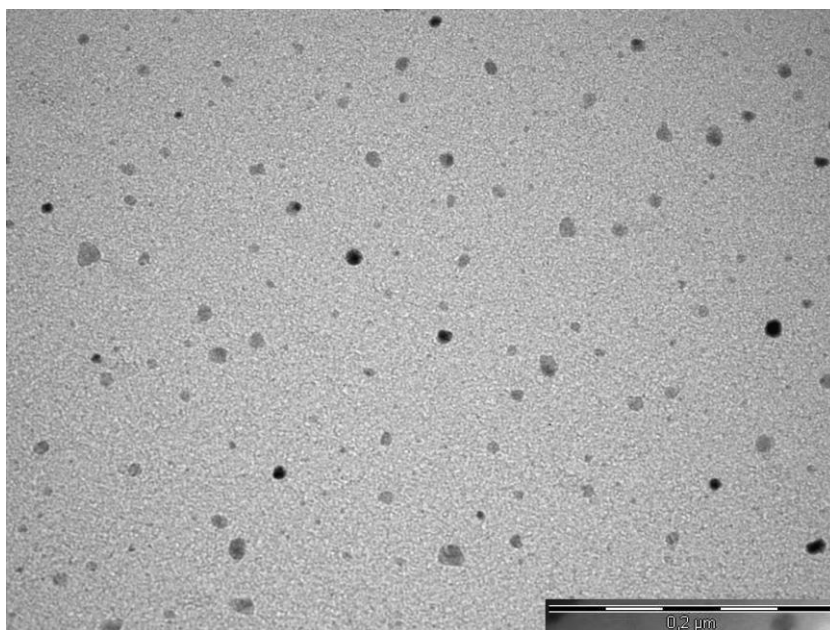


Figura 33. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MCM-41 15% de níquel

Foram realizadas análises TEM para o catalisador Ni-MCM-41 15% antes (figura 33) e após os testes catalíticos, onde foi observada a sinterização de partículas, ilustrada na figura 34.

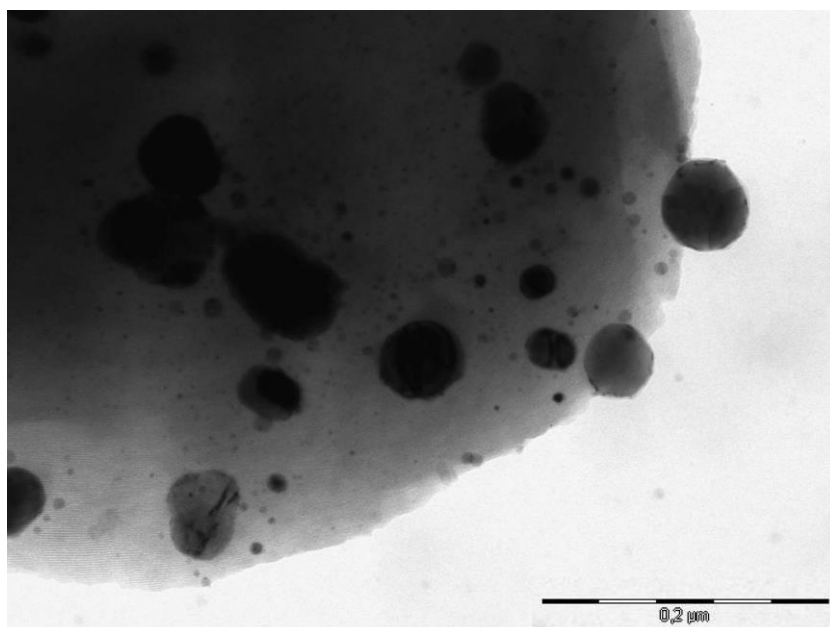


Figura 34. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MCM-41 15% de níquel

O catalisador Ni-MCM-41 20% (Figura 35) apresentou algumas partículas acima 40 nm, mesmo antes de ser submetido ao teste catalítico. Isso pode ser atribuído ao efeito do elevado teor do metal. Vale ressaltar que durante a preparação foi observada uma perda de área específica de cerca de 70% em relação ao suporte para o catalisador Ni-MCM-41 20%, conforme apresentado na Tabela 7.

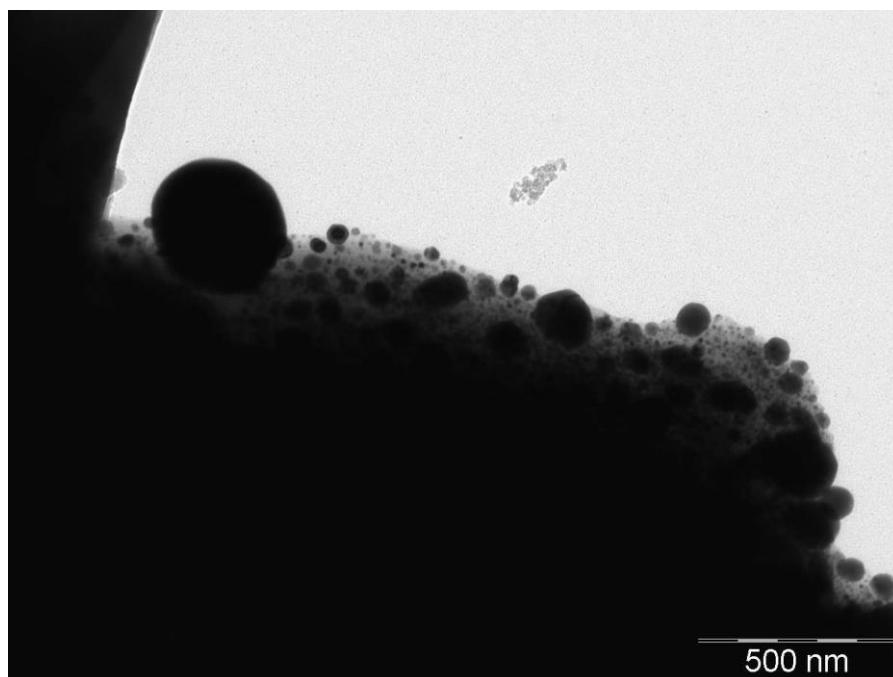


Figura 35. Microscopia de transmissão eletrônica do catalisador MCM-41 20% de níquel.

4.2.10. Quimissorção de hidrogênio

Com a finalidade de verificar os efeitos da dispersão da fase metálica nos catalisadores Ni-MCM-41 foram realizadas análises de quimissorção de hidrogênio.

A tabela 8 apresenta os resultados de área metálica de níquel e dispersão calculados a partir das análises de quimissorção de hidrogênio, e o tamanho de partícula d_p estimado pela equação :

$$d_p = 1,01 / D \quad (\text{Adaptado de Sales et al., 1999})$$

Observa-se um aumento da área metálica com o teor de níquel dos catalisadores, porém o catalisador Ni-MCM-41 20% apresenta uma área metálica superior à esperada, explicada pela mais alta dispersão (menor tamanho de partícula) em relação aos demais.

Tabela 8: Área metálica, dispersão e tamanho de partícula

Catalisador	Ni-MCM-41 5%	Ni-MCM-41 10%	Ni-MCM-41 15%	Ni-MCM-41 20%
Área metálica (m ² Ni g ⁻¹)	1,91	4,62	6,46	11,05
Dispersão (%)	5,41	7,22	6,55	9,17
d _p (nm)	18,7	14,0	15,4	11,0

Esses resultados permitiram o cálculo da frequência de reação (TOF), a partir dos dados de conversão do metano obtidos nos testes catalíticos, e estão apresentados na tabela 9, a seguir:

Tabela 9: Conversão do metano, moles reagidos CH₄, frequência de reação (TOF)

Catalisador	Ni-MCM-41 5%	Ni-MCM-41 10%	Ni-MCM-41 15%	Ni-MCM-41 20%
Conversão de metano (%)	84	90	88	81
Moles reagidos CH ₄ g Ni ⁻¹ s ⁻¹ (x10 ⁴)	3,82	2,05	1,33	0,92
TOF (s ⁻¹)	0,31	0,12	0,09	0,04

Estes resultados indicaram que o catalisador Ni-MCM-41 20% apesar da maior área metálica e maior dispersão em relação aos demais, apresentou menor conversão, implicando numa menor atividade por sítio metálico. Isto significa que elevados teores de níquel nestes sistemas conduziram a formação de partículas com arranjo geométrico desfavorável à atividade catalítica intrínseca. Os resultados de TOF obtidos sugerem que os

catalisadores Ni-MCM-41 apresentam uma considerável sensibilidade ao tamanho das partículas de metal.

4.3. Sistemas Ru-MCM-41 e Ni/Ru-MCM-41

4.3.1. Difração de Raios x (DRX)

A figura 36 mostra os difratogramas em baixo e alto ângulo de difração após a introdução do rutênio e/ou níquel através da impregnação via úmida e posterior calcinação. Observa-se que não ocorre alteração na estrutura da MCM-41 após a incorporação dos componentes ativos Ni e Ru, já que na região de baixo ângulo os picos referentes ao MCM-41 aparecem claramente, ocorre apenas a diminuição do ordenamento.

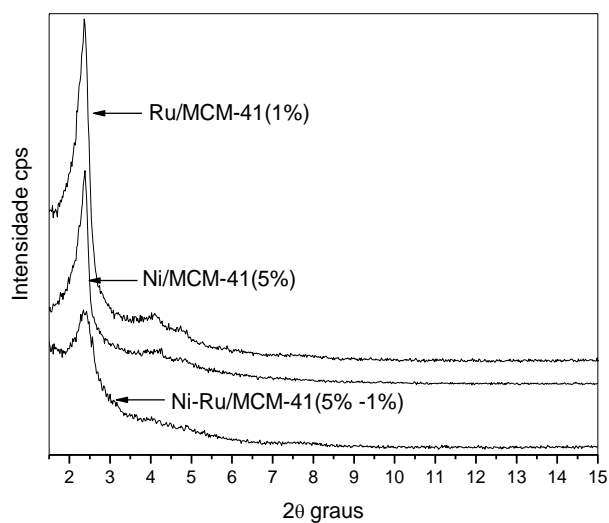


Figura 36. Difratogramas dos catalisadores Ru-MCM/41 (1%), Ni/MCM-41(5%) e do Ni/Ru-MCM41 na região de baixo ângulo de difração.

Os picos atribuídos ao NiO e ao RuO₂ aparecem claramente na figura 37 em uma região de alto ângulo. Nos catalisadores a base de níquel, a fase predominante é o NiO, com picos nos valores $2\theta = 37,2^\circ$ relativo ao plano (111), $43,3^\circ$ do plano (200), $62,9^\circ$ relativo ao plano (220), $75,4^\circ$ correspondente

ao plano (311) e $79,4^\circ$ do plano (222). Por sua vez, os catalisadores a base de rutênio apresentaram RuO_2 como fase predominante, com picos $2\theta = 28^\circ$ relativo ao plano (110), 35° do plano (101) e $54,3^\circ$ relativo ao plano (211).

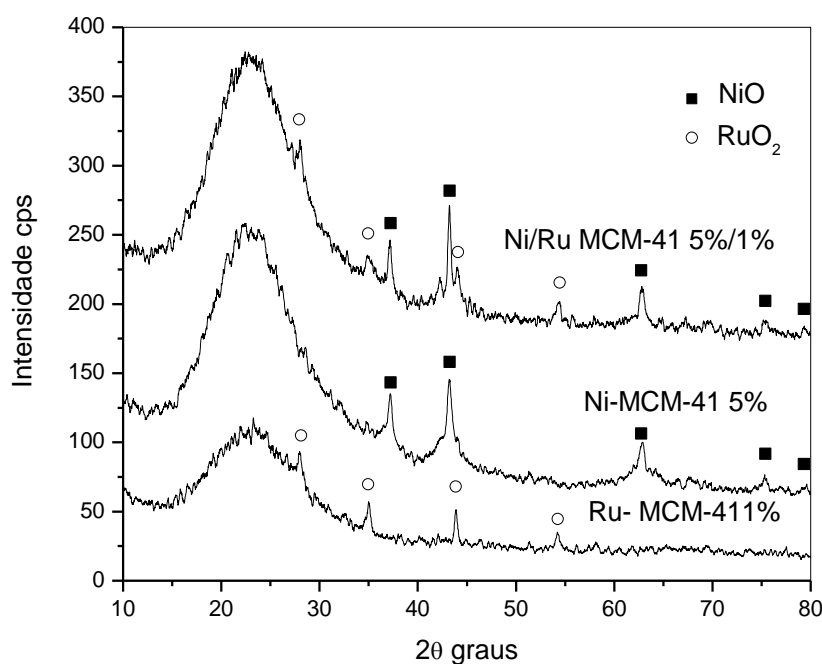


Figura 37. Difratogramas dos catalisadores Ru-MCM41 (1%), Ni/MCM-41(5%) e do Ni/Ru-MCM41 na região de alto ângulo de difração.

4.3.2. Análise quantitativa dos metais por fluorescência de raios X (XRF)

Os teores de níquel e/ou rutênio nos catalisadores foram determinados por análises de Fluorescência de raios X (FRX) e os resultados apresentados na tabela 10 confirmaram que os teores obtidos nos catalisadores preparados estão próximos aos pretendidos.

Tabela 10. Teor de Ni e Ru obtido por XRF para as amostras Ni/MCM-41, Ru/MCM-41, Ni/Ru-MCM-41.

Amostra(valor teórico)	Teor de Ni (%)	Teor de Ru (%)
Ni-MCM-41 5%	5,27	-
Ru-MCM-41 1%	-	0,78
Ni/Ru-MCM-41 5%/ 1%	5,17	0,86

4.3.3. Análise textural

A tabela abaixo descreve as propriedades texturais dos materiais preparados, obtidas por medidas de adsorção de nitrogênio.

A área superficial, o volume de poros e o diâmetro de poros diminuem significativamente após a incorporação de rutênio (Ni-Ru/MCM-41), justificando a incorporação dos componentes ativos (Ni e Ru) dentro dos mesoporos da MCM-41 (tabela 11). Observa-se assim que a quantidade de componentes ativos afeta significativamente as propriedades texturais da MCM-41 mesoporosa.

Tabela 11. Área específica, volume e diâmetro de poros obtidos pelo método de BET do suporte MCM-41 e das amostras Ni/MCM-41(5%), Ru-Ni/MCM-41, Ru-MCM-41

Amostra	Área específica ($m^2 g^{-1}$)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)
Ru- MCM-41 1%	702	0.406	2,2
Ni-MCM-41 5%	521	0.323	2,3
Ni/Ru-MCM-41 5% / 1%	464	0.238	2,0

4.3.4. Reação à temperatura programada (TPSR)

A figura 38 mostra o TPSR para reação de reforma do CH₄ com o CO₂ sobre o catalisador Ni-Ru/MCM-41. Os perfis dos fragmentos de massas utilizados são m/z = 2, 16, 28 e 44, correspondentes ao H₂, CH₄, CO e CO₂ respectivamente. Observa-se que CO₂ e CH₄ começam a ser consumidos em torno de 500°C. A conversão de ambos cresce com o aumento da temperatura, atingindo um máximo em torno de 900°C. Com o aumento da temperatura de 500 a 900°C, as quantidades de CO e H₂ aumentam consideravelmente, enquanto as de CO₂ e CH₄ diminuem gradativamente, observa-se formação considerável de H₂.

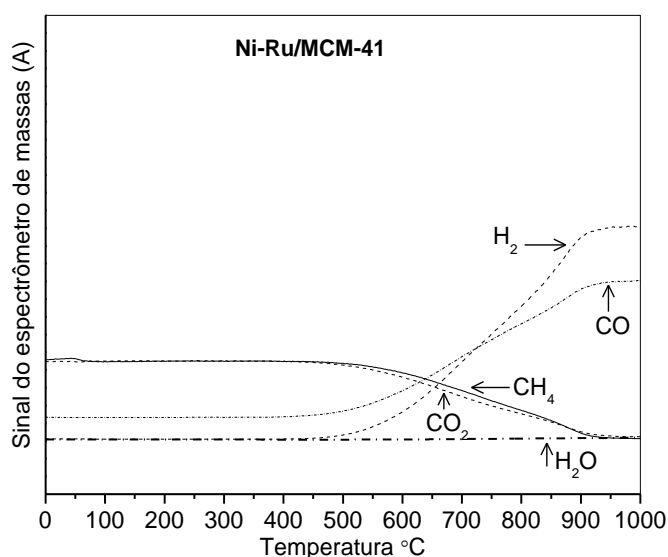


Figura 38. Perfil do TPSR - CH₄ com catalisador Ni-Ru/MCM-41.

A figura 39 ilustra os perfis de conversão do metano em função da temperatura. Observa-se que no sistema bimetálico Ni-Ru/MCM-41 a ativação de metano começa em torno de 450°C, sua conversão aumenta rapidamente até alcançar o valor de 97% em torno de 950°C, e então se estabiliza. Por sua

vez, no sistema Ni/MCM-41 a conversão de metano começa em aproximadamente 400°C, aumentando até alcançar 88% de conversão em torno de 900°C. Tomando-se como medida da atividade catalítica, a temperatura em regiões de isoconversão (por exemplo, 10% Figura 39) observa-se que o sistema a base de Ni 5% apresentou-se o mais ativo.

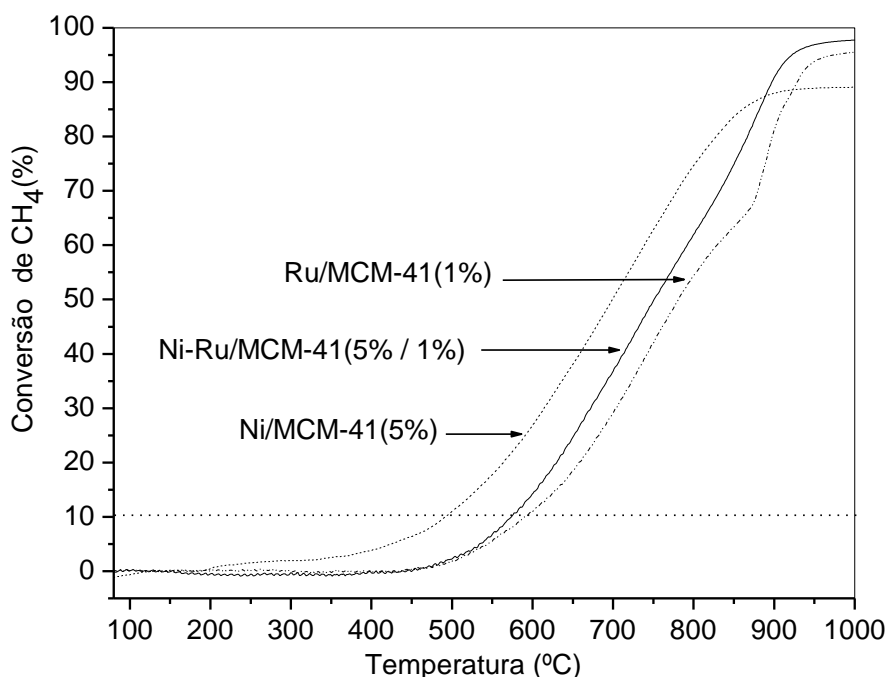


Figura 39. Conversões de metano vs temperatura calculadas a partir dos experimentos de TPSR dos catalisadores: Ni-Ru/MCM-41; Ni/MCM-41(5%); Ru/MCM-41(1%).

4.3.5. Testes catalíticos

A figura 40 indica que a conversão do CO₂ foi sempre maior que a conversão do CH₄. Isto pode ser devido à ocorrência da reação reversa de deslocamento simultaneamente com a reforma:



A reação de hidrogenação do CO₂ (2) é a principal responsável pela obtenção de razões H₂/CO abaixo de 1 (Souza *et al.*, 2001; Nielsen e Hansen, 1993; Souza *et al.*, 2004; Laosiripojana e Assabumrungrat, 2005; Boukha *et al.*, 2007), pois consome CH₄ enquanto CO é obtido como produto (figura 43).

De acordo com a Figura 40 e 41 os sistemas em estudo apresentaram boas conversões de metano e CO₂. Os resultados de conversão de metano estão em boa concordância com os valores apresentados na figura 39 onde a ordem de atividade foi de Ni/MCM-41(5%) > Ru-Ni/MCM-41 > Ru/MCM-41(1%).

Quanto à seletividade a hidrogênio e a CO todos os sistemas apresentaram valores acima de 86% para o H₂ e acima de 90% para o CO, com destaque para o sistema bimetálico Ru-Ni/MCM-41 com valores superiores a 88% para o H₂ e de 96% para o CO (Figuras 42 e 43). Os resultados indicaram que o acréscimo de Ru ao catalisador Ni-MCM41(5%), não propiciou um aumento na conversão do CH₄ e CO₂ para esse sistema, porém promoveu aumentos consideráveis quanto a seletividades à CO e H₂, além de exibir uma maior resistência à deposição de coque em relação ao Ni/MCM-41(5%) (Tabela 12).

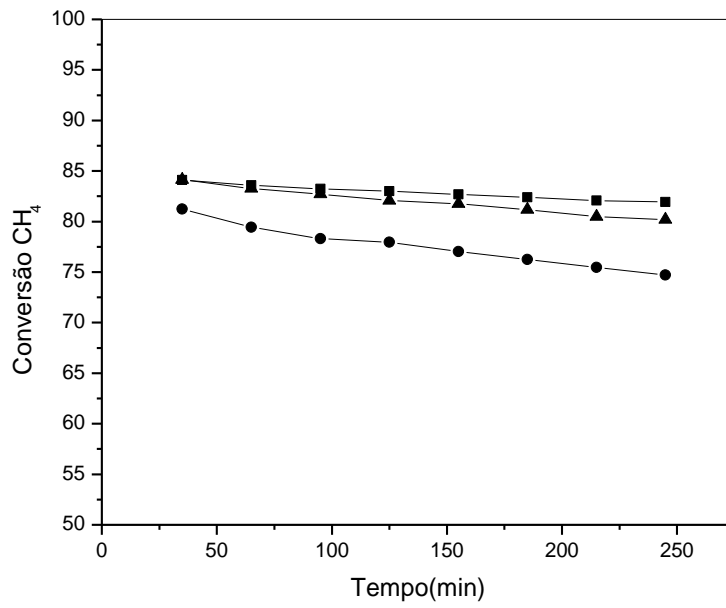


Figura 40. Gráfico de conversão do CH₄ em função do tempo para os diferentes catalisadores.

■ (Ni-MCM-41 5%); ● (Ru-MCM-41 1%); ▲ (Ni-Ru/MCM-41 5% -1%).

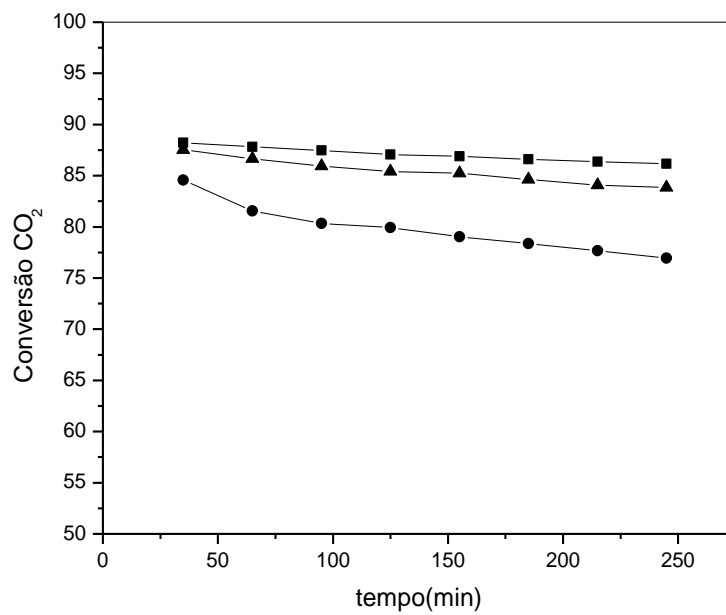


Figura 41. Gráfico de conversão do CO₂ em função do tempo para os diferentes catalisadores.

■ (Ni-MCM-41 5%); ● (Ru-MCM-41 1%); ▲ (Ni-Ru/MCM-41 5% -1%).

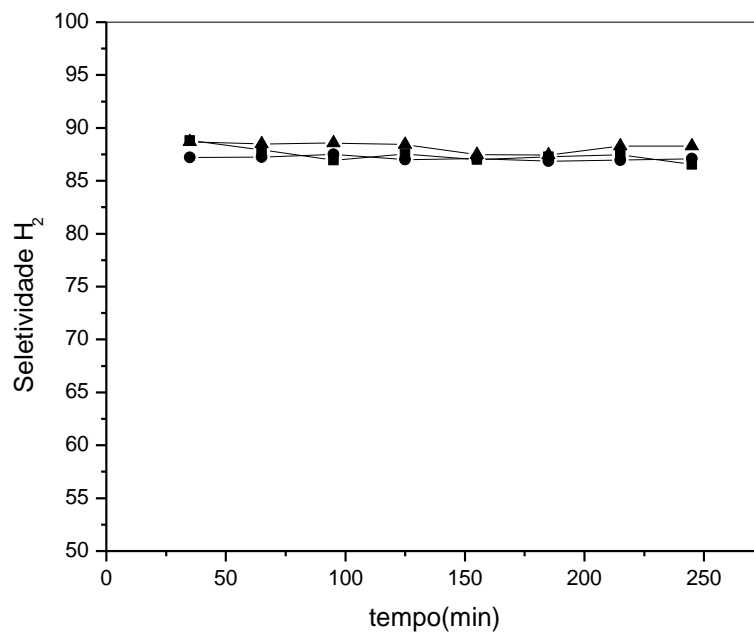


Figura 42: Gráfico de seletividade a H₂ em função do tempo para os diferentes catalisadores.

■ (Ni-MCM-41 5%); ● (Ru-MCM-41 1%); ▲ (Ni-Ru/MCM-41 5% -1%).

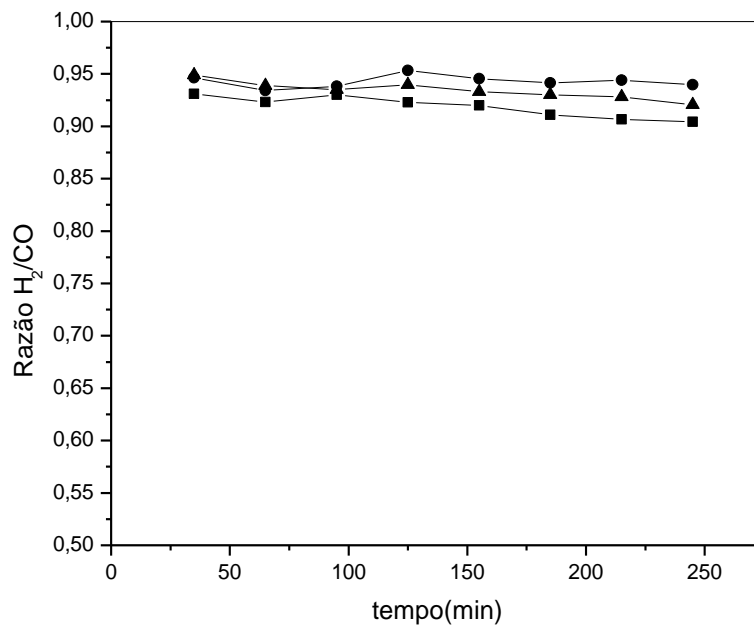


Figura 43: Variação da razão H₂/CO em função do tempo para os diferentes catalisadores.

■ (Ni-MCM-41 5%); ● (Ru-MCM-41 1%); ▲ (Ni-Ru/MCM-41 5% -1%).

Os resultados da tabela 12 indicam que a desativação catalítica através da formação de carbono obedece a seguinte ordem Ru/MCM-41(1%) > Ru-Ni/MCM-41 > Ni/MCM-41(5%), esses resultados estão em concordância com a literatura já que pesquisas indicam que catalisadores suportados contendo os metais nobres Ru, Rh, Ir, Pt e Pd apresentam maior resistência à formação de carbono na reação do CH₄ com CO₂ (Wang e Lu, 1996; Nielsen e Hansen, 1993) em relação aos catalisadores suportados a base de níquel. (figuras TPSR com delta entre CO e H₂).

Tabela 12. Determinação do teor de carbono elementar (%).

<i>Amostras</i>	<i>Teor de carbono (%)</i>
Ni/MCM-41 (5%)	0.3100
Ru/MCM-41 (1%)	0.0170
Ni-Ru/MCM-41 (5%/1%)	0.0645

4.4. Sistemas Ni/SiO₂ e Ni/MCM-41, Estudo do Suporte e do teor Fase Ativa.

4.4.1. Análise quantitativa dos metais por fluorescência de raios – X (XRF)

A Tabela 13 ilustra os teores de níquel dos catalisadores determinados por XRF. Os resultados de XRF indicam que os teores dos metais incorporados estão em correspondência com os valores teóricos que são em torno de 10 e 20% de níquel.

Tabela 13. Teor de Ni obtido por XRF para as amostras Ni/MCM-41.

Amostras (valor teórico)	Teor de Ni (%)
MCM-41	-
10%Ni/MCM-41	9,6
20%Ni/MCM-41	18,1
SiO ₂	-
10%Ni/SiO ₂	9,5
20%Ni/SiO ₂	19,5

4.4.2. Análise Textural

As análises de BET mostram que o suporte MCM-41 foi obtido com alta área específica, $1063\text{m}^2\text{g}^{-1}$, em concordância com dados da literatura (Jin *et al.*, 2000; Amama *et al.*, 2005). Segundo os resultados obtidos (tabela 14), nos catalisadores suportados em MCM-41 há uma diminuição mais pronunciada da área específica e do volume de poros, em relação ao suporte, do que nos catalisadores Ni/SiO₂. Tal fato sugere que nas amostras do tipo Ni/MCM-41 há a presença de partículas de NiO maiores do que nos catalisadores suportados em sílica.

Tabela 14. Resultados de BET dos catalisadores e suportes em estudo.

<i>Amostra</i>	<i>Área BET (m²/g)</i>	<i>Vol. de poro (cm³/g)</i>	<i>Diâmetro de poro (nm)</i>
MCM-41	1063	0.941	3,5
10%Ni/MCM-41	400	0.304	3,1
20%Ni/MCM-41	339	0.194	2,3
SiO ₂	256	-	-
10%Ni/SiO ₂	207	1.113	21,44
20%Ni/SiO ₂	175	0.960	21,97

4.4.3. Difração de Raios x (DRX)

De acordo com os difratogramas dos catalisadores a base de níquel suportados em sílica e MCM-41 (Figura 44), a fase predominante é NiO, num arranjo tetragonal, com picos nos valores $2\theta = 37,2^\circ, 43,3^\circ, 62,9^\circ, 75,4^\circ, 79,4^\circ$, relativos aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) respectivamente. Observa-se que tanto nos sistemas suportados em MCM-41 quanto naqueles suportados em SiO₂ os picos relativos a NiO são mais intensos nas amostras contendo 20% de níquel, quando comparado com as amostras com teor de 10% de fase ativa. Assim, pode-se inferir que nos catalisadores com maior teor de níquel, as partículas de NiO são maiores do que aqueles contendo 10% de níquel.

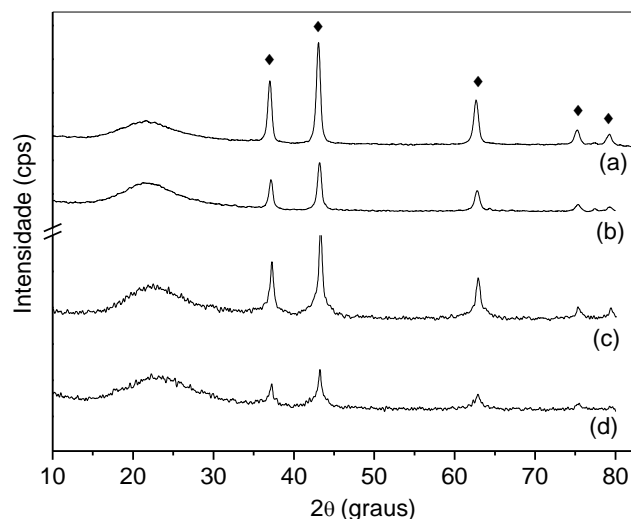


Figura 44. (1) Difratomogramas de raios-x dos catalisadores: 20%Ni/SiO₂ (a); 10%Ni/SiO₂ (b); 20%Ni/MCM-41 (c); 10%Ni/MCM-41 (d). Fase: (•) NiO.

4.4.4 Redução/Oxidação à temperatura programada (TPR-CH₄)

Os perfis de TPR-CH₄ dos catalisadores contendo 10% de níquel são mostrados na Figura 45. As amostras com teor de 20% apresentam perfis semelhantes àqueles com 10%. Analisando-se os resultados, observa-se que o perfil de TPR-CH₄ do catalisador suportado em MCM-41 apresenta picos de H₂ mais estreitos e intensos do que na amostra Ni/SiO₂. Isto sugere que no sólido Ni/MCM-41, há uma melhor distribuição de sítios do que no catalisador suportado em SiO₂. Tal fato pode ser uma conseqüência do ordenamento da estrutura da MCM-41. Observa-se nos sistemas suportados em sílica e MCM-41 (Figura 45) três picos referentes à redução de diferentes espécies de níquel. Inicialmente, em torno de 650°C, há consumo de metano com conseqüente formação de H₂ e CO, além da formação de CO₂, indicando assim a ocorrência

de reações de combustão. Tais fatos podem ser atribuídos à redução do óxido de níquel, fase predominante na amostra segundo as análises de DRX, a Ni^{1+} ou Ni^0 ; ou a reações de combustão via oxigênio da rede do suporte. Em temperaturas superiores a $800^{\circ}C$, o consumo de metano pode ser atribuído à redução de espécies de níquel intimamente ligadas ao suporte e/ou a dissociação do metano, sobre a superfície do catalisador, gerando H_2 e coque.

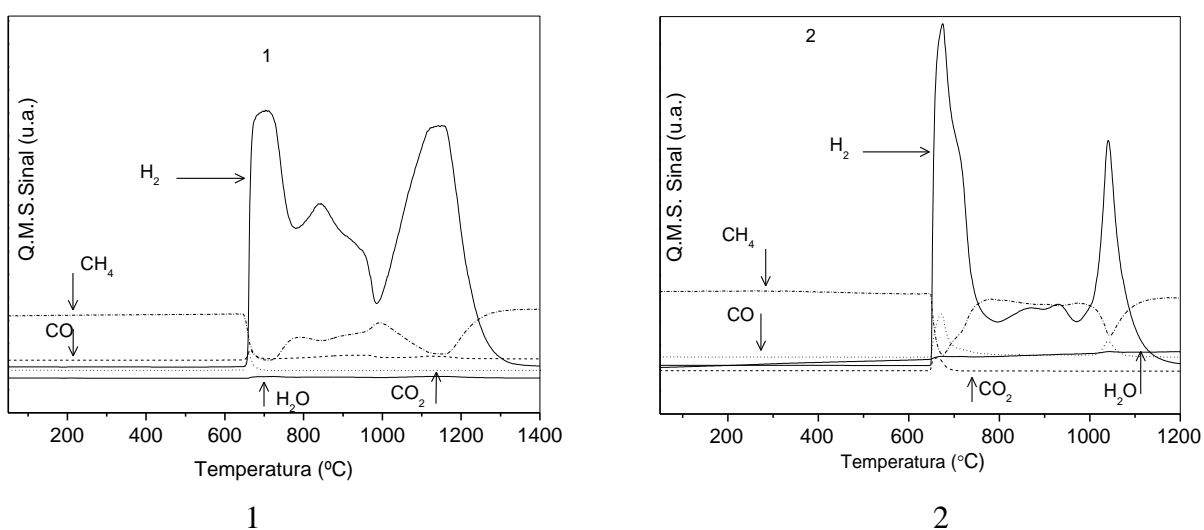


Figura 45. Perfis de TPR-CH₄ das amostras: 10% Ni/SiO₂ (1); 10% Ni/MCM-41 (2).

4.4.5 Reação à temperatura programada (TPSR)

Os perfis de TPSR sobre catalisadores 10%Ni/MCM-41 e 10%Ni/SiO₂ são mostrados na Figura 46. As amostras com teor de 20% apresentam perfis semelhantes àqueles com teor de 10%. Segundo tais análises, o metano começa a ser consumido, sobre os sistemas suportados em sílica e MCM-41 em temperaturas próximas, mostrando assim que a variação do suporte não altera significativamente a temperatura de adsorção do metano. Ao comparar tais dados com aqueles obtidos por TPR-CH₄ observa-se que a adsorção do

metano nestes sistemas é favorecida em presença de sítios metálicos, em concordância com dados existentes da literatura (Jin *et al.*, 2000).

Segundo tais análises, os perfis de formação dos produtos, H₂ e CO, assim como o consumo dos reagentes, CH₄ e CO₂, são parecidos em ambos os sistemas. Com base nos dados obtidos, observa-se que tanto CO₂ quanto o CH₄ começam a ser consumidos em torno de 450°C, com consequente formação de H₂ e CO. No intervalo entre 500° a 850°C, observa-se aumento considerável da formação de CO e H₂, enquanto os sinais de CO₂ e CH₄ diminuem gradativamente, atingindo um máximo de conversão em torno de 850°C.

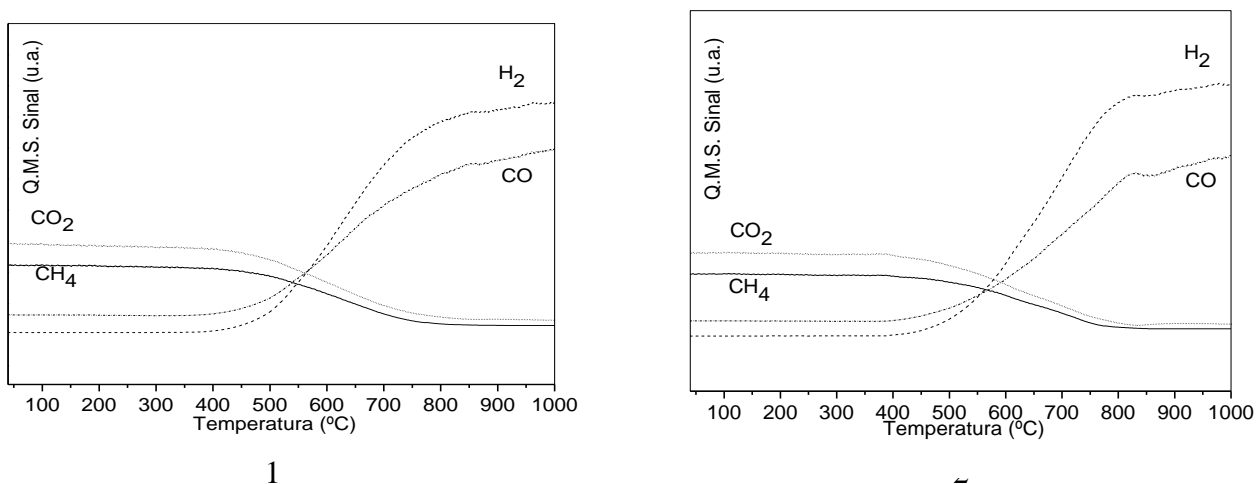


Figura 46. Perfis de TPSR dos catalisadores: 10%Ni/MCM-41 (1); 10%Ni/SiO₂ (2).

De acordo com os resultados obtidos os sistemas em estudo apresentam conversões de metano (Figura 47) próximas e elevadas (em torno de 89%) demonstrando que todos os sistemas são promissores na reforma a seco do metano. Tomando-se como medida da atividade catalítica, a temperatura em regiões de isoconversão, por exemplo 10%, observa-se que não há variação muito significativa entre os sistemas estudados. Segundo tais

resultados, nos catalisadores suportados em sílica aquele com maior teor níquel, 20%, apresentou-se o mais ativo, em concordância com dados da literatura (Dong *et al.* 2002). Entretanto, nos sistemas suportados em MCM-41 nota-se que o catalisador 10%Ni/MCM-41 apresentou-se mais ativo do que a amostra contendo 20% de fase ativa. Tal fato pode ser justificado pelas análises de XPS (tabela 15), as quais mostram que no catalisador 20%Ni/MCM-41 há um menor teor de níquel na superfície em comparação ao sistema contendo 10% de níquel.

Além disso, a área específica sofreu uma considerável diminuição com o teor de níquel (tabela 12). Desta forma, no catalisador 20%Ni/MCM-41, há menor quantidade de espécies ativas disponíveis à reação causando uma certa diminuição na conversão de metano quando comparada ao catalisador 10% Ni/MCM-41.

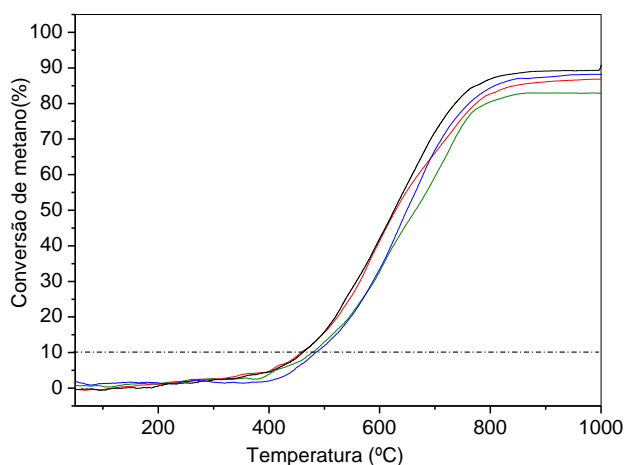


Figura 47. Conversões de metano vs temperatura, calculadas a partir dos experimentos de TPSR sobre os catalisadores: 10%Ni/MCM-41 (-); 20%Ni/MCM-41 (-); 10%Ni/SiO₂ (-); 20%Ni/SO₂ (-).

Segundo os dados obtidos através de análises de TPRS, observa-se que os sólidos suportados em sílica e MCM-41 contendo 20 e 10% de níquel,

respectivamente, apresentaram-se os mais ativos, nestas condições, na reforma a seco do metano, seguido dos catalisadores 10%Ni/SiO₂ e 20% Ni/MCM-41. Analisando-se, ainda estes sistemas, observa-se que em temperaturas superiores a 750°C, há uma queda da taxa de conversão de metano sobre o catalisador 10%Ni/SiO₂, alcançando em 1000°C uma conversão máxima de 83%, menor do que a conversão máxima da amostra análoga suportada em MCM-41.

Os sinais de H₂ e CO relativos às análises de TPSR são mostrados na Figura 48. De acordo com os resultados obtidos os catalisadores contendo 20% de níquel suportados em MCM-41 e em sílica apresentam maior produção de H₂ e CO. Segundo tais análises, observa-se que no sistema 20%Ni/MCM-41 há uma maior produção de H₂ e CO dentre os catalisadores estudados, indicando que um maior teor de níquel associado ao suporte MCM-41 confere uma maior seletividade na reação de reforma a seco do metano.

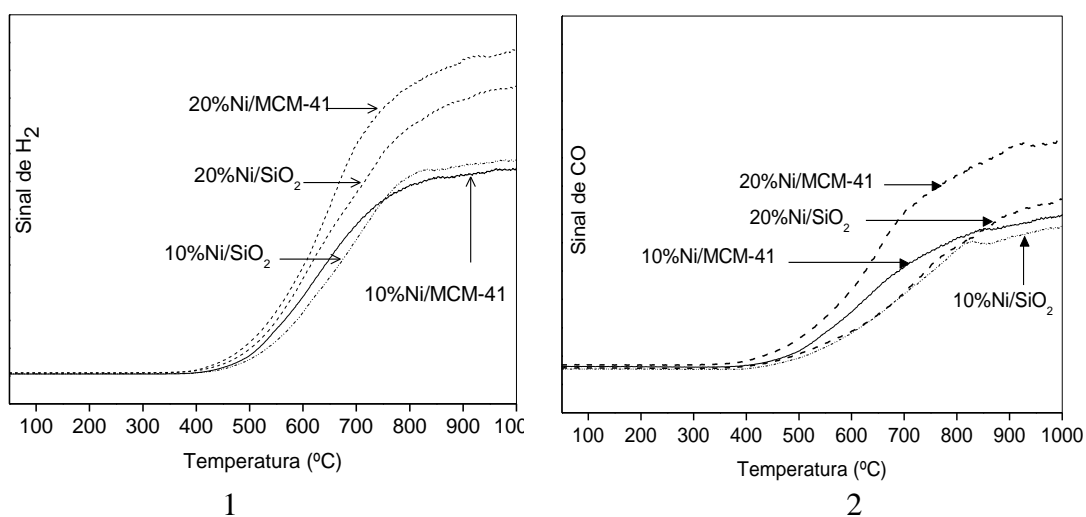


Figura 48. Sinais de H₂ (1) e CO (2), relativos aos experimentos de TPSR sobre os catalisadores: 10%Ni/MCM-41; 20%Ni/MCM-41; 10%Ni/SiO₂; 20%Ni/SiO₂.

Capítulo 5

Conclusões

A partir dos resultados apresentados pelos sistemas catalíticos Ni- MCM-41 aplicados a reforma à seco pode-se concluir que:

- O material mesoporoso MCM-41 foi obtido com elevada área específica, e elevado grau de ordenamento.
- Nota-se que a preparação por impregnação provocou uma redução significativa e crescente da área BET em relação ao suporte MCM-41, com redução em torno de 70% da área específica para o catalisador Ni-MCM-41 20% e mesmo para o catalisador Ni-MCM-41 5%, o de mais baixo teor, houve uma redução em torno de 50% da área.
- Nos catalisadores Ni-MCM-41 o teor de níquel não influencia significativamente no tamanho de cristalito estimado por DRX, tampouco na dispersão estimada por quimissorção de H₂. Estes resultados estão em concordância com os desempenhos catalíticos obtidos em termos de conversão do metano, seletividade a H₂ e temperatura de início de reação obtida por TPSR. O sistema Ni-MCM-41 10 %, entretanto, apresentou um desempenho ligeiramente superior, dentre os catalisadores utilizados na reforma do metano com dióxido de carbono.
- Os resultados de TOF obtidos sugerem que o catalisador apresenta uma considerável sensibilidade à estrutura das partículas metálicas e interação com o suporte.

A partir dos resultados apresentados pelos sistemas catalíticos Ru-MCM-41 e Ni/Ru-MCM-41 aplicados a reforma à seco pode-se concluir que:

- Todos os sistemas apresentaram altas conversões e seletividades na reação de reforma do metano com CO₂, com valores acima de 86% para o H₂ e acima de 90% para o CO.
- A adição do rutênio ao catalisador a base de níquel suportado em MCM-41 promoveu a seletividade a hidrogênio atingindo valores superiores a 89%, contudo menores conversões de metano e CO₂ que o sistema Ni/MCM-41 (5%). Além disso, a adição de rutênio minimizou a deposição de coque nos catalisadores.

A partir dos resultados apresentados pelos sistemas catalíticos Ni/SiO₂ e Ni/MCM-41 aplicados à reforma a seco pode-se concluir que:

- Os catalisadores sintetizados mostraram-se ativos na reforma do metano com CO₂. As análises de TPSR revelaram que os sistemas suportados em MCM-41 apresentaram bom desempenho catalítico quanto às conversões à CH₄ e CO₂, sendo um pouco mais ativos na reforma a seco do metano quando comparado aos sistemas suportados em sílica.

- Os sistemas a base de Ni/MCM-41 apresentaram maior produção de H₂ e CO dentre os catalisadores estudados, indicando que o suporte MCM-41 favoreceu um sistema catalítico mais seletivo.

Capítulo 6
Referências

REFERÊNCIAS

- AASBERG, K., HANSEN, J.H. BAK., CHRISTENSEN, T.S., DYBKJAER, I., CHRISTENSEN, P. S., C. NIELSEN, S., MADSEN, W.S.E.L., e NIELSEN, J.R., Technologies for large-scale gas conversion, *Applied Catalysis A: General*, 221, 379–387, 2001.
- ALBA, M. D., LUAN, Z., e KLINOWSKI, JACEK., Titanosilicate Mesoporous Molecular Sieve MCM-41: Synthesis and Characterization, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 2178 – 2182, 1996.
- AMAMA, P.B., LIM, S., CIUPARU, D., PFEFFERLE, L., e HALLER, G.L., Hydrothermal synthesis of MCM-41 using different ratios of colloidal and soluble silica, *Microporous and Mesoporous Materials*, 81,191-200, 2005.
- APARICIO, P. F., RAMOS, I.R., ANDERSON, J. A., e RUIZ, A. G., Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 202, 183-196, 2000.
- ARAUJO, A. S., e JARONIEC, M., Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, *Thermochimica Acta* , 363, 175-180, 2000.
- ARMOR, J. N., The multiple roles for catalysis in the production of H₂, *Applied Catalysis A: General*, 176, 159-176, 1999.

- ASHOK, J., KUMAR, S. N., VENUGOPAL, A., KUMARI D. V., e SUBRAHMANYAM, M., COX-free H₂ production via catalytic decomposition of CH₄ over Ni supported on zeolite catalysts, *Journal of Power Sources*, 164, 809-814, 2007.

- BERNDT, H., MARTIN, A., BRÜCKNER, A., SCHREIER, E., MÜLLER, D., KOSSLICK, H., WOLF G. -U., e LÜCKE, B., Structure and Catalytic Properties of VO_x/MCM Materials for the Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde, *Journal of Catalysis*, 191, 384–400, 2000.

- BHARADWAJ, S. S., E SCHMIDT, L. D., Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas, *Fuel Processing Technology*, 42, 109-127, 1995.

- BITTER, J. H., SESHAN, K., e LERCHER, J. A., Mono and Bifunctional Pathways of CO₂/CH₄ Reforming over Pt and Rh Based Catalysts, *Journal of catalysis*, 176, 93-101, 1998.

- BLIN, J. L., OTJACQUES, C., HERRIER, G., e SU, B-L., Kinetic study of MCM-41 synthesis, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 75-86, 2001.

- BOUKHA, ZOUHAIR., KACIMI, M., PEREIRA, M.F.R., FARIA J. L., FIGUEIREDO, J.L., E ZIYAD M., Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite, *Applied Catalysis A: General*, 317, 299-309, 2007.

- CARVALHO, A.W., Oxidação Seletiva de Hidrocarbonetos Saturados Catalisada por Metais de Transição Incorporados em Peneiras Moleculares do Tipo MCM-41. Tese – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. 1997.

- CHANG, J.S., PARK, S., e CHON, H., Catalytic activity and coke resistance in the carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over zeolite-supported Ni catalysts, Applied Catalysis A: General, 145, 111-124, 1996.

- CHEN, Y., TOMISHIGE, K., YOKOYAMA, K., FUJIMOTO, K., Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂, Applied Catalysis A: General 165, 335-347, 1997.

- CHENG, Z., WU, Q., LI, J., e ZHU, Q., Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst Catalysis Today, 30, 147-155, 1996.

- CHENG, Z.X., ZHAO, X.G., LI, J.L., e ZHU, Q.M., Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/g-Al₂O₃ catalyst, Applied Catalysis A: General, 205, 31–36, 2001.

- CIESLA, U., e SCHÜTH, F., Ordered mesoporous materials Microporous and Mesoporous Materials, 27, 131-149, 1999.

- CRISAFULLI, C., GALVAGNO, S., MAGGIORE, R., MINICO, S., SCIRE, S., CO₂ reforming of methane over Ni–Ru and Ni–Pd bimetallic catalysts *Catalysis Letters*, 59, 21–26, 1999.

- CRISAFULLI, C., MINICÒ, S., SCIRÈ, S., E SOLARINO, L. Ni–Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane *Applied Catalysis A: General*, 225, 1-9, 2002.

- CUI, Y., ZHANG, H., XU H., e LI., W., Kinetic study of the catalytic reforming of CH₄ with CO₂ to syngas over Ni/ α -Al₂O₃ catalyst: The effect of temperature on the reforming mechanism *Applied Catalysis A: General*, 318, 79-88, 2007.

- DAMEN, K., TROOST, M. V., FAAIJ, A., e TURKENBURG, W., A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO₂ capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies, *Progress in Energy and Combustion Science*, 32, 215–246, 2006.

- DELANNAY, F., *Characterization of heterogêneos catalysts*. New York. Moreal Dekker, Inc. 325-356,1984.

- DIAS, J. A.C., e ASSAF, J.M., Autothermal reforming of methane over Ni/O-Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals, *Journal of Power Sources*,130, 106–110, 2004.

- DICKS A.L., Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow, *Journal of Power Sources*, 61, 113-124, 1996.

- DISKIN, A.M., CUNNINGHAM, R. H., e ORMEROD, R. M., The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts, *Catalysis Today*, 46, 147-154, 1998.

- DONG W.S., ROH, H., JUN, K., PARK, P., e OH, Y., Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content, *Applied Catalysis A: General*, 226, 63-72, 2002.

- DRY, M.E., The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 *Catalysis Today*, 71, 227–241, 2002.

- DYBKJAER, I., Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes, *Fuel Processing Technology*, 42, 85-107, 1995.

- EDWARDS, J. H., e MAITRA, A. M., The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications, *Fuel Processing Technology*, 42, 269-289, 1995.

- FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbekian, 112-118, 1989.

-FROMENT, G. F., Production of synthesis gas by steam and CO₂-reforming of natural gas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 163, 147-156, 2000.

- GRONCHI, P., CENTOLA, E., e ROSSO, R. D., Dry reforming of CH₄ with Ni and Rh metal catalysts supported on SiO₂ and La₂O₃, *Applied Catalysis A: General*, 152, 83-92, 1997.

- GUO, J., LOU, H., e ZHENG, X., The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst, *Carbon*, 45, 1314–1321, 2007.

- HAGHIGHI, M., SUN Z., WU, J., BROMLY, J., WEE, H.L., NG, E., WANG, Y., e ZHANG, D., On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char, *Proceedings of the Combustion Institute*, 31, 1983-1990, 2007.

- HOU, Z., YOKOTA, O., TANAKA, T., e YASHIMA, T., Characterization of Ca-promoted Ni/ α -Al₂O₃ catalyst for CH₄ reforming with CO₂, *Applied Catalysis A: General*, 253, 381-387, 2003.

- HUI, K.S., e CHAO, C.Y.H., Synthesis of MCM-41 from coal fly ash by a green approach: Influence of synthesis pH, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1135-1148, 2006.

- JIA, J., WANG, Y., TANABE, E., SHISHIDO, T., e TAKEHIRA, K., Carbon fibers prepared by pyrolysis of methane over Ni/MCM-41 catalyst, *Microporous and Mesoporous Materials*, 57, 283-289, 2003.

- JIN, R., CHEN, Y., LI, W., CUI, W., JI, Y., YU, C., e JIANG, Y., Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 201, 71-80, 2000.

- JING, Q., LOU, H., FEI, J., HOU, Z., e ZHENG, X., Syngas production from reforming of methane with CO₂ and O₂ over Ni/SrO–SiO₂ catalysts in a fluidized bed reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1245-1251, 2004.

- JOHNSTON, B., MAYO, M. C., E KHARE, A., Hydrogen: the energy source for the 21st century, *Technovation*, 25, 569-585, 2005.

- JÓŹWIAK, W.K., NOWOSIELSKA, M., e RYNKOWSKI, J., Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal: I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni–Rh catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 280, 233-244, 2005.

- JUAN, J., ROMÁN, M.C., ILLÁN, M.J., Catalytic activity and characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methane reforming, *Applied Catalysis A: General*, 264, 169–174, 2004.

- KUMAR, N., MÄKI-ARVELA, P., HAJEK, J., SALMI, T., MURZIN, D. Y., HEIKKILÄ, T., LAINE, E., LAUKKANEN, P., e VÄYRYNEN, J., Physico-chemical and catalytic properties of Ru–MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyst: influence of Ru modification methods, *Microporous and Mesoporous Materials*, 69, 173-179, 2004.
- LAOSIRIPOJANA, N., e ASSABUMRUNGRAT, S., Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria, *Applied Catalysis B: Environmental*, 60, 109-118, 2005.
- LENSVELD, D. J., MESU, J. G., DILLEN, A. J., e JONG K. P., Synthesis and characterization of MCM-41 supported nickel oxide catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, 44-45, 401-407, 2001.
- LI, X., JI, W., ZHAO, J., WANG, S., e AU, C., Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15, *Journal of Catalysis*, 236, 181-189, 2005.
- LI, Z., GAO, L., e ZHENG, S., SEM, XPS, and FTIR studies of MoO₃ dispersion on mesoporous silicate MCM-41 by calcination, *Materials Letters*, 57, 4605-4610, 2003.
- LIN, W., CAI Q., PANG, W., YUE, Y., E ZOU, B., New mineralization agents for the synthesis of MCM-41, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, 187–196, 1999.

- MARK, M. F., e MAIER, W. F., CO₂-Reforming of Methane on Supported Rh and Ir Catalysts, *Journal of catalysis*, 164, 122–130, 1996.

- NIELSEN, J. R. R., New aspects of syngas production and use, *Catalysis Today*, 63, 159–164, 2000.

- NIELSEN, J. R. R., Syngas in perspective, *Catalysis Today*, 71, 243–247, 2002.

- NIELSEN, J. R. R., e HANSEN, J. H. B., CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals, *Journal of catalysis*, 144, 38-49, 1993.

- PÂRVULESCU, V., ANASTASESCU, C., e SU, B. L., Bimetallic Ru-(Cr, Ni, or Cu) and La-(Co or Mn) incorporated MCM-41 molecular sieves as catalysts for oxidation of aromatic hydrocarbons, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 211, 143-148 2004.

- PEÑA, M. A., GÓMEZ, J. P., e FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production, *Applied Catalysis A: General*, 144, 7-57, 1996.

- QIN, D., LAPSZEWICZ, J., E JIANG, X., Comparison of Partial Oxidation and Steam-CO₂ Mixed Reforming of CH₄ to Syngas on MgO-Supported Metals, *Journal of Catalysis*, 159, 140-149, 1996.

- ROSS, J.R.H., Natural gas reforming and CO₂ mitigation, *Catalysis Today*, 100, 151–158, 2005.

- RUCKENSTEIN, E., e WANG H. Y., Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 204, 257-263, 2000.

- SALES, E.A., BUGLI, G., ENSUQUE, A., MENDES, M.J., e BOZON-VERDURAZ, F., Palladium catalysts in the selective hydrogenation of hexa-1,5-diene and hexa-1,3-diene in the liquid phase. Effect of tin and silver addition, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 491-498, 1999.

- SANTOS, T.S.M., Síntese de materiais híbridos micro e mesoporosos MCM-41/ZSM-5 para reforma catalítica do n-Octano. Tese – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.2004.

- SAYARI, A., *Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves*, *Chemistry of Materials*, 8, 1840-1852,1996.

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

- SEOK, S., CHOI, S.H., PARK, E.D., HAN, S.H., e LEE, J.S., Mn-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts for Stable Carbon Dioxide Reforming of Methane, *Journal of Catalysis*, 209, 6-15, 2002.

- SONG, X., e GUO, Z., Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas, *Energy Conversion and Management*, 47, 560–569, 2006.

- SOUZA, M M. V. M., ARANDA D. A. G.,Y e SCHMALY, M., Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts, *Journal of Catalysis* 204, 498–511, 2001.

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

- SZEGEDI, Á., POPOVA, M., MAVRODINOVA, V., URBÁN, M., KIRICSI, I., e MINCHEV, C., Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 materials with spherical morphology and their catalytic activity in toluene hydrogenation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 99, 149-158, 2007.

- TANG, S. -B., QIU, F. -L., e LU, S. -J., Effect of supports on the carbon deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO₂, *Catalysis Today*, 24, 1995, 253-255.

- TOMISHIGE, K., YAMAZAKI, O., CHEN, Y., YOKOYAMA, K., LI, X., e FUJIMOTO, K., Development of ultra-stable Ni catalysts for CO₂ reforming of methane, *Catalysis Today*, 45, 35-39, 1998.

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

- TSANG, S.C., CLARIDGE, J.B., e GREEN, M.L.H., Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas, *Catalysis Today*, 23, 3-15, 1995.

- TSENG, P., LEE, J., e FRILEY, P., A hydrogen economy: opportunities and challenges, *Energy*, 30, 2703-2720, 2005.

- WANG, S., e LU, G. Q. M., Carbon Dioxide Reforming of Methane to Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art, *Energy & Fuels* 10, 896-904, 1996.

- WANG, S., e LU, G. Q. M., Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor, *Applied Catalysis A: General*, 169, 271-280, 1998^a.

- WANG, S., e LU, G. Q. M., CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique, *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 269-277, 1998^b.

- WANG, S., LI, Y., LU, J., HE, M., e JIAO H., A detailed mechanism of thermal CO₂ reforming of CH₄ Journal of Molecular Structure: Theochem, 673, 181-189, 2004.

- WANG, W., e SONG, M., Preparation of high nickel-containing MCM-41-type mesoporous silica via a modified direct synthesis method Materials Research, Bulletin, 40, 1737-1744, 2005.

- WOJCIESZAK, R., MONTEVERDI, S., MERCY, M., NOWAK, I., ZIOLEK, M., E BETTAHAR, M. M., Nickel containing MCM-41 and AIMCM-41 mesoporous molecular sieves: Characteristics and activity in the hydrogenation of benzene, Applied Catalysis A: General, 268, 241-253, 2004.

- XU, Z., LI, Y., ZHANG, J., CHANG, L., ZHOU, L., E DUAN, Z. Bound-state Ni species — a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming, Applied Catalysis A: General, 210, 45-53, 2001.

- VERYKIOS, X. E., Mechanistic aspects of the reaction of CO₂ reforming of methane over Rh/Al₂O₃ catalyst, Applied Catalysis A: General, 255, 101-111, 2003.

- YANG, M., e PAPP, H. CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable Pt/MgO catalysts, Catalysis Today, 115, 199-204, 2006.

- ZHANG, Z., e VERYKIOS, X.E., Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts, Applied Catalysis A: General, 138, 109-133 1996.

- ZHANG, J., WANG, H., e DALAI, A.K., Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, Journal of Catalysis, 249, 298–308, 2007.

Anexos

Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

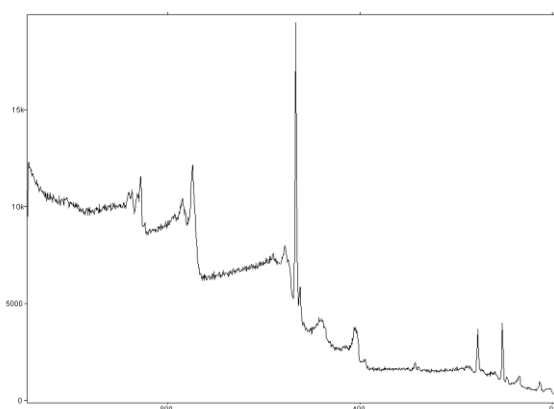
MCM 41 20% Ni				
Elemento	EI(eV)	Ec	Areas	% Atômico
<i>C 1s</i>	285	968,6	370,51	2,50
<i>O 1s</i>	532	721,6	21101,16	67,39
<i>Si 2p</i>	99	1154,6	3820,09	25,00
<i>Ni 2p</i>	855	398,6	6466,16	5,11
				100,00

MCM 41 15 % Ni				
Elemento	EI(eV)	Ec	Areas	% Atômico
<i>C 1s</i>	285	968,6	805,91	6,31
<i>O 1s</i>	532	721,6	17818,95	66,12
<i>Si 2p</i>	99	1154,6	3149,02	23,84
<i>Ni 2p</i>	855	398,6	4059,31	3,73
				100,00

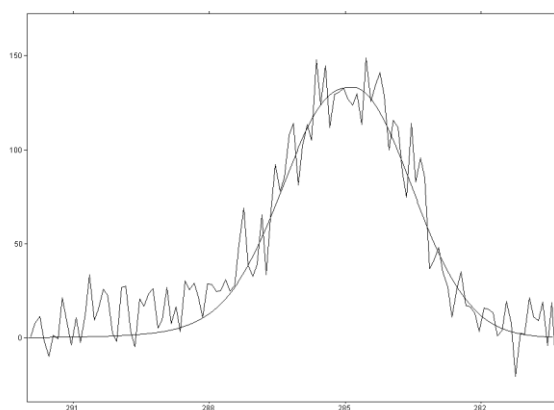
MCM 41 10 % Ni				
Elemento	EI(eV)	Ec	Areas	% Atômico
<i>C 1s</i>	285	968,6	469,98	3,63
<i>O 1s</i>	532	721,6	18243,89	66,77
<i>Si 2p</i>	99	1154,6	3191,68	23,83
<i>Ni 2p</i>	855	398,6	6364,23	5,76
				100,00

Tabelas de areas e % Atômica

Ni/MCM-41 10%

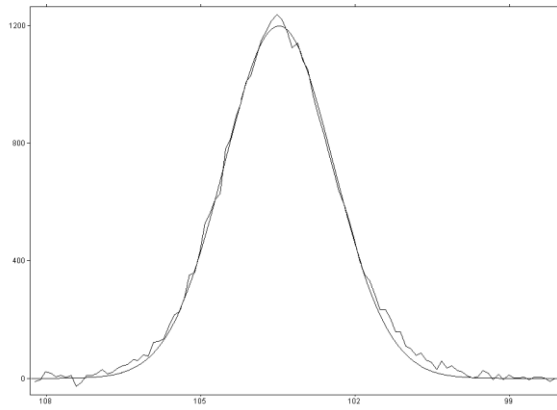


Name	Area	Position	Height	Width
C1s	469.98	284.823	133.218	3.0186



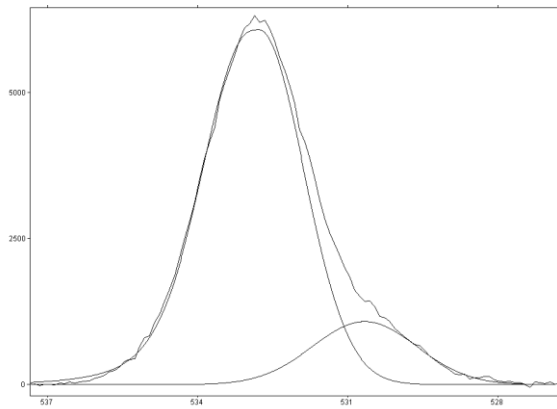
Regiao C1s

Name	Area	Position	Height	Width
Si2p1/22p3/2	3191.689	103.484	1197.969	2.5029



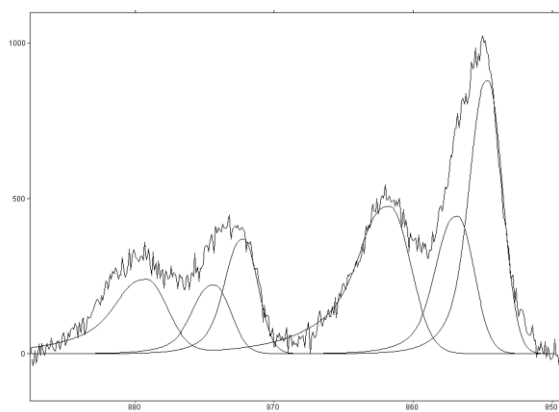
Regiao Si2p

Name	Area	Position	Height	Width
O1s	2812.449	530.667	1078.495	2.45
O1s	15431.45	532.776	6067.32	2.1



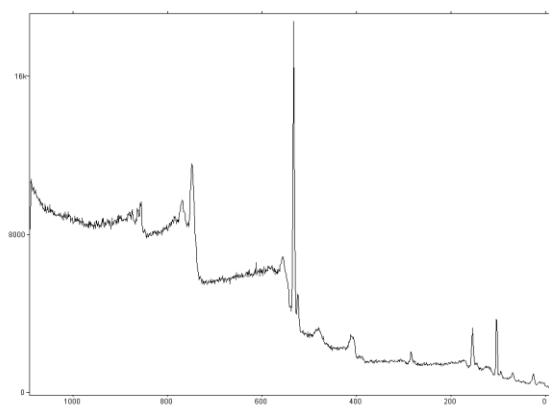
Regiao O1s

Name	Area	Position	Height	Width
Ni2p3/2	3956.146	854.602	878.777	2.4
Ni2p3/2	2408.093	856.812	441.946	2.75
S	3979.087	861.689	473.66	3.5

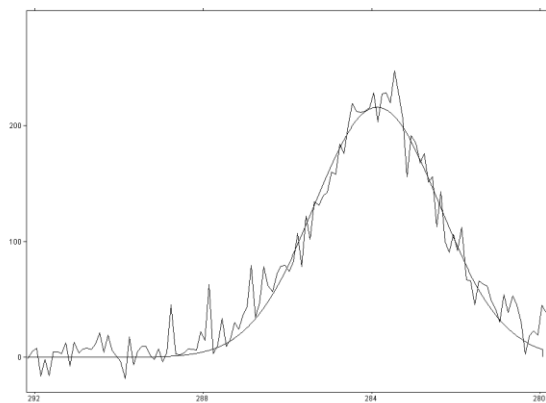


Regiao Ni2p

Ni/MCM-41 15%

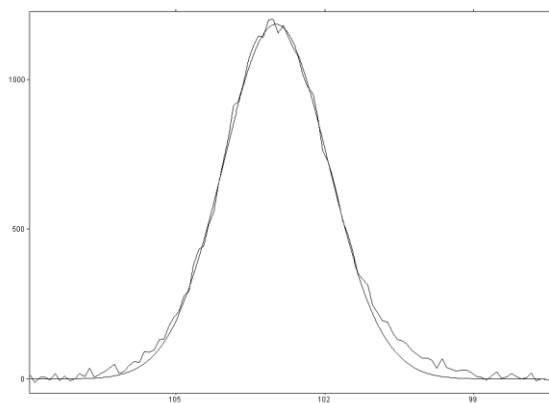


Name	Area	Position	Height	Width
C1s	805.912	283.874	215.925	3.5178



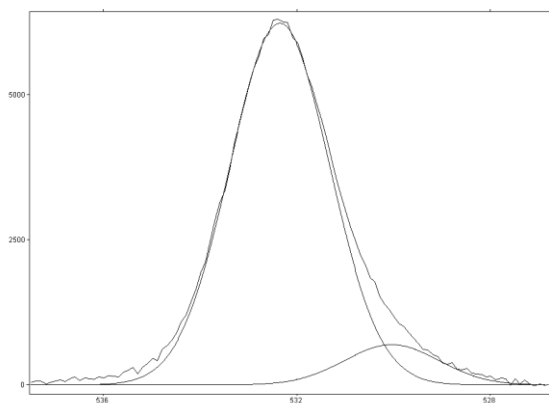
Regiao C1s

Name	Area	Position	Height	Width
Si2p1/22p3/2	3149.027	102.985	1183.8	2.499



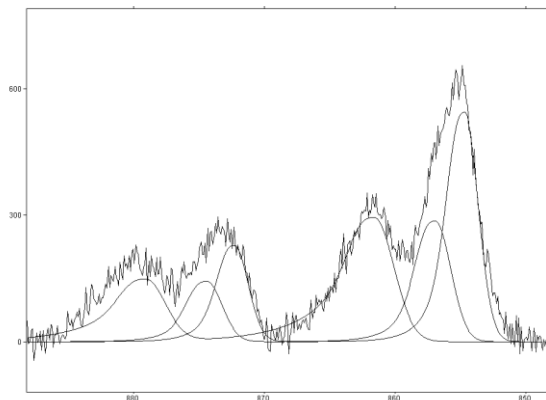
Regiao Si2p

Name	Area	Position	Height	Width
O1s	1695.421	530.041	692.595	2.3005
O1s	16123.53	532.355	6233.357	2.43



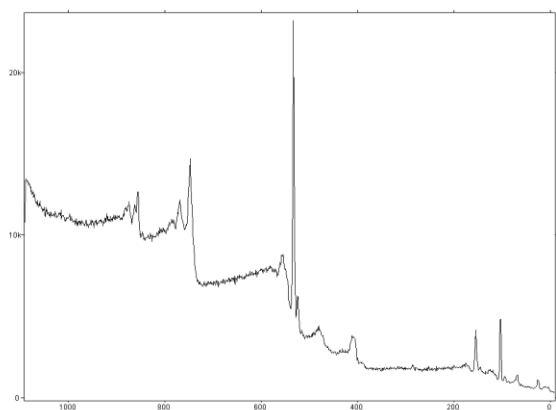
Regiao O1s

Name	Area	Position	Height	Width
Ni2p3/2	2500.341	854.681	544.063	2.45
Ni2p3/2	1558.974	856.915	286.108	2.75
S	2483.585	861.584	294.619	3.5

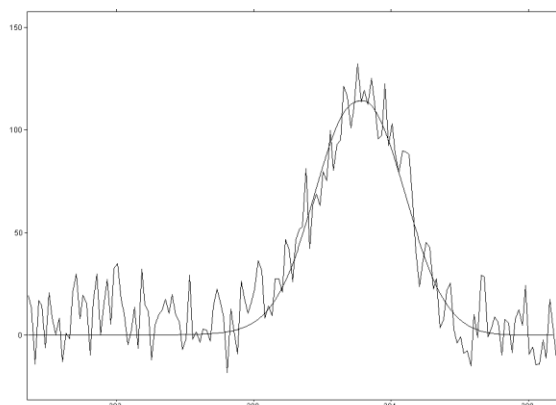


Regiao Ni2p

Ni/MCM-41 20%

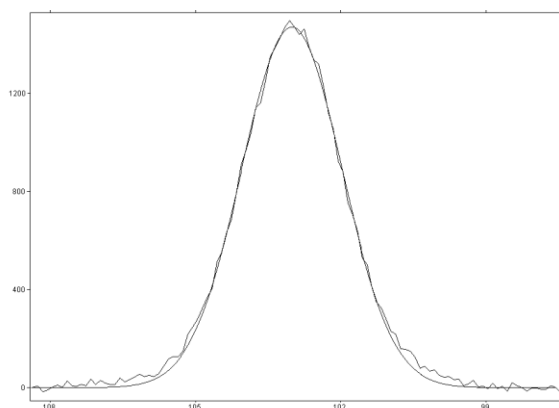


Name	Area	Position	Height	Width
C1s	370.519	284.811	114.215	2.85



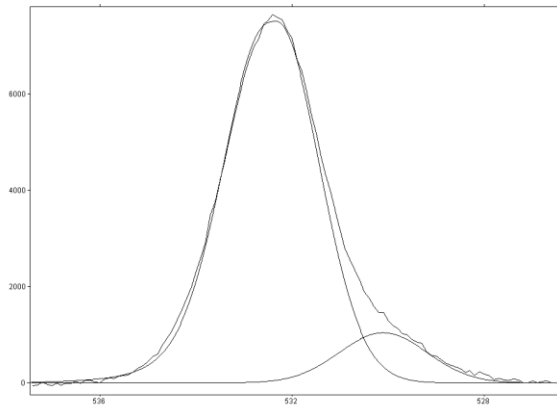
Regiao C1s

Name	Area	Position	Height	Width
Si2p1/22p3/2	3820.097	103.007	1469.591	2.442



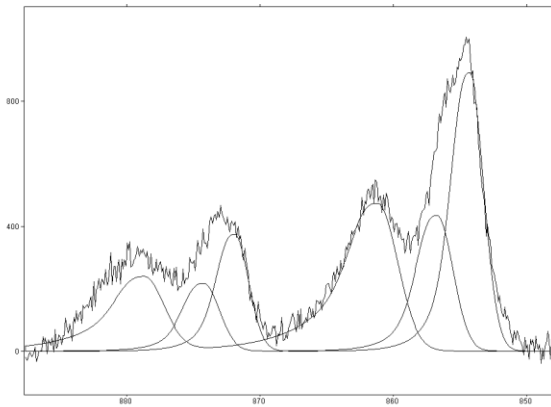
Regiao Si2p

Name	Area	Position	Height	Width
O1s	2380.858	530.107	1040.33	2.15
O1s	18720.31	532.329	7511.794	2.1



Regiao O1s

Name	Area	Position	Height	Width
Ni2p3/2	4099.121	854.296	891.951	2.45
Ni2p3/2	2367.046	856.724	434.411	2.75
S	3989.785	861.181	473.629	3.5



Regiao Ni2p