



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Simone Pereira de Lima

**“Efeito do Alumínio nas Propriedades de Catalisadores
de Níquel suportado em óxido de Lantânio”**

**Salvador
2007**

Simone Pereira de Lima

**Efeito do Alumínio nas Propriedades de Catalisadores
de Níquel suportado em óxido de Lantânio**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade Federal
da Bahia como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.a Dr.a Maria do Carmo Rangel

**Salvador-Bahia
2007**

O temor do Senhor é o principio da sabedoria,
mas os loucos desprezam
a sabedoria e o ensino

Provérbios 1:7

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer ao meu Senhor Jesus, minha fortaleza e meu refúgio.

À professora Maria do Carmo Rangel por sua orientação no desenvolvimento desse trabalho, por ter me aceitado no seu grupo com muito carinho, dedicação e cuidado.

A minha querida amiga Manuela, pela amizade e grande contribuição para o desenvolvimento desse trabalho. Aos meus amigos Lindaura, Sara, Rosidalva, Viviane, Adriana Fróes, Márcia, Peterson, Rennan, Nilson, Robert, Joselito e Renato.

A Mário Nilo pelas dicas do mestre e pela amizade que cresceu a cada dia.

Aos colegas e amigos do GECCAT, em especial a Antônia, Adriana e Nilo pelos longos tempos que passamos juntos na otimização do teste catalítico.

Ao Sr. Pereira, pela atenção e amizade.

Ao Professor Dr. Patrício Reys, pelas análises de dessorção à temperatura programada empregando amônia.

Ao Professor Dr. José Luis Garcia Fierro, pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X.

Ao meu querido e amado marido Edmilson, que é um presente de Deus na minha vida. Aos meus pais Ivan e Edite por toda a dedicação e amor.

Aos funcionários do Instituto de Química, em especial a Cristóvão, Paulo, Egidia, Ana e Alice.

À CAPES pelo apoio financeiro

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

Devido ao desenvolvimento econômico dos países, a demanda de energia tem crescido nos últimos anos. O gás natural representa uma importante função no suprimento da demanda de combustíveis nos próximos anos, substituindo o petróleo em algumas aplicações. Seu consumo é inferior à capacidade de produção e, desta maneira, novas tecnologias tem sido desenvolvidas com o objetivo de transformar o gás natural em produtos de maior valor agregado. Entre essas tecnologias, a reforma a vapor do metano é a principal rota para produzir hidrogênio ou gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$). O catalisador comercial, níquel suportado em alumina, possui a desvantagem de sofrer desativação por deposição de coque. Além disso, existe a necessidade de desenvolvimento de catalisadores otimizados para cada propósito e então vários estudos tem sido conduzidos com o objetivo de encontrar novos catalisadores alternativos. Neste contexto, o efeito da adição de alumínio nas propriedades da lantana foi investigado a fim de encontrar novos suportes para os catalisadores propostos. Foram preparados óxido de lantânio puro e óxido de alumínio puro, assim como óxidos de lantânio dopado com alumínio (La/Al (molar) = 0.1, 1 e 10), por técnicas de precipitação e por impregnação com nitrato de níquel. Os suportes e precursores foram caracterizados por termogravimetria, análise térmica diferencial, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, difração de raios X e medidas de área superficial específica. Os catalisadores foram caracterizados por essas técnicas e também por redução à temperatura programada e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Os catalisadores usados foram caracterizados por medidas de área superficial específica, difração de raios X, espectroscopia fotoeletrônica de raios X e medidas de carbono. Os catalisadores foram avaliados na reforma a vapor do metano a 1 atm e 600 °C.

Os resultados mostraram que o alumínio alterou as propriedades da lantana, assim como dos catalisadores de níquel suportados em lantana. A adição de alumínio aumentou a área superficial específica da lantana e não alterou sua estabilidade térmica. Ele também facilitou a remoção de grupos nitrato dos sólidos e alterou as propriedades redutoras da lantana. Novas fases foram produzidas, principalmente aquelas baseadas em níquel, a área superficial específica aumentou quando pequenas quantidades de alumínio foram adicionados e a resistência à redução aumentou devido a esse dopante. Todos os sólidos tornaram-se mais ácidos à medida que alumínio foi adicionado e sítios ácidos de força moderada foram criados. O alumínio melhorou a atividade para reforma a vapor do metano e a seletividade a hidrogênio. Os catalisadores sem alumínio mostraram baixa atividade desde as primeiras horas de reação. Por outro lado, os catalisadores dopados com alumínio mostraram elevada atividade e seletividade a hidrogênio, as quais aumentaram durante a reação, no caso dos sólidos com menor quantidade de dopante. Esse fato pode ser explicado em termos de produção de níquel metálico e dos compostos de níquel com forte interação com o suporte. Os catalisadores de níquel suportado em lantana, pura ou com pequenas quantidades de alumínio, produziram largas quantidades de hidrogênio, quando comparado com monóxido de carbono, um fato que foi explicado considerando a reação de deslocamento da água que ocorreu nas condições de reforma a vapor do metano. Por outro lado, as amostras ricas

em alumínio mostraram baixas razões hidrogênio para monóxido de carbono, o que pode ser mais conveniente para síntese de Fischer-Tropsch.

Dos resultados, pode-se concluir que a adição de alumínio pode ser usada para otimizar os catalisadores de níquel suportado em lantana com propriedades para várias aplicações. Todos os catalisadores ricos em lantânio foram mais convenientes para produção de hidrogênio puro, enquanto os catalisadores ricos em alumínio foram mais convenientes para produção de gás de síntese.

ABSTRACT

Because of the fast economic development of the countries, the demand for energy has been growing significantly in the last years. Natural gas has an important role in supplying the growing demand of fuels in the next years, replacing petroleum in some applications. Its consumption is inferior to its production capacity and thus new technologies have been developed with the aim of transforming natural gas in high value products. Among these technologies, steam methane reforming is the main route to produce hydrogen or synthesis gas ($\text{CO} + \text{H}_2$). The commercial catalyst is an alumina-supported nickel which has the disadvantage of going on deactivation by coke deposition. In addition, there is a need of developing catalysis tailored for each purpose and then several studies has been carried out aiming to find new alternative catalysts. In this context, the effect of aluminum addition on the properties of lanthana was investigated in order to find new supports for catalytic purposes.

Pure lanthanum oxide and pure aluminum oxide, as well as aluminum-loaded lanthanum oxide (La/Al (molar)= 0.1, 1 and 10) were prepared by precipitation techniques and by impregnation with nickel nitrate. The supports and precursors were characterized by thermogravimetry, differential thermal analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and specific surface area measurements. The catalysts were characterized by these techniques and also by temperature-programmed reduction and X-ray photoelectron spectroscopy. The spent catalysts were characterized by specific surface area measurements, X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and carbon measurements. The catalysts were evaluated in methane steam reforming at 1 atm and 600 °C.

The results showed that aluminum changed the properties of lanthana as well as of lanthana-supported nickel catalysts. The aluminum addition increased the specific surface area of lanthana and did not change its thermal stability. It also made the removal of the nitrate groups from the solids easier and changed the reducing properties of lanthana. New phases were produced, mainly those based on nickel and the specific surface area increased when small amounts of aluminum were added. On the other hand, the resistance against reduction was increased due to this dopant, regardless its amount. All solids became more acidic as more aluminum was added to the solids and acidic sites of moderate strength were created. Aluminum improved the activity for methane steam reforming and the selectivity to hydrogen. The aluminum-free catalyst showed low activity since the first hours of reaction. On the other hand, the aluminum-loaded catalyst showed high activity and selectivity to hydrogen, which increased even more during reaction, in the case of the solids with the lowest amount of the dopant. This finding can be explained in terms of the production of metallic nickel, from the nickel compounds in strong interaction with the support. The lanthana-supported nickel catalysts, pure or with low amounts of aluminum, produced larger amounts of hydrogen, as compared to carbon monoxide, a fact that was explained by considering that the water gas shift reaction occurred in the steam methane reforming conditions. On the other hand, the aluminum-rich samples showed lower hydrogen to carbon monoxide ratios, which can be more convenient to Fischer-Tropsch synthesis.

From the results, one can conclude that the aluminum addition can be used for tailoring lanthana-supported nickel catalysts with desirable properties for several applications. As whole lanthanum-rich catalysts are more suitable for producing high pure hydrogen while aluminum-rich catalysts are more suitable for producing syngas.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	I
ÍNDICE DE TABELAS	V
1.0. INTRODUÇÃO e Objetivos	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo Geral	2
1.2.2. Objetivos Específicos	2
2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Reservas de Gás Natural	3
2.2. Transformações do Gás Natural	4
2.2.1. Transformação Gás Natural em Gás de Síntese e Hidrogênio	4
2.2.2. Processos de Produção de Gás de Síntese ou hidrogênio	9
2.2.2.1. Reforma a Vapor do Metano	9
2.2.2.2. Reforma com Dióxido de Carbono	13
2.2.2.3. Oxidação Parcial do Metano	13
2.2.2.4. Reforma Autotérmica do Metano	14
2.3. Processos de Desativação dos Catalisadores	14

2.3.1. Sinterização dos Catalisadores de Reforma a Vapor do Metano	15
2.3.2. Formação de Coque nos Catalisadores de Reforma a Vapor do Metano	16
2.4. Catalisadores Empregados na Reforma a Vapor do Metano	20
2.5. Estrutura e Propriedades do Óxido de Alumínio	24
2.6. Estrutura e Propriedades do Óxido de Lantânio	27
3.0.PARTE EXPERIMENTAL	
3.1. Materiais Utilizados	28
3.2. Preparação dos Catalisadores	29
3.2.1.Síntese dos Suportes	29
3.2.2. Impregnação do Níquel nos Suportes	30
3.3. Caracterização dos Suportes e Catalisadores	32
3.3.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG e DTA)	32
3.3.2. Difração de raios X (DRX)	32
3.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	32
3.3.4. Medidas de Área Superficial Específica	33
3.3.5. Redução Termoprogramada (TPR)	33
3.3.6. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)	
3.3.7. Determinação do Teor de Carbono	34

3.3.8. Dessorção Termoprograma de Amônia (TPD)	35
3.4. Avaliação Catalítica na Reforma a Vapor do Metano	35

4.0. RESULTADOS

4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
4.2. Análise Térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) dos precursores dos suportes e dos catalisadores	42
4.3. Difração de Raios X dos Suportes e dos Catalisadores (DRX)	51
4.4. Medidas de Área Superficial Específica (BET)	54
4.5. Redução à Temperatura Programada (TPR)	54
4.6. Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH ₃)	60
4.7. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	63
4.8. Avaliação Catalítica	68
4.9. Caracterização dos Catalisadores Usados na Reforma a Vapor do Metano	71
4.9.1. Difração de raios X (DRX)	71
4.9.2. Medidas de Área Superficial Específica (BET)	74
4.9.3. Medidas de Teor de Carbono	75
4.9.4. Termogravimetria (TG)	75
4.9.5. Microscópica Eletrônica de Varredura (MEV)	77

4.9.6. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)	77
5.0. DISCUSSÃO	81
6.0. CONCLUSÕES	85
7.0. PERSPECTIVAS	87
8.0. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
9.0. ANEXOS	93

Índice de Figuras

	Pg.
Figura 1. Fluxo de produção de gás natural no Brasil em 2005	4
Figura 2. Unidade industrial de reforma a vapor.....	11
Figura 3. Diagrama de processo simplificado de uma unidade de RVM.....	11
Figura 4. Modelos propostos para a sinterização: A- migração atômica; B – migração cristais.....	16
Figura 5. Modelo Conceitual de Incrustação, encapsulamento dos cristais e bloqueio dos poros.....	18
Figura 6. Fases da alumina a diferentes temperatura	25
Figura 7. Célula unitária tipo espinélio da γ -alumina	26
Figura 8. Esquema da planta de reforma a vapor do metano utilizados na avaliação dos catalisadores.....	38
Figura 9. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....	41
Figura 10. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al	

= 0,1; 1 e 10, respectivamente..... **43**

Figura 11. Termograma dos precursores dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente..... **44**

Figura 12. Curvas de análise térmica diferencial dos precursores dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....**46**

Figura 13. Termograma dos precursores dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....**49**

Figura 14. Difratogramas dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente, em que os símbolos representam: ? : La(OH)₂NO₃; * : γ-Al₂O₃; • : La₂O₃.....**52**

Figura 15. Difratogramas dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente,

em que os símbolos representam: *: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, •: La_2O_3 , Δ : $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, +: La_2NiO_4 , \square : NiO e \blacktriangledown : NiAl_2O_4 53

Figura 16. Curvas de redução à temperatura programada dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares $\text{La}/\text{Al} = 0,1; 1$ e 10 , respectivamente.....56

Figura 17. Curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares $\text{La}/\text{Al} = 0,1; 1$ e 10 , respectivamente.....59

Figura 18. Perfis de dessorção a temperatura programada dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares $\text{La}/\text{Al} = 0,1; 1$ e 10 , respectivamente.....62

Figura 19. Espectros de XPS do Ni 2p e do La 3d dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares $\text{La}/\text{Al} = 0,1; 1$ e 10 , respectivamente65

Figura 20. Conversão do metano em função do tempo para os catalisadores. Amostras

NA —■—, NL —●—, compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; ; Amostras NLA01 —▼—, NLA1 —◆— e NLA10 —▲— : compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....69

Figura 21. Rendimento a hidrogênio em função do tempo para os catalisadores.

Amostras NA —■—, NL —●—, compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; ; Amostras NLA01 —▼—, NLA1 —◆— e NLA10 —▲—: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....71

Figura 22. Razão H₂/CO em função do tempo para os catalisadores NA —■—,

NL —●—, compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; ; Amostras NLA01 —▼—, NLA1 —◆— e NLA10 —▲— : compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....72

Figura 23. Difratomogramas dos catalisadores usados na RVM. Amostras NA e NL:

compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente. Os símbolos representam : * γ -Al₂O₃, ● La₂O₃, + La₂NiO₄, □ NiO, ◆Ni.....73

Figura 24. Termogramas dos catalisadores usados na RVM. Amostras NA e NL:

compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio,

respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....76

Figura 25. Micrografias eletrônica de varredura das Amostras NL (a) e NLA10 (b).

Amostra NL: composto de níquel suportado em óxidos de lantânio e

Amostra NLA10: composto de níquel suportado em óxidos de lantânio e

alumínio na razão molar La/Al = 10.....78

Índice de Tabelas

Tabela 1. Reservas de Gás Natural do Brasil em 31 de Dezembro de 2005	5
Tabela 2. Valor agregado por 100 unidades do gás natural	6
Tabela 3. Fontes de produção de hidrogênio	8
Tabela 4. Reagentes e gases usados na síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores obtidos.....	28
Tabela 5. Identificação dos suportes obtidos.....	30
Tabela 6. Identificação dos catalisadores obtidos.....	31
Tabela 7. Temperaturas correspondentes às perdas de massa máximas, obtidas por termogravimetria derivativa (DTG) dos precursores dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....	45
Tabela 8. Temperaturas correspondentes às perdas de massa máximas, obtidas por termogravimetria derivativa (DTG) dos precursores dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....	50
Tabela 9. Área superficial específica dos suportes e catalisadores. Amostras A e L:	

compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente. A letra N indica a presença de níquel nos sólidos.....55

Tabela 10. Temperaturas correspondentes ao máximo dos picos em que ocorrem reduções nos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....57

Tabela 11. Temperaturas em que ocorrem reduções nos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....61

Tabela 12. Volume de hidrogênio consumido pelos catalisadores na análise de redução à temperatura programada. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....61

Tabela 13. Quantidade de amônia dessorvida por grama de catalisador. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1;

1 e 10, respectivamente.....	63
Tabela 14. Perfis de dessorção a temperatura programada dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....	64
Tabela 15. Energias de ligação nos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....	66
Tabela 16. Razões atômica na superfície dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente	68
Tabela 17. Área superficial específica dos catalisadores usados na RVM. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....	74
Tabela 18. Teor de teor de carbono nos catalisadores usados na RVM. Amostras NA e	

NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....**76**

Tabela 19. Energias de ligação nos catalisadores usados na reforma a vapor do metano.

Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.....**79**

Tabela 20. Razões atômica na superfície dos catalisadores usados na reforma a vapor do

metano. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente..... **80**

1. Introdução e objetivos

1.1.Introdução

Devido à disponibilidade de gás natural, composto de cerca de 90% de metano, torna-se necessário tecnologias para convertê-lo em produtos de maior valor agregado. Uma das alternativas mais atrativas é transformá-lo em gás de síntese, que é um importante insumo na síntese do metanol, amônia e nos processos de Fischer-Tropsch.

Atualmente o gás de síntese, mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, é obtido principalmente a partir da reforma a vapor do metano, alcançando metade da produção mundial de hidrogênio. Devido às severas condições em que esse processo é conduzido, os catalisadores devem possuir elevada estabilidade térmica e mecânica. Nesse processo, utilizam-se catalisadores baseados em níquel suportado em alumina, que sofrem processos de desativação pela deposição de coque, que pode obstruir os poros do catalisadores, impedindo o acesso dos reagentes aos sítios ativos.

Dessa forma, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de otimizar os catalisadores utilizados nesse processo. Os catalisadores baseado em metais nobres mostraram-se ativos e seletivos a hidrogênio na reforma a vapor do metano, mas, possuem um custo elevado, o que limita o seu uso. Outros sistemas também tem sido estudados, porém uma alternativa promissora é a otimização dos catalisadores baseados em níquel, devido ao seu baixo custo. Uma das melhorias mais econômicas desses catalisadores, sobretudo a sua resistência ao depósito de coque, é o emprego de suportes

básicos, que promovem a reação entre o carbono formado e o vapor d'água. Portanto, os catalisadores suportados em óxidos de terras raras tem se apresentado como uma alternativa promissora nesse processo.

Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é sintetizar catalisadores baseados em níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio para a reforma a vapor do metano. O emprego da mistura de óxidos visa a minimizar os custos elevados dos precursores de terra raras, bem como combinar as propriedades desses compostos.

1.2.Objetivos

1.2.1. Geral

Desenvolver catalisadores alternativos para a reforma a vapor do metano.

1.2.2.Específico

Estudar o efeito do teor de alumínio nas propriedades texturais e catalíticas do níquel suportado em óxido de lantânio.

2.0. Revisão Bibliográfica

2.1. Reservas de Gás Natural

Devido ao desenvolvimento econômico de vários países, a demanda de energia tem aumentado de modo significativo, nos últimos anos com os combustíveis fósseis representando 90 % dessa demanda [1]. Entre eles, destaca-se o gás natural, cujo consumo mostra-se inferior à capacidade de produção [2], podendo assim ser utilizado como uma alternativa ao petróleo.

O gás natural é uma mistura cujo principal constituinte é o metano (cerca de 70 a 98 %) mas ele também contém hidrocarbonetos mais pesados, nitrogênio e dióxido de carbono, sendo que em algumas reservas podem ser encontradas também moléculas contendo enxofre, como ácido sulfídrico (H_2S)[2,3]. A composição do gás natural varia de acordo com a região.

O gás natural pode ser encontrado em reservas ou associado ao petróleo sendo, portanto, um subproduto da exploração do petróleo. O gás natural não associado apresenta os teores mais elevados de metano, enquanto o gás natural associado apresenta proporções mais significativas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados. No último caso, parte desse gás é utilizado para consumo próprio suprimindo as necessidades das próprias instalações, outra é queimada ou perdida nos queimadores na área de produção e outra parte é reinjetada nas reservas com a finalidade de aumentar a recuperação de petróleo do reservatório [4]. O fluxo de

produção de gás natural no Brasil no ano de 2006 está apresentado na Figura 1, em que pode-se observar que 44 % da produção são utilizadas no consumo próprio, queima e reinjeção do gás natural [5]. Para evitar a queima e reinjeção do gás natural no campo produtor seria necessário uma infra-estrutura em que houvesse um sistema para a sua coleta nos diversos campos produtores, tais como gasodutos submarinos, com o objetivo de transportar o gás até às unidades de processamento ou as regiões de consumo.

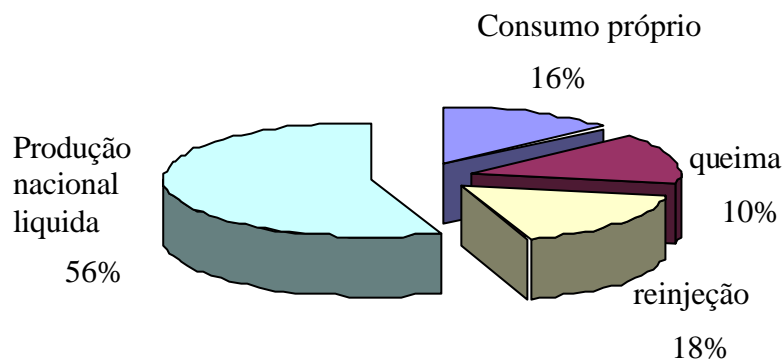


Figura 1. Fluxo de produção de gás natural no Brasil em 2005 [5]

No Brasil as reservas de gás natural apresentaram um crescimento de 7,4 % a.a. no período entre 1964 e 2005 e as reservas provadas são da ordem de 305 milhões de m^3 , dos quais 62% estão situadas no estado do Rio de Janeiro, 22% no Amazonas, 9,3% na Bahia e 7,5% no Rio Grande do Norte, conforme é apresentado na Tabela 1.

2.2. Transformações do Gás Natural

2.2.1. Transformação do gás natural em gás de síntese ou hidrogênio

A disponibilidade do gás natural tem levado ao desenvolvimento de novas

Tabela 1. Reservas de Gás Natural do Brasil em 31 de Dezembro de 2005 [5].

		Reservas	Reservas			Reservas	Reservas
		Provadas	Totais			Provadas	Totais
Gás Natural milhões m ³							
TERRA				MAR			
Estado				Estado			
Alagoas		3.524,52	4.822,16	Alagoas		1.083,53	1.337,49
Amazonas		51.465,40	84.361,43	Bahia		9.387,94	29.716,60
Bacia do Amazonas		0,00	4.853,23	Bacia do Recôncavo		72,97	72,97
Bacia do Solimões		51.465,4	79.508,20	Bacia do Camumu		9.314,98	29.643,63
Bahia		12.378,63	19.752,17	Ceará		994,71	1.105,09
Bacia do Recôncavo		11.750,46	19.098,34	Espírito Santo		31.271,33	45.523,74
Bacia do Tucano Sul		606,48	606,48	Bacia de Campos		7.764,27	9.968,09
Bacia do Tucano Central		21,70	47,35	Bacia do Espírito Santo		23.507,07	35.555,64
Ceará		0,00	0,00	Paraná		14,61	87,93
Espírito Santo		1.057,21	1.414,22	Rio de Janeiro		145.377,62	197.404,65
Paraná		0,00	732,83	Bacia de Campos		121.588,76	165.219,06
Rio Grande do Norte		2.558,46	2.971,34	Bacia de Santos		23.788,87	32.185,59
Sergipe		768,10	1.087,18	Rio Grande do Norte		15.059,30	18.264,56
Subtotal		71.752,33	115.141,32	Santa Catarina		7,31	14,61
				São Paulo		28.695,69	41.205,60
				Sergipe		2.750,52	4.651,94
				Subtotal		234.642,57	339.312,21

tecnologias, com o objetivo de transformar o gás natural em produtos de maior valor agregado [2]. Dentro da perspectiva de valorização do gás natural está o seu uso como

matéria-prima e, dependendo da utilização, o valor inicial desse insumo pode ser aumentado em até sete vezes no caso da indústria petroquímica como está apresentado na Tabela 2 [6].

Tabela 2. Valor agregado por 100 unidades do gás natural [6].

Utilização	Valor Agregado
Industrial	
Petroquímica	500 a 700
Metanol	300 a 400
Hidrogênio	350
Fertilizantes	200 a 300
Diesel e parafinas	250
Energia Elétrica (Termelétricas)	100
<i>Combustível GNV</i>	100

A transformação do gás natural em gás de síntese, que é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio ($\text{CO} + \text{H}_2$) tem se destacado, nos últimos anos, pois este representa um importante insumo para inúmeros processos petroquímicos como síntese do metanol [7] e ácido acético [8]. O gás natural é amplamente utilizado na tecnologia GTL (“gas to liquid”), em que o gás de síntese é transformado, através do processo de Fischer Tropsch, em combustíveis líquidos [9,10]. Nesse processo, a produção do gás de síntese representa aproximadamente 60% dos custos, evidenciando

assim a importância de uma otimização na obtenção desse insumo, com o objetivo de minimizar os custos desses processos [9].

A produção de hidrogênio é uma das principais aplicações do gás natural e tem sido amplamente estudada, devido à aplicação desse insumo na indústria química, petroquímica e outras. O hidrogênio é amplamente empregado nas indústrias de alimentos (em processos de hidrogenação de gorduras e óleos), de química fina (produtos farmacêuticos) e nas refinarias nos processos como hidrotreatamento e hidrocrackeamento. As refinarias supriam suas próprias demandas de hidrogênio a partir das unidades de reforma catalítica, mas com as restrições em relação ao teor de compostos aromáticos e compostos de enxofre na gasolina e no diesel, houve uma diminuição na produção de hidrogênio e um aumento na sua demanda nos processos de hidrotreatamento, hidrocrackeamento e dessulfurização, levando as refinarias a se tornarem grandes consumidoras de hidrogênio [11].

O hidrogênio também apresenta grande potencial de aplicação em células a combustível. Neste dispositivo, ocorre uma eficiente conversão de energia química em energia elétrica [12], em um processo eletroquímico em que o hidrogênio reage com oxigênio gerando eletricidade e água e calor como subprodutos. Dessa forma, o hidrogênio pode ser considerado um combustível limpo e ambientalmente correto, identificado por muitos como o combustível do futuro. As células a combustível surgem, portanto, como uma alternativa limpa aos processos de combustão interna. Isto representa uma grande vantagem, já que as restrições aos limites de emissões na atmosfera provenientes dos motores a combustão interna vem aumentando, levando

assim as indústrias automobilística a investirem no desenvolvimento de novas tecnologias limpas [13].

As fontes de matéria prima para a produção de hidrogênio estão apresentadas na Tabela 3. Aproximadamente 50% do hidrogênio é produzido a partir do gás natural, e 18 % a partir do carvão. Embora o carvão tenha um custo mais baixo, os investimentos necessários nessa planta são mais elevados que aqueles de uma planta usando gás natural.

Tabela 3. Fontes de produção de hidrogênio [14].

Fonte	Capacidade Mundial (%)
Gás Natural	48
Petróleo	30
Carvão	18
<i>Eletrólise</i>	4

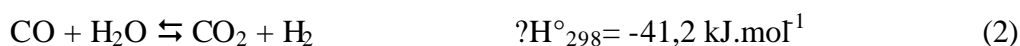
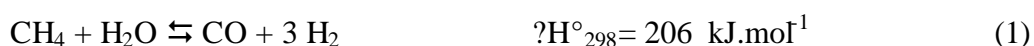
O gás natural pode ser transformado por métodos diretos e indiretos. Nos métodos diretos utiliza-se uma espécie oxidante e o processo ocorre em uma única etapa. Os indiretos ocorrem em duas etapas: a transformação do metano em gás de síntese e a subsequente transformação em outros produtos. As rotas diretas de transformação do gás natural não competem com aquelas baseadas em gás de síntese devido ao seu baixo rendimento [2,15].

2.2.2. Processos de Produção de Gás de Síntese ou Hidrogênio

O metano pode ser transformado em gás de síntese através da reforma a vapor, reforma com dióxido de carbono (reforma seca), oxidação parcial e reforma autotérmica.

2.2.2.1. Reforma a Vapor do Metano

O principal processo de transformação do metano em gás de síntese é a reforma a vapor (Equação 1), em que hidrocarbonetos leves reagem com vapor d'água, produzindo o gás de síntese. Este processo é geralmente acompanhado pela reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*), representada pela Equação 2 [16-18].



A reação de deslocamento é favorecida por baixas temperaturas e a reação de reforma a vapor do metano (RVM) é altamente endotérmica, já que é necessário a ruptura de ligações de moléculas estáveis como a água e o metano; logo, a RVM é

favorecida por condições de elevadas temperaturas. Por essa razão, o processo é conduzido industrialmente em temperaturas mais altas que 800°C, pressões superiores a 20 atm e razão vapor d'água/metano, H_2O/CH_4 , na faixa de 2,5-3. Utiliza-se o excesso de vapor d'água com o objetivo de minimizar a formação de depósitos carbonáceos [14]. A reação de RVM, de acordo com a maioria dos autores, é de primeira ordem em relação ao metano e de ordem zero em relação à água [19].

Essas severas condições de operação têm como conseqüências diversos problemas, entre as quais as limitações do material que constituem os reformadores tubulares, onde são colocados os catalisadores. Esses tubos possuem comprimento na faixa de 10 -15 m, diâmetro entre 7 a 20 cm e a espessura das paredes entre 1-10 mm. Esses reatores tubulares têm um custo elevado, pois são construídos com uma liga de aço de níquel e cromo [20-21] e possuem um tempo de vida médio de 100 000 h. O primeiro reformador comercial foi construído pela *Standard Oil* nas refinarias *Baton Rouge* e *Bayway* em 1931 [22]. Para fornecer o calor necessário para a reação, esses tubos são dispostos em um forno com queimadores, em que 50% do calor produzido na combustão são transferidos para as paredes do tubo para suprir o calor necessário para a reação e 50% são utilizados para a geração do vapor d'água e para pré- aquecer os tubos [11,23]. Uma unidade e um esquema de uma planta de reforma a vapor estão mostrados nas Figuras 2 e 3.

O processo de RVM é constituído de várias etapas, conforme pode ser observado na Figura 3. A primeira delas consiste na purificação do gás natural, pela remoção de compostos de enxofre, que estão presentes na alimentação. Essa etapa é

conduzida em uma unidade de hidrodessulfurização (HDS) em que os tióis presentes são transformados em sulfeto de hidrogênio (H_2S) e olefinas. No entanto, o sulfeto de



Figura 2. Unidade industrial de reforma a vapor [24]

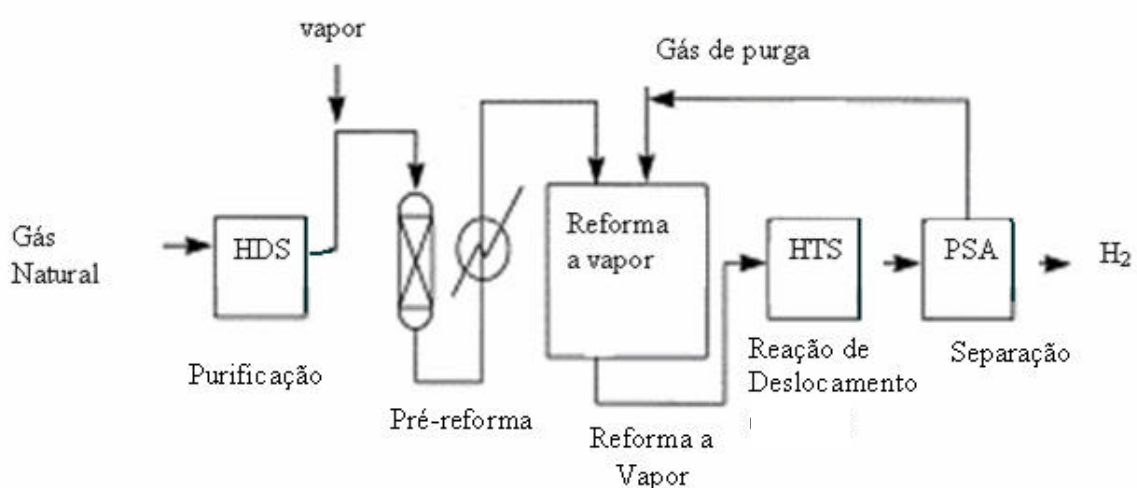


Figura 3. Diagrama de processo simplificado de uma unidade de RVM [25].

hidrogênio consiste de um veneno para os catalisadores baseados em níquel, já que este é adsorvido forte e dissociativamente na superfície desse metal. Dessa forma, esse composto é removido da corrente gasosa por adsorção pelo óxido de zinco (ZnO)[14,25].

A segunda etapa do processo da RVM é a pré-reforma, em que os hidrocarbonetos mais pesados existentes no gás natural são convertidos para metano, hidrogênio e óxidos de carbono. Essa etapa ocorre em torno de 500 °C e, devido à presença de hidrocarbonetos mais pesados, a desativação do catalisador por deposição de coque é mais acentuada. Além disso, há também o problema de envenamento pelo enxofre que não tenha sido retirado no processo de hidrodessulfurização, refletindo assim a importância de um processo de purificação eficiente, que diminua os níveis de enxofre para menos de 0,1 ppm [22,26].

A etapa seguinte é a reforma a vapor do metano, em que este composto reage com vapor d'água para formar hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese). Devido às severas condições, nessa etapa ocorre acentuada formação de coque, que constitui o principal processo de desativação dos catalisadores comerciais utilizados nesse processo [27]. Se a obtenção de hidrogênio for o objetivo estabelecido, a etapa seguinte consiste em reagir o monóxido de carbono formado na reforma a vapor do metano com vapor d'água com o objetivo de formar hidrogênio adicional e dióxido de carbono, essa reação é denominada de reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (*water gas shift reaction, WGSR*), que é uma reação exotérmica cujo

calor produzido é utilizado para a produção de vapor. Em seguida, o efluente é conduzido para a última etapa que é a purificação do hidrogênio produzido através da unidade de PSA (*pressure swing adsorption*). Nesse processo de purificação, em pressões elevadas, o efluente passa através de um leito que adsorve seletivamente as impurezas, que são o monóxido de carbono, o dióxido de carbono e o metano que não reagiu. Através desse processo de purificação, obtém-se hidrogênio com uma pureza em torno de 99 % [28].

2.2.2.2. Reforma com dióxido de carbono

A reforma seca do metano, representada pela Equação (3), é uma reação endotérmica que tem recebido destaque, nos últimos anos, devido à possibilidade de obtenção da razão H_2/CO igual a 1, que é adequada para aplicação nos processos de obtenção de compostos oxigenados [29-31]. Esse processo, por consumir metano e dióxido de carbono que são gases estufa, vem-se tornando uma via de produção de gás de síntese atrativa, do ponto de vista ambiental [32]. No entanto, esse processo apresenta a desvantagem da deposição de coque sobre os catalisadores ser mais acentuada do que no processo de reforma a vapor [33]. Ainda não existe nenhuma planta de reforma com dióxido de carbono sendo utilizada industrialmente.



2.2.2.3. Oxidação Parcial do Metano

A oxidação parcial do metano, representada pela Equação 4, é uma reação energeticamente favorável, já que trata-se de um processo exotérmico e apresenta a vantagem de produzir uma razão hidrogênio/ monóxido de carbono igual a 2, que é adequada para síntese do metanol e de Fischer-Tropsch [34-36]. Porém, pode ocorrer a combustão completa do metano, aumentando a temperatura da reação, podendo formar pontos quentes, levando a destruição do catalisador.



2.2.2.4. Reforma Autotérmica do Metano

A reforma autotérmica do metano é uma combinação da oxidação parcial do metano e da reforma a vapor [37] e está representada pelas Equações 1 e 4. Como a oxidação parcial do metano é uma reação endotérmica, ela pode fornecer parte do calor necessário para a reforma a vapor do metano, que é uma reação endotérmica; com isso, uma menor quantidade de energia é requerida no processo [38,39]. Além disso, a reforma autotérmica pode evitar a formação de pontos quentes, que ocorre na oxidação parcial do metano evitando, assim, a desativação do catalisador por sinterização.

2.3. Processos de Desativação dos Catalisadores

A desativação dos catalisadores consiste na perda de sua atividade e/ou seletividade durante o seu uso. Os principais processos de desativação dos catalisadores são: coqueamento, envenenamento, bloqueio mecânico e envelhecimento. Dentre esses processos, os que mais afetam os catalisadores utilizados na reforma a vapor do metano são a sinterização e a deposição de coque.

2.3.1. Sinterização dos Catalisadores de Reforma a Vapor do Metano

Um dos processos de desativação mais frequentes que ocorre nos catalisadores baseados em níquel, no processo de RVM, é a sinterização. Neste caso, admite-se a ocorrência de dois mecanismos, o da migração de átomos e o da migração dos cristais, com conseqüente colapso dos cristais de níquel resultando em um crescimento dos cristais levando à perda de área metálica, conforme ilustrado na Figura 4. Pode ocorrer, também, perda de área superficial específica do suporte devido a um colapso na estrutura. Essa perda de área metálica irá levar a uma perda de atividade, já que o níquel metálico é a fase ativa do catalisador na reação de reforma a vapor. A sinterização é influenciada pela temperatura, pela atmosfera em que está submetido o catalisador e pela estrutura e composição do suporte. A sinterização geralmente ocorre em temperaturas acima de 500 °C; como o processo de reforma é conduzido a temperatura acima desse valor, a sinterização do níquel torna-se um problema para esse sistema;

além disso, há outro inconveniente que é o excesso de vapor d'água utilizado na reação que também acelera a sinterização. Nesse processo, os cristais crescem até atingir um tamanho próximo àqueles dos poros do suporte; dessa forma, a porosidade do suporte pode ser uma maneira de controlar a sinterização das partículas de níquel na RVM, uma vez que o diâmetro do poro pode limitar o crescimento da partícula [40-43].

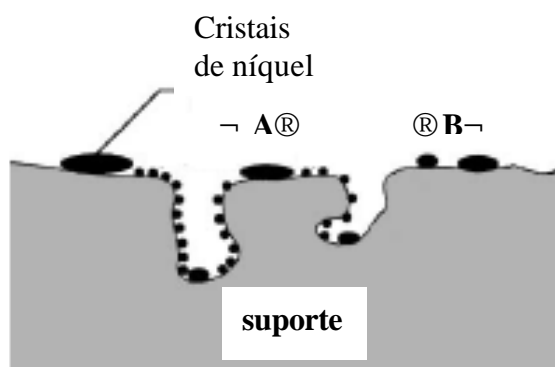


Figura 4. Modelos propostos para a sinterização: A – migração atômica; B – migração cristais [25].

2.3.2. Formação de Coque nos Catalisadores de Reforma a Vapor do Metano

A deposição de carbono é o principal processo de desativação dos catalisadores na RVM. O carbono pode ser formado pela reação de Boudouard, pela decomposição do metano, pela reação do monóxido de carbono com hidrogênio e pela decomposição de outros hidrocarbonetos mais pesados, como mostram as Equações 7 a 10,

respectivamente. Os possíveis efeitos causados pela deposição de coque, estão apresentados na Figura 5, em que pode ocorrer a adsorção de carbono sobre o metal desativando o sitio ativo, assim como o bloqueio dos poros do suporte impedindo o acesso dos reagentes a esses sítios.



As reações representadas pelas Equações 8 e 10 são mais favorecidas pelo aumento da temperatura e, então, contribuem de modo significativo para a formação do coque durante a RVM, que é conduzida em temperaturas elevadas. As reações representadas pelas Equações 7 e 9 são reversíveis e permitem controlar a formação de carbono através da adição de dióxido de carbono ou água [44]. Em geral, o carbono formado nos catalisadores são produtos de reações em fase gasosa, que possuem intermediários carbonáceos que se depositam na superfície do catalisador. Esses depósitos possuem estruturas semelhante à da grafite e, dependendo da alimentação, temperatura e razão vapor d'água/ hidrocarboneto podem ser formados vários tipos de carbono, tais como encapsulado, pirolítico e filamentosos [45]. Uma seqüência de reações que ocorrem na formação de carbono no processo de RVM, está representada nas Equações de 11 a 14.





Na RVM, o principal tipo de coque é o filamentos, em que a estrutura não é grafítica mas uma forma metaestável do carbono [46]. Este processo inicia-se pela decomposição do hidrocarboneto na superfície do níquel produzindo espécies mais reativas que, geralmente, são átomos de carbono isolados que podem ser gaseificados ou transformados em espécies menos reativas que, juntamente com os átomos de carbono

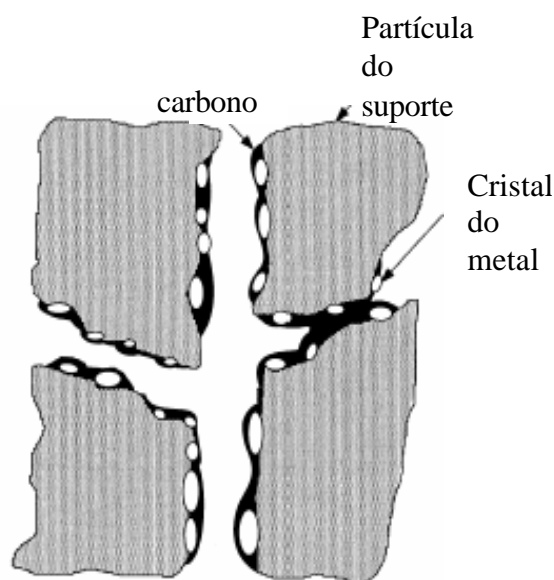


Figura 5. Modelo conceitual de incrustação, encapsulamento dos cristais e bloqueio dos poros [25].

que não foram gaseificados, se dissolvem e migram pelos cristais de níquel, permeando pela interface metal-suporte e produzindo filamentos que deslocam o níquel superficial

causando, então, a perda de sítios ativos na reação de reforma a vapor. Essa migração ocorre devido à diferença de solubilidade do carbono na interface níquel/gás e níquel /filamento, que causa um gradiente de concentração, resultando na migração do carbono através das partículas de níquel [47].

Dependendo das condições, o filamento pode crescer em torno da partícula de níquel cobrindo a superfície e podendo formar nanotubos de carbono. Para que haja o crescimento desse filamento, é essencial que o carbono se dissolva no níquel, sendo que a dissociação do metano e o crescimento da fibra de carbono ocorrem em planos opostos no cristal de níquel. Os filamentos de carbono não desativam o catalisador mas o seu acúmulo pode bloquear o leito catalítico, aumentando assim a perda de pressão no sistema [44].

Os estudos da Teoria da Densidade Funcional (DFT) mostraram que, nos catalisadores baseados em níquel, existem dois tipos de sítios ativos mais susceptíveis ao depósito de carbono; um mais ativo, que se localiza nos degraus e sítios com defeitos na superfície e outro menos ativo, tipo terraços. Esses estudos mostraram que os sítios das bordas dos degraus são os locais onde ocorre a nucleação do carbono; a adição de promotores como metais alcalinos, alcalinos terrosos, enxofre e ouro podem minimizar a formação de coque bloqueando esses sítios mais ativos e removendo, assim, os sítios de nucleação do carbono, já que esses promotores são mais estáveis adsorvidos nesses sítios com menor número de coordenação. Quando se utiliza enxofre para bloquear os sítios de nucleação do carbono, deve-se atentar para o teor empregado

nesse processo para não ocorrer um envenenamento da superfície do catalisador, bloqueando também os sítios em que vão ocorrer a reforma do metano [45].

Industrialmente, o processo de desativação por deposição de coque tem sido contornado pela injeção de excesso de vapor ao reator. Isto é possível porque os processos de polimerização que levam à formação dos depósitos carbonáceos envolvem um radical livre que pode ser diluído com vapor d'água evitando, assim, a formação de coque. No entanto, esse procedimento conduz a um custo elevado para as indústrias [44].

2.4. Catalisadores Empregados na Reforma a Vapor do Metano

Os catalisadores tradicionalmente utilizados na RVM são sólidos baseados em níquel suportado em alumina, com o teor do óxido de níquel variando de 10 a 25%. O catalisador comercial, utilizado nesse processo, é constituído por níquel suportado em um material refratário como a alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) dopado com metais alcalinos, com o objetivo de melhorar a estabilidade do suporte e suprimir as reações de deposição de carbono [23,48,49]. Esses catalisadores podem ser preparados com formas variadas como anéis e pastilhas, entre outras. Porém, as formas e o tamanho devem ser tal que minimizem a perda de carga no reator e as limitações difusionais [23].

Como consequência das severas condições em que é conduzido o processo de RVM, os catalisadores empregados devem apresentar elevada estabilidade térmica, pois a temperatura utilizada é muito alta. Além disso, eles devem possuir elevada

estabilidade mecânica, melhorando assim a resistência ao atrito e resistência aos diversos processos de desativação como sinterização, envenenamento e deposição de coque.

Vários estudos vêm sendo realizados no intuito de otimizar as propriedades dos catalisadores clássicos do processo de reforma a vapor do metano ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Dentre os catalisadores alternativos, os que têm recebido destaque ainda são os catalisadores à base de níquel. Esses sistemas são convenientes, porque o níquel é um metal moderadamente abundante na crosta terrestre e é produzido em grandes quantidades, o que faz com que ele tenha um baixo custo. Uma das alternativas é a utilização de óxidos alcalinos como óxido de magnésio (MgO) e óxido de cálcio (CaO) como promotor desse catalisador. No entanto, embora minimize a formação de coque, esses promotores apresentam o inconveniente de dificultar a redução do óxido de níquel para níquel metálico, que é o sítio ativo da reação. Dessa forma, outros estudos de otimização do catalisador clássico foram conduzidos, tais como a adição de pequenas quantidades de rutênio que facilitou a redução do óxido de níquel e diminuiu a formação de coque sobre o catalisador [50].

Vários estudos têm sido realizados modificando as propriedades do suporte dos catalisadores empregados na RVM. Em virtude das elevadas temperaturas empregadas no processo, e da exotermicidade da reação, o material utilizado como suporte deve apresentar elevada estabilidade térmica e auxiliar na remoção do coque. Diversos estudos mostraram que os suportes básicos promovem a reação entre o carbono formado e o vapor d'água, reduzindo, assim, a deposição do coque [42]. Essa deposição depende

da natureza ácido-base do suporte, da interação do metal com o suporte e da natureza e estrutura cristalina do metal. O suporte também exerce influência na acessibilidade dos reagentes às partículas de níquel, em função das suas propriedades. Estudos realizados com óxido de magnésio (Ni/MgO), mostraram que esse sistema apresentava uma elevada dispersão do níquel devido à forte interação do metal com o suporte; além disso, esse catalisador mostrou-se altamente ativo e estável no processo de reforma a vapor do metano [53].

Outro sistema promissor é o sólido Ni/CeO₂/MgAl₂O₄, em que o óxido de cério aumenta a dissociação da água e acelera a reação do vapor com as espécies adsorvidas na superfície do níquel próxima à interface metal-suporte, diminuindo a deposição de coque e aumentando, então, a estabilidade do catalisador [54]

Outra possibilidade de melhorar o desempenho desses sólidos é a adição de ouro aos catalisadores baseados em níquel [44]. Este efeito foi atribuído à formação de uma liga superficial do níquel com o ouro, diminuindo a sua energia superficial e aumentando sua densidade eletrônica.

Vários catalisadores têm sido estudados no intuito de minimizar os processos de desativação. Os estudos de catalisadores de níquel preparados com precursores do tipo hidrotalcita, utilizados na reforma a vapor do metano, mostraram que houve uma diminuição na formação de coque assim como uma melhora na dispersão do metal no suporte. Esse material permite a troca de cátions divalentes por trivalentes, ocorrendo a inserção de um ânion de compensação alterando, assim, as propriedades desse material.

As hidrotalcitas são também conhecidas como hidróxidos duplo lamelares e são representados pela fórmula [51] :



em que:

M^{2+} = cátion divalente

M^{3+} = cátion trivalente

x (razão molar) = $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$

A = ânion de compensação

Uma outra possibilidade de se obter catalisadores alternativos mais eficientes é o emprego de outro metal como fase ativa. Entre os sistemas estudados, aqueles baseados em cobalto, ródio, platina, rutênio, níquel e paládio foram particularmente promissores, apresentando elevada atividade e maior resistência à deposição de coque durante a reação [47]. Entre eles, os catalisadores de ródio foram os que apresentaram melhor desempenho [49]. Os sólidos com níquel, devido às severas condições da reação, apresentaram perda de atividade e seletividade, por causa dos processos de desativação tais como a sinterização do níquel e a deposição de coque em sua superfície, levando à obstrução dos poros e impedindo o acesso dos reagentes aos sítios ativos. Esse processo de desativação foi menos acentuado nos catalisadores baseados em metais nobres, já que eles não dissolvem o carbono formado, evitando assim a formação de filamentos carbonáceos; no entanto, esses catalisadores apresentam o inconveniente do elevado custo [45]. Dessa forma, os catalisadores de cobalto e metais nobres suportados constituem catalisadores alternativos para a RVM, de modo que

espera-se que o benefício obtido compense o elevado custo empregado na síntese desses sistemas.

Outros sistemas promissores na reforma a vapor do metano são os carbetos de metais de transição. Estudos com os carbetos de molibdênio, Mo_2C , na RVM mostraram que esses catalisadores são promissores, pois são resistentes a desativação por deposição de coque e os precursores utilizados na preparação desses materiais são de baixo custo. No entanto, a dificuldade no controle das propriedades texturais dos carbetos é um dos principais problemas quanto ao uso destes materiais como catalisadores [16].

Entre os diversos suportes estudados, os óxidos de terras raras têm se mostrado especialmente promissores [47] e, dessa forma, o óxido de lantânio tem sido extensivamente estudado como suporte de catalisadores na reforma a vapor, apesar de sua baixa área superficial específica, o que é justificado pelas suas propriedades básicas e elevada estabilidade térmica.

Dessa forma, uma alternativa promissora, empregada no presente trabalho, é a preparação de óxidos mistos de lantânio e alumínio para serem utilizados como suportes, combinando-se as propriedades dos dois óxidos. O lantânio possui elevada resistência térmica e propriedades básicas, mas apresenta uma baixa área superficial específica, que pode ser compensada pela adição do alumínio, que apresenta um elevado valor.

2.5. Estrutura e propriedades do óxido de alumínio

O óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) é um composto covalente de cor branca, que apresenta propriedades anfóteras. O termo alumina refere-se a três classes de compostos: trihidróxido de alumínio, oxihidróxido de alumínio e óxido de alumínio. Os óxidos de alumínio, podem aparecer em várias formas cristalinas e com graus de hidratação variáveis, do tipo $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. As condições de formação ou processamento do alumínio determinam qual óxido, ou hidróxido, será formado. A alumina pura é produzida principalmente através do processo Bayer que consiste em dissolver o óxido de alumínio hidratado presente na bauxita com solução de soda cáustica quente, produzindo uma solução de aluminato de sódio, obtendo-se o óxido de alumínio após a calcinação [52].

Esse óxido é um material polimorfo e, dependendo da temperatura a que é submetido, sofre transformações de fases como pode ser observado através da Figura 6 [53-54]. O aquecimento causa desidratação e rearranjo estrutural, formando assim uma série de aluminas de transição, sendo que geralmente se encontra uma mistura de aluminas, já que as faixas de temperatura de transição de fase são estreitas. O óxido de alumínio apresenta grande aplicação como suporte de catalisadores, pois é um material refratário com ponto de fusão acima de 2000 °C; além disso, a alumina apresenta elevada resistência mecânica e baixo custo. Ela pode ser utilizada como suporte, catalisador e co-catalisador, mas a sua aplicação mais comum é como suporte diluindo,

suportando e dispersando metais e evitando, assim, processos de aglomeração e sinterização das espécies cataliticamente ativas, que se encontram dispersas em sua superfície.

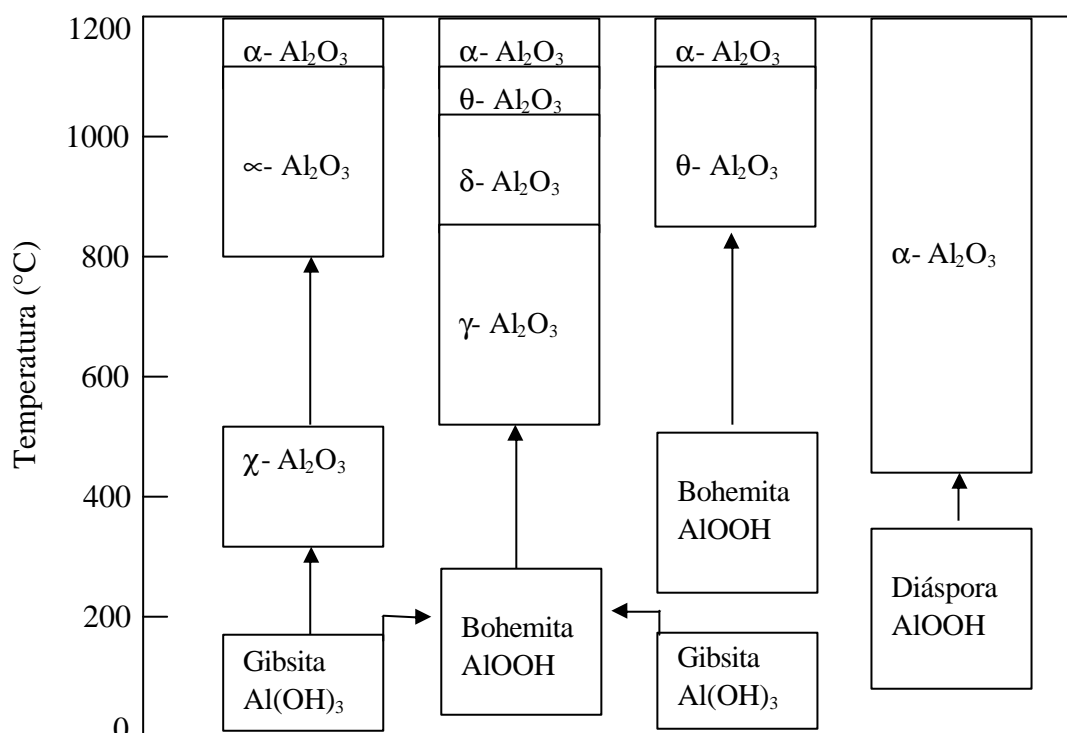


Figura 6. Fases da alumina a diferentes temperatura [53].

A γ -alumina é a forma mais empregada na preparação de catalisadores, devido à sua elevada área superficial específica. Ela possui estrutura do tipo espinélio (MgAl_2O_4), em que os átomos de magnésio são substituídos por átomos de alumínio. Nessa estrutura, o arranjo é cúbico de corpo centrado (ccp) e o alumínio ocupa sítios

octaédricos e tetraédricos conforme pode-se observar na célula unitária do tipo espinélio da γ -alumina, apresentada na Figura 7 [55]. Na superfície da alumina, os íons alumínio e oxigênio possuem número de coordenação menor do que no volume do sólido e para compensar essa energia são adsorvidos grupos hidroxil ou moléculas de água que, com o aquecimento, são liberados, surgindo oxigênio e alumínio insaturados coordenativamente, causando o aparecimento de sítios básicos e ácidos de Lewis, respectivamente.

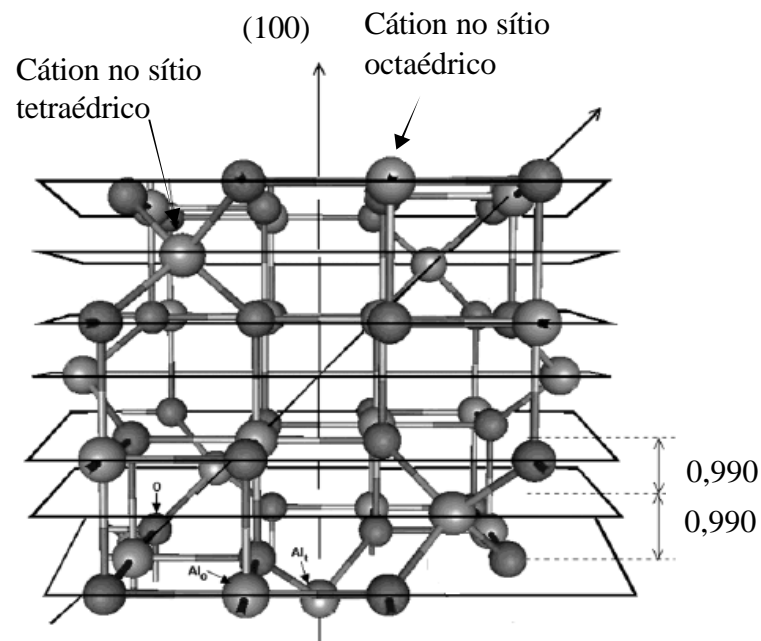


Figura 7. Célula unitária tipo espinélio da γ -alumina [55]

2.6. Estrutura e propriedades do óxido de lantânio

O lantânio é um metal prateado e maleável, que pertence ao grupo dos metais terras raras, que podem ser extraídos isoladamente, uma vez que formam compostos inorgânicos complexos. O lantânio é relativamente abundante na crosta terrestre. Os minérios que contêm lantânio são a monazita e a bastnasita. Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Os íons Ln^{3+} são diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como eles são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns.

O óxido de lantânio é um sólido branco, com ponto de fusão de 2315 °C e ponto de ebulição de 4200 °C, apresentando uma estrutura hexagonal. Possui várias aplicações industriais incluindo a fabricação de vidros óticos, e como são materiais refratários, são utilizados em materiais cerâmicos e supercondutores. Estes têm sido estudados como promotores em aplicações comerciais, pois sua adição melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Por exemplo, os metais terras raras são usados no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, principalmente, no tratamento de emissões automotivas, tendo portanto uma importante aplicação ambiental. São utilizados, também, em processos de craqueamento de frações do petróleo [56-57].

O óxido de lantânio é um sólido básico, cujas propriedades dependem do método de preparação. Diferentes métodos de preparação irão provocar uma alteração na morfologia da superfície, influenciando então nas propriedades catalíticas alterando a atividade. Os estudos sobre as propriedades do estado sólido do óxido de lantânio, mostraram que os defeitos de Frenkel no óxido de lantânio (La_2O_3) consistem de vacâncias O^{2-} e são devido à compensação por dopantes ou impurezas. A maioria dos defeitos causados pela adição de metais alcalinos ou alcalinos terrosos levarão à formação de vacâncias O^{2-} que aumentam o fluxo de oxigênio através do sólido [58].

3.0. Parte Experimental

3.1. Materiais utilizados

A Tabela 4 mostra os reagentes utilizados na síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores obtidos.

Tabela 4. Reagentes e gases usados na síntese, caracterização e avaliação dos catalisadores obtidos.

Reagente	Fórmula	Marca	Pureza
Nitrato de Lantânio Hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	99%
Nitrato de Alumínio Nonohidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	VETEC	98,5%
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	VETEC	97%
Hidróxido de amônio PA	NH_4OH	Nuclear	28-30%
Hidrogênio	H_2	AGA	99,999
Metano	CH_4	AGA	99,999
Nitrogênio	N_2	AGA	99,999
Ar sintético	$79\%\text{N}_2; 21\%\text{O}_2$	AGA	
Hélio	He	AGA	
Mistura TPR	$15\%\text{H}_2/\text{N}_2$	White Martins	

3.2. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio e de alumínio foram preparados em duas etapas: síntese dos suportes e impregnação dos metal.

3.2.1. Síntese dos Suportes

O óxido de lantânio puro foi sintetizado adicionando-se simultaneamente as soluções de nitrato de lantânio (1M), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e hidróxido de amônio (8,5% v/v) a um béquer contendo água, através de uma bomba peristáltica. O pH da mistura reacional foi mantido em torno de 9. Após a precipitação do hidróxido de lantânio, o sol obtido foi mantido no rotavapor por 24 h a temperatura ambiente. Em seguida, o sistema foi centrifugado (2500 r.p.m., 4 min.) e lavado com água, para a remoção dos grupos nitrato proveniente dos precursores e novamente centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos por seis vezes. Foi feito o teste do nitrato no sobrenadante e, em todas as lavagens, observou-se a presença desses grupos, indicando assim que o processo de lavagem deveria continuar até não se observar mais a presença desses grupos no sobrenadante. No entanto, as lavagens foram interrompidas devido à peptização do sólido. Após esse processo, a amostra foi seca a 120 °C por 24 h, moída, peneirada (100mesh) e, então, calcinada sob fluxo de ar sintético (100 ml/min) a 600 °C por 4 h, aquecendo-se previamente o sólido a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Obteve-se, dessa forma a Amostra L.

Na síntese da amostra de óxido de alumínio, foi utilizado o mesmo procedimento descrito, utilizando uma solução de nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 1M, como precursor. Foram preparados, também, óxidos de lantânio e alumínio nas razões lantânio/alumínio = 0,1; 1,0 e 10,0 M, usando-se o mesmo procedimento. Os suportes preparados, com seus respectivos símbolos usados para identificá-los, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Identificação dos suportes obtidos.

Amostra	Natureza química
A	Óxido de alumínio
L	Óxido de lantânio
LA01	Óxido de lantânio e alumínio com razão La/Al = 0,1
LA1	Óxido de lantânio e alumínio com razão La/Al = 1
LA10	Óxido de lantânio e alumínio com razão La/Al = 10

3.2.2. Impregnação do níquel nos suportes

Na impregnação do níquel nos suportes foram preparadas soluções com quantidades apropriadas do metal de modo que a concentração do metal fosse 15% em massa. Essa solução foi preparada com água deionizada, calculando-se a quantidade de água a partir do volume de poros do suporte. Como a alumina possui aproximadamente

um volume de poros de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$, utilizou-se 1,4 mL de água para cada 1g de suporte, ou seja aproximadamente duas vezes o volume de poros; com isso, obteve-se solução suficiente para preencher todos os poros do suporte facilitando assim a impregnação. O sistema foi mantido sob agitação em um rotavapor a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24h. Após esse período, o sistema foi seco a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ e calcinado sob fluxo de ar sintético (100 ml/min) a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras obtidas após a impregnação estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Identificação dos catalisadores obtidos.

Amostra	Natureza química
NA	Óxido de alumínio impregnado com de níquel
NL	Óxido de lantânio com de níquel
NLA01	Óxido de lantânio e alumínio com razão molar La/Al = 0,1 impregnado com de níquel
NLA1	Óxido de lantânio e alumínio com razão molar La/Al = 1 impregnado com de níquel
NLA10	Óxido de lantânio e alumínio com razão molar La/Al = 10 impregnado com de níquel

3.3. Caracterização dos Suportes e Catalisadores

3.3.1. Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial (TG e DTA)

Os experimentos foram conduzidos em um equipamento da Shimadzu modelo TGA/SDTA 851^e. Um cadinho de alumina vazio, em um ensaio de referência, foi aquecido de 25 até 1000 °C, sob fluxo de ar sintético (50ml/min.), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Após o resfriamento até à temperatura ambiente, foi colocada aproximadamente 0,005 g da amostra no cadinho e a análise foi conduzida em condições semelhantes àquela do ensaio de referência.

3.3.2. Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X foram conduzidas em um aparelho Shimadzu, modelo XRD-6000, operando a 40kV e 30 mA, utilizando-se a radiação CuK α ($\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas de 2θ entre 10 a 80°, com uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} , utilizando um filtro de níquel. As amostras foram analisadas na forma de pó, em um porta amostra de vidro.

3.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram conduzidas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, marca Perkin Elmer modelo Spectrum One, na região de 400 até 4000 cm^{-1} . As amostras foram analisadas em forma de pastilhas, em cuja preparação utilizou-se uma mistura da amostra em brometo de potássio.

3.3.4. Medidas de Área Superficial Específica

As medidas de área superficial específica foram realizadas em um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Utilizou-se aproximadamente 0,3 g de amostra, que foi submetida a um tratamento prévio (limpeza da superfície), através de um vácuo sob pressão de 10 μmmHg durante 30 min; em seguida, foi feito um tratamento térmico a 200 °C por 60 min sob fluxo de nitrogênio. Esse pré-tratamento foi conduzido com o objetivo de retirar a umidade e/ou impurezas adsorvidas na superfície do sólido. Em seguida, mediu-se o volume morto e a pressão de saturação, P° com hélio 99,999%. A amostra foi, então, aquecida a 200 °C, por 2 h, sob vácuo de 10^{-6} Torr. Os experimentos de fisissorção de nitrogênio foram realizados a 77 K.

3.3.5. Redução Termoprogramada (TPR)

Os experimentos de redução termoprogramada (TPR) foram conduzidos em um equipamento TPD/TPR 2900 da Micromeritics. Na análise, foi empregado aproximadamente 0,3 g de amostra em cela de quartzo, que foi submetida a um

aquecimento até 160 °C sob fluxo de 60 ml/min de nitrogênio, permanecendo nessa temperatura durante 30 min, para eliminar água e/ou impurezas na superfície. A amostra foi, então, resfriada até à temperatura ambiente. Após esse tratamento, a amostra foi analisada utilizando uma mistura redutora de 5%v H₂/N₂ (60ml/min), aquecendo-se o reator até 1000 °C com uma taxa de 10 °C/min. Utilizou-se uma mistura de acetona e nitrogênio líquido (-70 °C), em um *trap*, para reter a água e outras substâncias formadas durante a redução. Durante a análise, a concentração de hidrogênio foi monitorada por um detector de condutividade térmica.

3.3.6. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)

Os espectros de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foram obtidos com um espectrômetro VG Scientific, modelo Escalab 220 iXL, equipado com um fonte de raios X, com ânodo de MgK α (1253 eV) e potência de 400 W, em um analisador de elétrons hemisférico. Usou-se um porta amostra de alumínio fixado sobre um suporte de aço, com dimensões de 10 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade. A amostra foi submetida a um pré-tratamento em que foi desgaseificada a 350 °C, por 1 h. Em seguida, foi introduzida em outra câmara, onde procedeu-se as análises sob vácuo de 10⁻¹⁰ Torr. As intensidades dos picos foram estimadas calculando a integral de cada pico após a suavização e ajuste do pico experimental por uma rotina de mínimos quadrados, usando a linhas Gaussiana e Lorentziana. As razões atômicas foram computadas a partir das razões das intensidades normalizadas por um fator de

sensibilidade atômica. A energia de ligação (BE) de referência foi a do pico do C 1s do contaminação de carbono das amostras a 284,9 eV, com precisão de $\pm 0,2$ eV.

O aparelho utilizado pertence ao *Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)*, Caracas, Venezuela.

3.3.7. Determinação do Teor de Carbono

A determinação do carbono foi realizada num equipamento LECO modelo CS-200, com um forno de indução. A detecção foi feita através de uma célula de carbono e outra de enxofre. Durante a medida, colocou-se aproximadamente 30 mg da amostra em um cadinho de cerâmica com 1,25 g do fundente LECOCEL (à base de tungstênio), para auxiliar na combustão da amostra. Para auxiliar na obtenção da temperatura adequada, adicionou-se 0,70 g do acelerador “*iron chip*”.

3.3.8. Dessorção Termoprograma de Amônia (TPD)

A acidez total das amostras foi determinada através de dessorção à temperatura programada (TPD) de amônia, usando um equipamento TPD/TPR 2900, Micromeritics. Inicialmente, a amostra (cerca de 0,05 g) foi aquecida a 300 °C, sob fluxo de hélio, a fim de eliminar as impurezas. Em seguida, foi aquecida até 110 °C, sob fluxo do mesmo gás. A adsorção de amônia foi conduzida pela injeção de quantidades conhecidas desse gás, a partir de um *loop* mantido a 75°C, até à saturação da amostra. Em seguida, o

sistema foi aquecido até 775°C, sob fluxo de hélio, para obter o perfil de TPD de amônia. O cálculo de acidez foi efetuado considerando-se as áreas dos picos de adsorção de amônia, tomando-se o último pico para calibração.

3.4. Avaliação Catalítica na Reforma a Vapor do Metano

Os catalisadores foram avaliados empregando-se um microreator de aço inox preenchido com quartzo acima e abaixo do leito catalítico formado com 0,15 g de amostra. O catalisador foi previamente reduzido *in situ*, sob fluxo de hidrogênio (40 mL.min⁻¹) a 500 °C por 2 h, com o objetivo de produzir os sítios ativos na reação, que é o níquel metálico [51]. O reator possui um poço de termopar na parte inferior e uma entrada na forma de espiral, com o objetivo de levar os reagentes a alcançarem a temperatura da reação.

Os testes catalíticos foram conduzidos a 600 °C, alimentando-se o reator com um mistura de 10% CH₄/N₂ e vapor d'água em uma razão molar H₂O/CH₄=4. Os fluxos de metano e nitrogênio foram medidos e controlados através de medidores de vazão mássica, marca Cole Parmer, com capacidade de controlar fluxos na faixa de 1-100 mL. min⁻¹. Esses gases foram conduzidos para um saturador contendo água deionizada a 80 °C. Cada experimento teve duração de 6 h e o efluente foi analisado por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo CG Thermo Finnigan com detectores de condutividade térmica e ionização por chama e duas colunas uma Porapak e uma peneira molecular. Na saída do reator, havia três *traps*: um vazio, outro com

ácido sulfúrico e outro com sílica para reter a água antes do efluente ser alimentado ao cromatógrafo. Este equipamento também possuía um metanador, com o objetivo de transformar o monóxido e dióxido de carbono em metano, aumentando a sensibilidade na detecção e permitindo a detecção de baixas concentrações. Os óxidos de carbono e o metano foram analisados pelo detetor de ionização de chama e o hidrogênio foi detectado pelo detetor de condutividade térmica (TCD). O esquema do teste utilizado na reforma a vapor do metano está apresentado na Figura 9.

As condições do cromatógrafo durante as análises foram:

Temperatura da coluna- 80 °C

TCD

Temperatura do bloco – 130 °C

Temperatura do cela – 130 °C

Temperatura do filamento – 300 °C

Fluxo do Make-up (H₂) - 25 mL. min⁻¹

Fluxo referência (Ar)- 25 mL. min⁻¹

FID

Temperatura- 250 °C

Fluxo ar sintético – 350 mL. min⁻¹

Fluxo H₂ – 20 mL. min⁻¹

Metanador

Temperatura- 350 °C

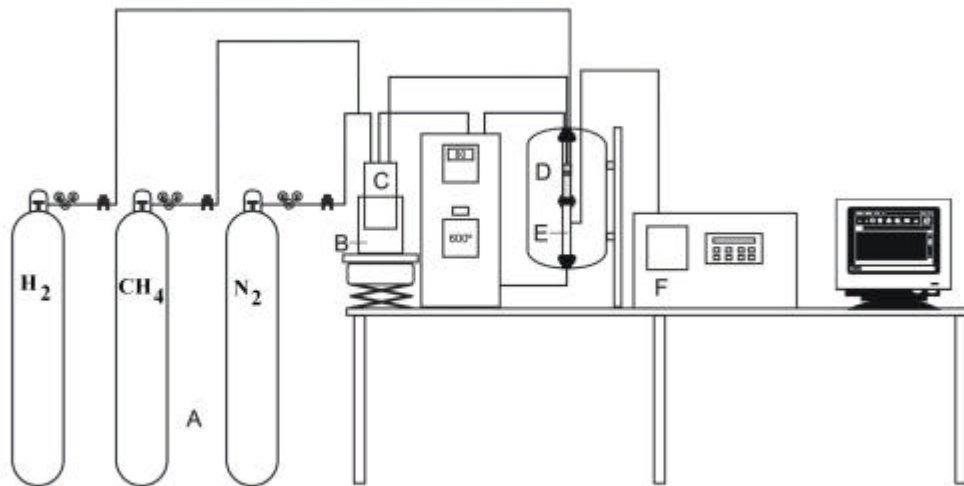


Figura 8. Esquema da planta de reforma a vapor do metano utilizados na avaliação dos catalisadores, em que: A = central de gases, B = banho de silicone, C = saturador com água a 80 °C, D = Forno, E = Reator a 600 °C e F = Cromatógrafo

A conversão do metano foi calculada de acordo com a Equação 15.

$$\% C_{CH_4} = \frac{C_{CH_4 \text{ entrada}} - C_{CH_4 \text{ saída}}}{C_{CH_4 \text{ entrada}}} \times 100 \quad (15)$$

em que:

$\% C_{CH_4}$ = conversão do metano em porcentagem

$C_{CH_4 \text{ (Entrada)}}$ = concentração de metano na entrada do reator

$C_{CH_4 \text{ (Saída)}}$ = concentração de metano na saída do reator

A seletividade a monóxido e dióxido de carbono foi calculada com base no carbono, empregando as Equações 16 e 17.

$$S_{CO} = \frac{C_{CO}}{C_{CO} + C_{CO_2} + C_{CH_4}} \quad (16)$$

$$S_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO} + C_{CO_2} + C_{CH_4}} \quad (17)$$

em que:

S_{CO} = seletividade a monóxido de carbono

C_{CO} = concentração de monóxido de carbono na saída do reator

C_{CO_2} = concentração de dióxido de carbono na saída do reator

C_{CH_4} = concentração de metano na saída do reator

A seletividade a hidrogênio foi calculada de acordo com a Equação 18.

$$S_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_2} + 2 C_{CH_4}} \quad (18)$$

em que:

S_{H_2} = Seletividade à hidrogênio

C_{H_2} = Concentração de hidrogênio na saída do reator.

4.0. Resultados

4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 9 mostra os espectros de FTIR dos suportes dos catalisadores. Em todos os casos, nota-se uma banda em 1390 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo NO_3^- , indicando que o processo de lavagem não foi eficiente, como consequência da peptização do material observado durante as preparações. Notou-se, também, uma banda em 3470 cm^{-1} referente às vibrações da ligação OH da água residual [59].

O espectro da Amostra L apresentou uma banda característica do estiramento na ligação La-O na rede cristalina do óxido de lantânio, em 500 cm^{-1} e outra em 670 cm^{-1} , que é típica de vibrações da ligação OH no óxido de lantânio. A adição de pequenas quantidades de alumínio ao suporte (Amostra LA10) não alterou a posição dessas bandas. Entretanto, a adição de quantidades mais elevadas de alumínio (Amostra LA1) provocou o deslocamento dessas bandas para 450 cm^{-1} , o que pode ser atribuído à interação dos íons lantânio com alumínio e alterou o perfil com o aparecimento de bandas de absorção associados aos modos vibracionais de deformação da ligação Al-O em ambientes octaédricos e tetraédricos, correspondentes aos da gama alumina.

Nota-se no espectro do óxido de lantânio, bandas de absorção bastante em 1384 e 1461 cm^{-1} atribuídas às vibrações γCO_3^{2-} das espécies carbonato monodentadas e bidentadas, respectivamente, que são tipicamente produzidas a partir de interações de sítios básicos da superfície com o dióxido de carbono da atmosfera [60-62]. Nota-se,

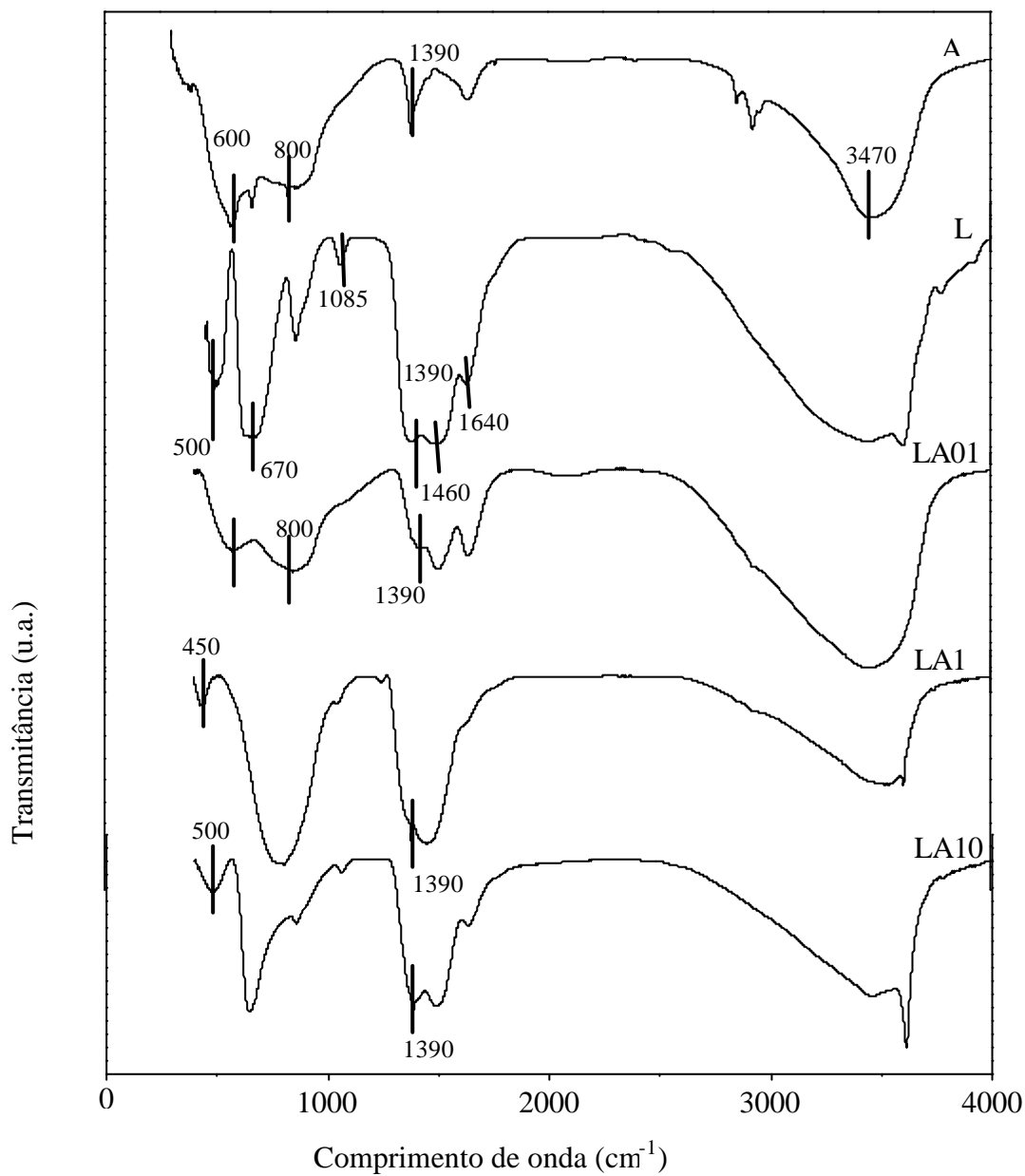


Figura 9. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

também, a presença da banda em 1085 cm^{-1} que é característica de vibrações simétricas das espécies CO_3^{2-} , enquanto aquela mais fraca observada em 1636 cm^{-1} indica a presença de espécies bicarbonato [61].

O espectro da Amostra A apresentou bandas em 600 e 800 cm^{-1} que estão associadas aos modos vibracionais de deformação da ligação Al-O em ambientes octaédricos e tetraédricos, correspondentes aos da gama alumina [59].

A Figura 10 mostra os espectros de FTIR dos catalisadores obtidos. Observa-se uma banda de absorção em 3476 cm^{-1} associada às vibrações e estiramento dos grupos hidroxila na alumina e na água e uma outra em 1636 cm^{-1} , associada às vibrações de deformação da ligação O-H típica da molécula da água. Os espectros apresentaram também uma banda em 1390 cm^{-1} , que é atribuída ao estiramento assimétrico do grupo NO_3^- [55]. Essa banda é pouco intensa na Amostra NA e observa-se, que à medida que se adiciona alumínio ao catalisador, a banda se torna menos intensa, facilitando a saída desses grupos. O espectro da Amostra NLA10 foi semelhante ao da amostra com lantânio puro. No entanto, observa-se através dos espectros dessas amostras que há uma diminuição na banda característica dos grupos nitrato, 1376 cm^{-1} , na Amostra NLA10, indicando que a adição de alumínio a facilita remoção dos grupos nitrato dos sólidos baseados em lantânio.

4.2. Análise Térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) dos precursores dos suportes e dos catalisadores

A Figura 11 mostra os termogramas dos suportes e Tabela 7 mostra as temperaturas

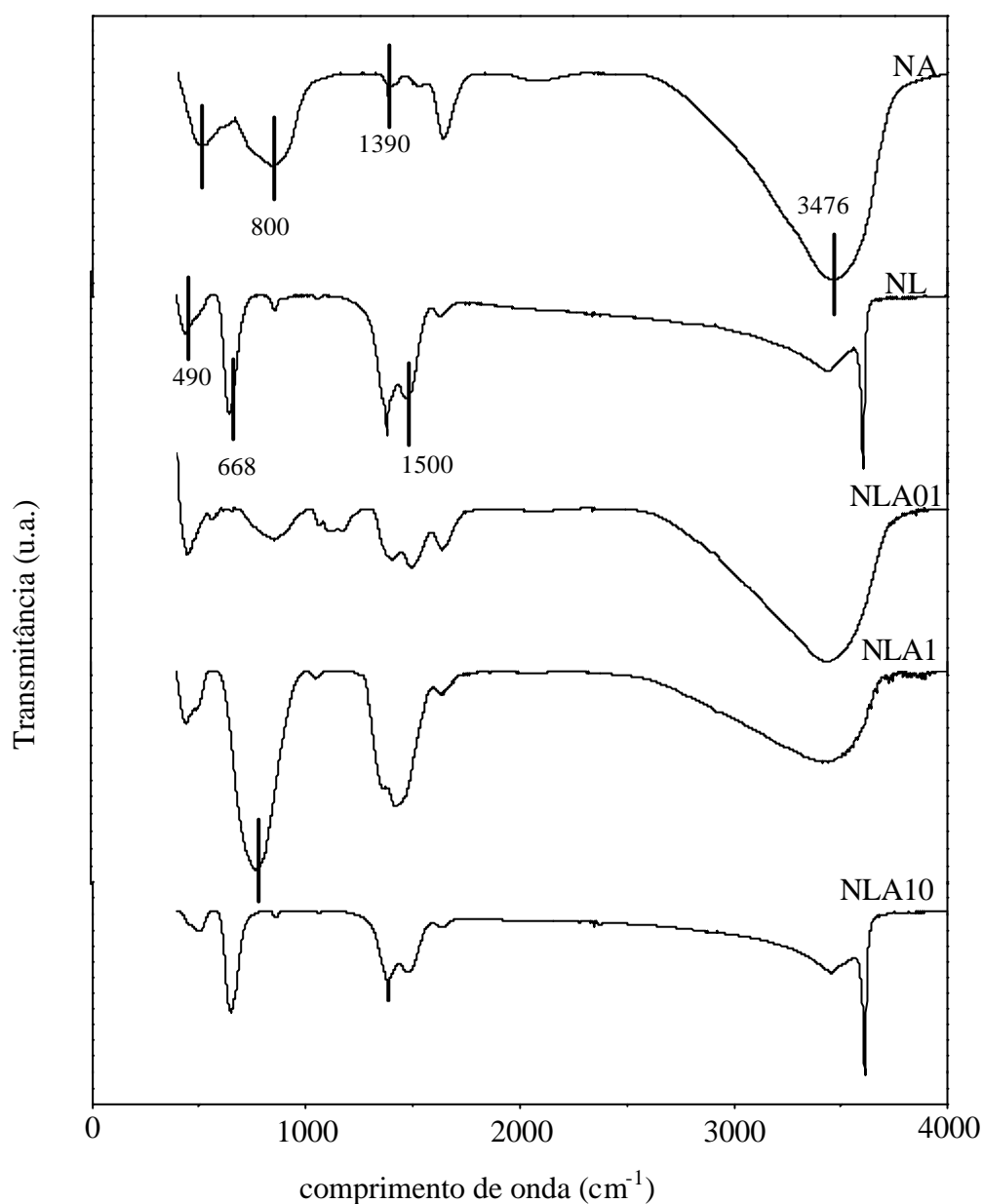


Figura 10. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares $\text{La/Al} = 0,1; 1$ e 10 , respectivamente.

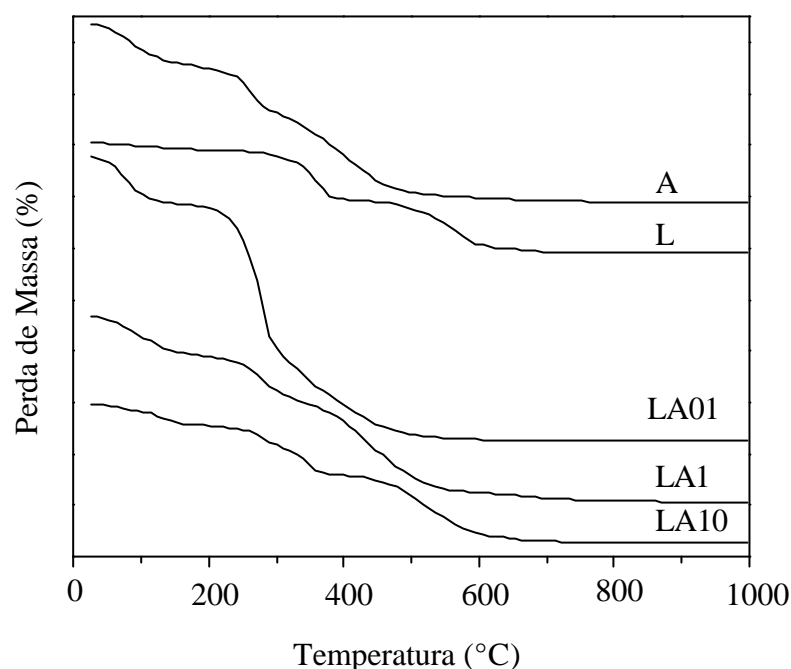


Figura 11. Termograma dos precursores dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares $\text{La/Al} = 0,1; 1$ e 10 , respectivamente.

correspondentes às perdas de massa máximas, obtidas pela curva de termogravimetria derivativa (DTG). Em todos os casos, observou-se uma perda de massa em temperaturas inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode ser atribuída à saída de água e materiais voláteis adsorvidos no sólido. Esse processo é confirmado pelas curvas de análise térmica diferencial (DTA) (Figura 12) que apresentam um pico endotérmico nessa região de temperatura. Os sólidos apresentaram outra perda de massa na faixa de 260 a $380\text{ }^{\circ}\text{C}$, como mostra a Tabela 7, que pode ser atribuída à saída de grupos hidroxila e nitrato

Tabela 7. Temperaturas correspondentes às perdas de massa máximas, obtidas por termogravimetria derivativa (DTG) dos precursores dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Amostra	1° pico	2° pico	3° pico
A	81	260	420
L	80	360	550
LA01	80	300	408
LA1	83	280	420
LA10	100	380	600

residuais, provenientes dos sais precursores das espécies. Segundo a literatura [64], a decomposição do nitrato de lantânio ocorre em várias etapas em diferente faixa de temperaturas conforme apresentado pelas Equações 19-21, com a saída dos grupos nitrato iniciando-se a partir de 400 °C. Por outro lado, a transformação de hidróxido de lantânio (La(OH)₃) em óxido de lantânio, ocorre em 330 °C [65]. Logo, nessa região de temperatura devem estar ocorrendo esses dois eventos, com as amostras obtidas no presente trabalho, de acordo com os resultados de termogravimetria.

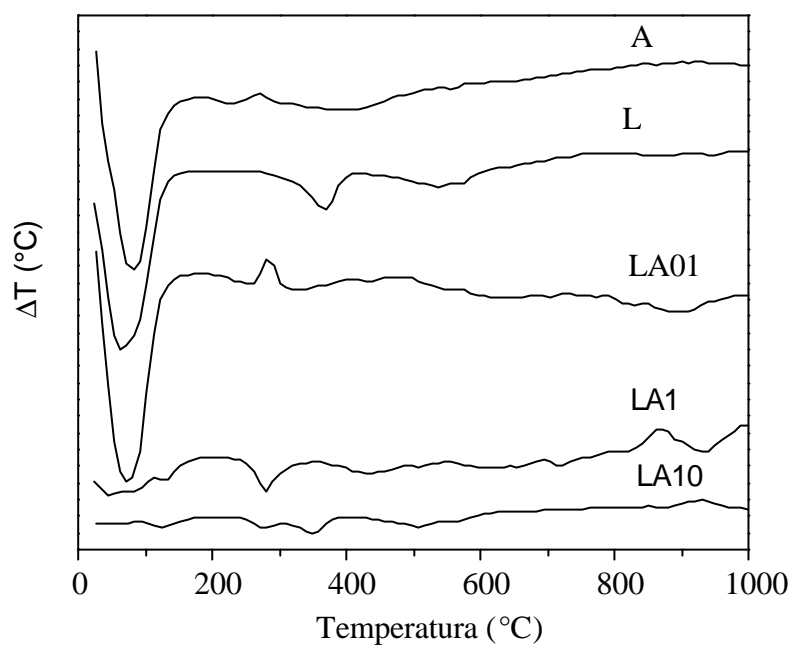
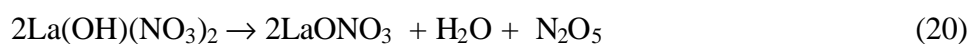
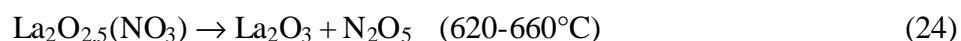


Figura 12. Curvas de análise térmica diferencial dos precursores dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.



As amostras apresentaram, ainda, uma terceira perda de massa na faixa de 420 a 600 °C, como mostra a Tabela 7. A ocorrência desse evento nessa região é confirmado

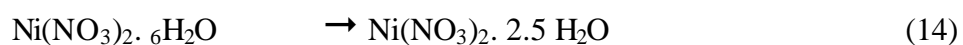
pelas curvas de análise térmica diferencial (Figura 12). Essa perda de massa está relacionada com a formação dos óxidos metálicos. No caso do sólido contendo apenas alumínio (Amostra A), ocorre à formação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que está representado pela Equação 22, que tem início a partir de 450 °C, de acordo com trabalho anterior [55]. Por outro lado, na Amostra L, a 550 °C ocorre formação do óxido de lantânio, que está representada pelas Equações 23 e 24, que forma-se na faixa de 490 a 660 °C [64-65].



Comparando-se as curvas térmicas das amostras obtidas, nota-se que os perfis foram semelhantes, sendo que a Amostra A foi a mais estável termicamente. Na Amostra LA01, a perda de massa na região de 300 °C foi mais acentuada, indicando que a saída de grupos nitrato nesse sólido foi favorecida, o que pode ser confirmado através do espectro de FTIR (Figura 9), que mostra uma banda da espécie nitrato menos intensa no espectro dessa amostra. A adição de pequenas quantidades de alumínio aos precursores das amostras contendo lantânio (Amostra LA10) não alterou a estabilidade térmica do sólido. Entretanto, à medida que se aumentou a quantidade de alumínio, a estabilidade térmica desses sólidos aumentou, deslocando o pico em 360 ° para 300 e 280 °C, nas Amostras LA01 e LA1, respectivamente. Logo, o alumínio em pequenas

quantidades não altera a estabilidade térmica dos sólidos contendo lantânio puro, e em quantidades mais elevadas diminui a estabilidade desses sólidos.

Os termogramas dos precursores dos catalisadores estão apresentados na Figura 13 e as temperaturas correspondentes às perdas de massa máximas, obtidas por DTG, estão mostradas na Tabela 8. As curvas também apresentaram perdas de massa em temperaturas inferiores de 100 °C, atribuídas à saída de água e materiais voláteis adsorvidos nos sólidos. O termograma da Amostra NA apresentou perda de massa com máximo em 250 e 350 °C, enquanto a curva da Amostra NL apresentou perda de massa com máximo em 358, 450 e 530 °C, associadas à decomposição de espécies nitrato de níquel utilizado na impregnação dos suportes, que ocorre em diferentes estágios. Esses resultados estão de acordo com a literatura [66], que mostra que a decomposição desse sal de níquel ocorre em três estágios nas faixas de 60 a 163 °C, 163 a 262 °C e de 262 a 353 °C, que estão representados pelas Equações 14 a 16. No entanto, devido à interação desse sal com o suporte, as regiões em que ocorre a decomposição podem sofrer alterações, como é o caso da amostra contendo somente lantânio cujas temperaturas de decomposição do nitrato de níquel foi deslocado para temperaturas mais elevadas.



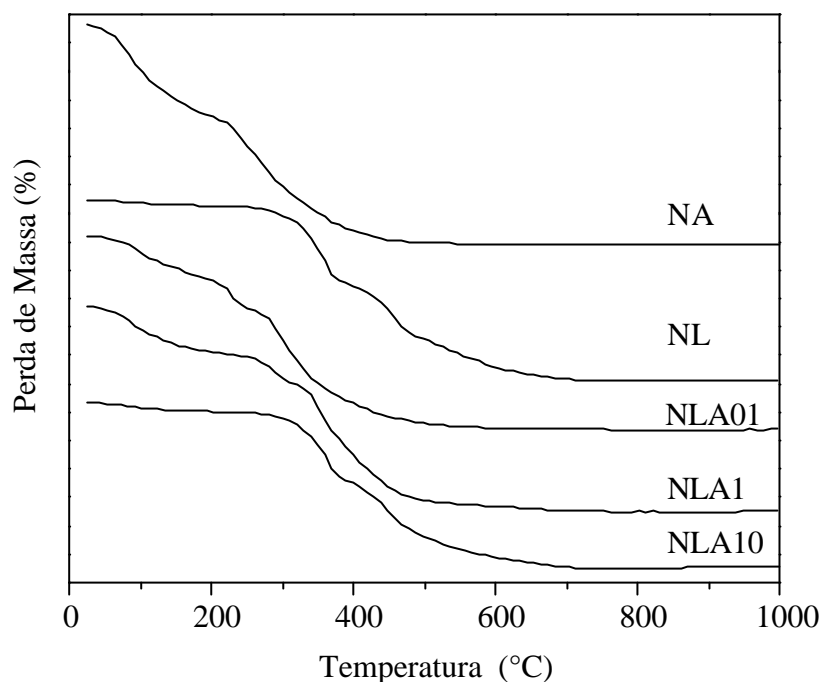


Figura 13 Termograma dos precursores dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

O termograma da Amostra NLA10 apresentou perfil semelhante ao da Amostra NL com perdas de massa nas mesmas regiões de temperaturas. A curva da Amostra NLA01 apresentou um perfil semelhante ao da Amostra NA, com perdas de massa em 230 e 300 °C. A Amostra NLA1 apresentou perdas de massa com máximo em 290 e 350 °C. Todas essas perdas de massa são atribuídas à decomposição do nitrato de níquel em diferentes estágios.

Tabela 8. Temperaturas correspondentes às perdas de massa máximas, obtidas por termogravimetria derivativa (DTG) dos precursores dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Amostra	1° pico	2° pico	3° pico	4° pico
NA	98	250	350	----
NL	95	358	450	530
NLA01	100	230	300	----
NLA1	98	290	350	----
NLA10	100	358	450	530

Comparando-se as diferentes curvas, pode-se observar que a temperatura de decomposição do nitrato de níquel foi influenciada pela natureza de suporte. Sobre o óxido de alumínio (Amostra A), a decomposição do nitrato ocorreu em temperatura mais baixa, em relação aos outros sólidos. Além disso, a adição de alumínio às amostras contendo lantânio, diminuiu a temperatura de decomposição desses grupos, indicando que a saída dos grupos nitrato foi facilitada por esse dopante.

4.3. Difração de raios X dos suportes e catalisadores

Na Figura 14 estão apresentados os difratogramas dos suportes dos catalisadores. No caso da Amostra L foram detectados picos característicos do óxido de lantânio, La_2O_3 (JCPDS 05-0602) e nitrato hidróxido de lantânio ortorrômbico, $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ (JCPDS 26-1144) enquanto no difratograma do material contendo apenas alumínio (Amostra A) nota-se a presença de picos característicos da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 48-0367). No sólido contendo alumínio e lantânio com menor quantidade de alumínio (Amostra LA10) detectou-se a fase La_2O_3 e observou-se que a adição de pequenas quantidades de alumínio inibiu a formação do composto $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$. Na Amostra LA1 não foi possível identificar nenhuma fase já que esta mostrou-se não cristalina aos raios X. A Amostra LA 01 apresentou-se como um sólido mal cristalizado aos raios X, mas foi possível detectar a presença da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 48-0367). Comparando os difratogramas dos suportes, observa-se que à medida de se adiciona alumínio, há um alargamento dos picos, indicando uma diminuição da cristalinidade nas amostras ou diminuição do tamanho das partículas. As tabelas com as distâncias interplanares e as atribuições dos picos estão apresentadas no Anexo 1, assim como as Fichas JCPDS (*International Centre for Diffraction Data*) utilizadas como referência.

Os difratogramas dos catalisadores estão apresentados na Figura 15. No caso da curva do níquel suportado em óxido de lantânio (Amostra NL) pode-se identificar picos referentes à fase óxido de lantânio, La_2O_3 (JCPDS 05-0602), óxido de níquel, NiO (JCPDS 78-0423) e niquelato de lantânio, La_2NiO_4 , (JCPDS 86-1668). Por outro lado,

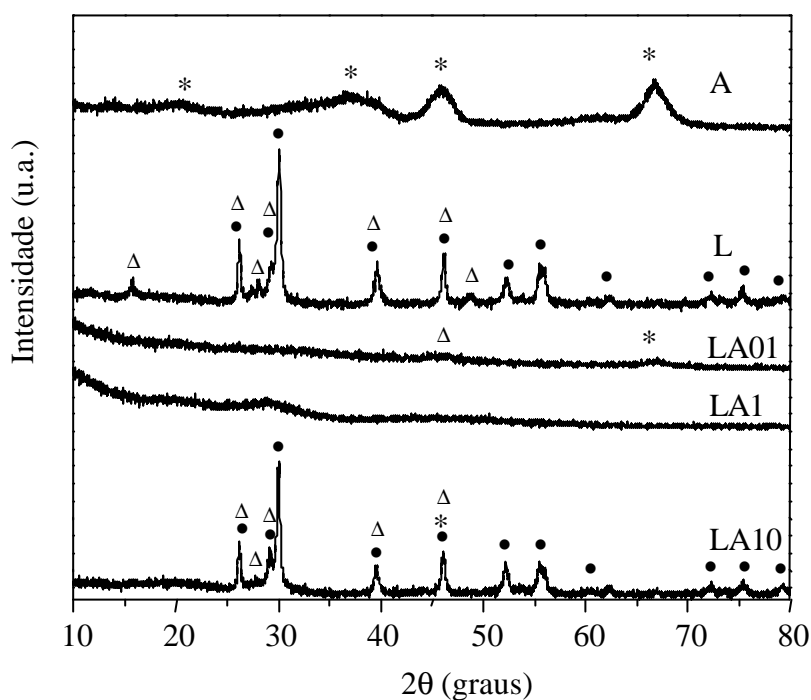


Figura 14. Difractogramas dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente, em que os símbolos representam: Δ : $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$; $*$: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; \bullet : La_2O_3 .

analisando o difratograma do sólido baseado em alumínio e níquel (Amostra NA), foi possível identificar a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o aluminato de níquel, NiAl_2O_4 (JCPDS 78-0552).

Na Amostra NLA10, foram detectadas as fases La_2O_3 , (JCPDS 05-0602) e La_2NiO_4 (JCPDS 86-1668). A Amostra NLA1 se apresentou mal cristalizada aos raios X, mas foi possível detectar a fase niquelato de lantânio (La_2NiO_4). A adição de grandes quantidades de alumínio ao catalisador de lantânio (Amostra NLA01) causou o

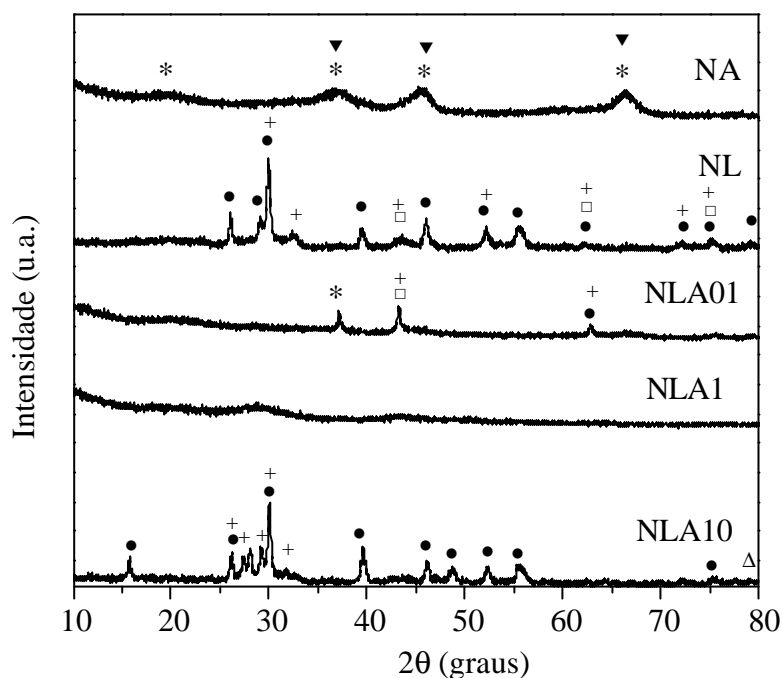


Figura 15. Difratogramas dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente, em que os símbolos representam: *: γ - Al_2O_3 , •: La_2O_3 , Δ : $\text{La}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, +: La_2NiO_4 , \square : NiO e \blacktriangledown : NiAl_2O_4 .

alargamento dos picos e o agrupamento da fase γ - Al_2O_3 (JCPDS 48-0367), além disso, notou-se picos referentes à fase niquelato de lantânio, La_2NiO_4 (JCPDS 86-1668), óxido de níquel, NiO (JCPDS 78-0423) e óxido de lantânio (JCPDS 05-0602). Observa-se, através dos difratogramas, que à medida que se adicionou alumínio às amostras contendo lantânio, os picos foram se alargando, indicando uma diminuição de cristalinidade ou do tamanho de partículas.

4.4. Medidas de Área Superficial Específica

As áreas superficiais específicas dos suportes e dos catalisadores estão mostradas na Tabela 9. Observa-se, entre os suportes, aquele que apresentou área superficial específica mais elevada foi o óxido de alumínio (Amostra A), enquanto o óxido de lantânio apresentou o valor mais baixo. Adicionando-se pequenas quantidades de alumínio ao lantânio (Amostra LA10) esse valor diminui e decresce mais ainda, ao se acrescentar quantidades mais elevadas (Amostra LA1). Entretanto, o sólido contendo elevados teores de alumínio (Amostra LA01) mostrou uma área superficial específica mais alta que óxido de lantânio. Esse sólido corresponde ao óxido de alumínio contendo pequenas quantidades de lantânio e apresentou um valor de área superficial específica mais baixa que a alumina. Esses resultados indicam que o lantânio causa uma diminuição na área superficial específica da alumina e o alumínio exerce o mesmo efeito na lantana.

Analisando os resultados de área superficial específica dos catalisadores observa-se, que após a impregnação dos suportes com o metal, houve uma diminuição nesses valores, com exceção da Amostra NLA1. O catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio puro apresentou área superficial específica mais elevada, enquanto o catalisador NL apresentou um valor mais baixo.

4.5. Redução à Temperatura Programada (TPR)

As curvas de redução à temperatura programada (TPR) dos suportes estão

Tabela 9. Área superficial específica dos suportes e catalisadores. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente. A letra N indica a presença de níquel nos sólidos.

Amostra	Sg (m ² .g ⁻¹)	Amostra	Sg (m ² .g ⁻¹)
A	195	NA	174
L	35	NL	19
LA01	82	NLA01	65
LA1	14	NLA1	15
LA10	22	NLA10	15

apresentados na Figura 16. O perfil da curva da Amostra A não apresentou nenhum pico indicando que o óxido de alumínio não se reduz em temperaturas inferiores a 900 °C, nas condições do experimento. Por outro lado, a curva do óxido de lantânio (Amostra L) apresentou quatro picos de redução, mostrados na Tabela 10, que podem ser atribuídos a espécies nitrato que não foram removidos pelo tratamento térmico, assim como à redução do óxido de lantânio [31,66]. Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos por difração de raios X e de FTIR, que mostraram a presença das fases

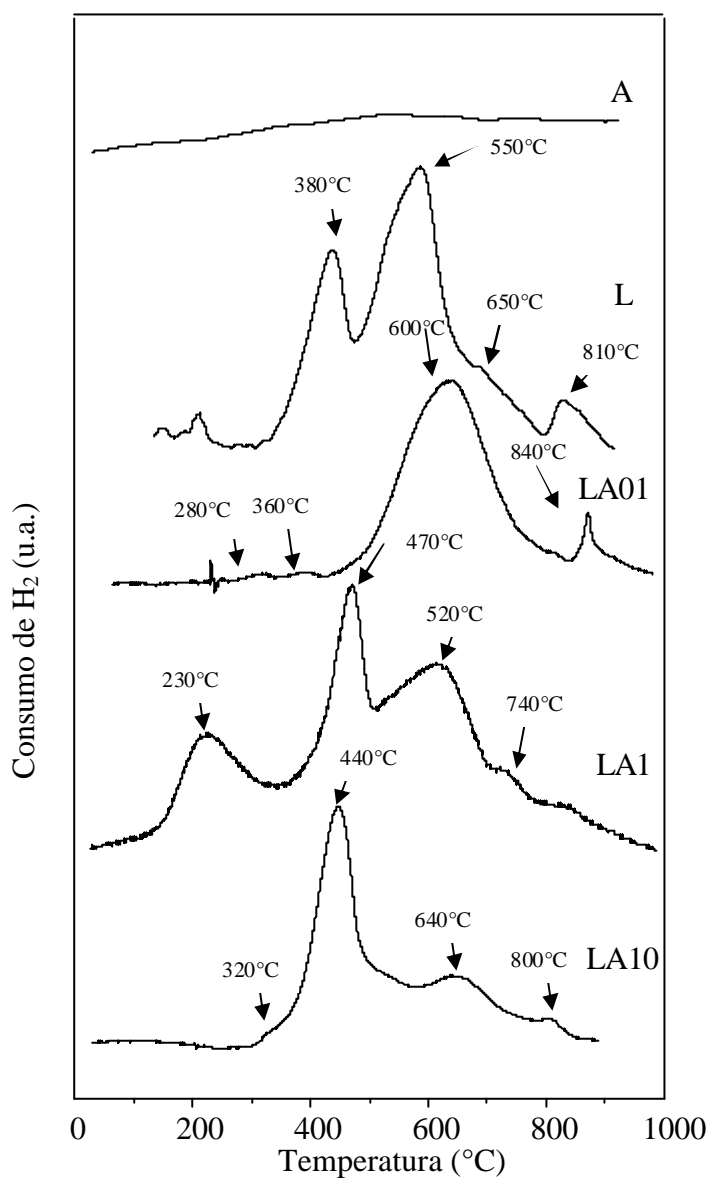


Figura 16. Curvas de redução à temperatura programada dos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Tabela 10. Temperaturas correspondentes ao máximo dos picos em que ocorrem reduções nos suportes. Amostras A e L: compostos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras LA01, LA1 e LA10: compostos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Amostra	1° pico (°C)	2° pico (°C)	3° pico (°C)	4° pico (°C)
A	----	----	----	----
L	380	550	650	810
LA01	280	360	600	840
LA1	230	470	520	740
LA10	320	440	640	800

La(OH)₂NO₃ e La₂O₃, assim como de espécies nitrato.

As curvas das Amostras contendo alumínio e lantânio apresentaram quatro picos de redução em 230, 470, 520 e 740 °C (Amostra LA1) e em 280, 360, 600 e 840 °C (Amostra LA01), enquanto a curva da Amostra LA10 mostrou picos de redução em 440, 640 e 800 °C. Os primeiros picos podem ser atribuídos à redução de espécies La(OH)₂NO₃, enquanto aqueles em torno de 800 °C podem ser associados a espécies contendo carbono na superfície, formadas através da reação do óxido de lantânio com dióxido de carbono presente no ambiente.

As curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores estão apresentadas na Figura 17. A curva da Amostra NA apresentou um pico de redução em 195 °C, que pode ser atribuído à redução de espécies nitrato não removidas durante o tratamento térmico, identificadas por FTIR. Observou-se outros picos mostrados na Tabela 11. O pico a 410 °C pode ser atribuído à redução do óxido de níquel segregado presente na superfície o catalisador, enquanto aquele a 507 °C pode ser devido a espécies de níquel em interação fraca e moderada com o suporte. O pico a 800 °C pode ser associado à redução da fase aluminato de níquel [58]. A presença dessa fase não pôde ser identificada por difração de raios X, de modo inequívoco, devido à sobreposição dos picos com aqueles do óxido de alumínio.

A curva do catalisador de níquel suportado em lantânio (Amostra NL) apresentou três picos de redução que estão apresentados na Tabela 10. O primeiro deles, em 230 °C, pode ser atribuído à redução do óxido de níquel segregado e a espécies nitrato provenientes dos sais precursores não removidos durante o tratamento térmico que foram detectados por FTIR. O segundo pico, em 360 °C, pode ser devido à redução do óxido de níquel em fraca interação com o suporte, enquanto o terceiro, a 530 °C, pode ser associado à redução de espécies de níquel interagindo fortemente com o suporte como as espécies La_2NiO_4 [62], identificadas por difração de raios X.

A curva da Amostra NLA01 apresentou três picos de redução, que estão apresentados na Tabela 10. O primeiro pode ser atribuído à redução de óxido de níquel segregado, enquanto aqueles a 590 e 730 °C podem ser associados às espécies de níquel interagindo fortemente com o suporte. As curvas das Amostras NLA1 e NLA10

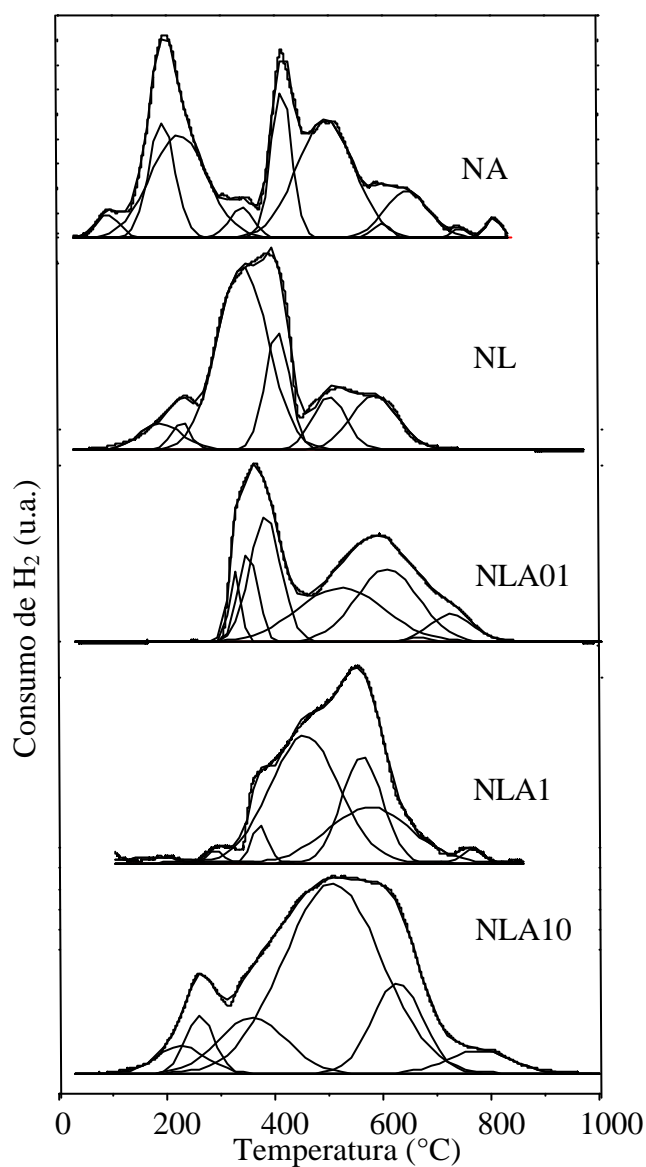


Figura 17. Curvas de redução à temperatura programada dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Tabela 11. Temperaturas em que ocorrem reduções nos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente

Amostra	1° pico (°C)	2° pico (°C)	3° pico (°C)	4° pico (°C)
NA	195	410	507	800
NL	230	360	530	----
NLA01	360	590	730	----
NLA1	150	270	570	817
NLA10	260	530	800	----

apresentaram picos de redução mostrados na Tabela 11. Os picos na faixa de 260-270 °C podem ser atribuídos à redução de espécies nitrato, enquanto aqueles na faixa de 530-570 °C podem ser atribuídos à redução de espécies Ni^{2+} .

Observa-se que, à medida que aumenta-se a quantidade de alumínio nas amostras, os picos de redução das espécies nitrato são deslocados para temperaturas mais altas, indicando que a adição desse metal dificulta a redução dessas espécies. O pico de redução em torno de 800 °C pode se atribuído à redução do aluminato de níquel (NiAl_2O_4), que não foi detectado por difração de raios X, provavelmente por estar

altamente disperso. O consumo de hidrogênio nos catalisadores foram calculados através da deconvolução das curvas de TPR, e esses resultados estão apresentados na Tabela 12. Nota-se que, à medida que aumenta-se a quantidade de alumínio o consumo de hidrogênio diminui.

Tabela 12. Volume de hidrogênio consumido pelos catalisadores na análise de redução à temperatura programada. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Amostra	NA	NL	NLA01	NLA1	NLA10
Consumo de H ₂ (mL)	1,51 x 10 ⁻⁶	4,83 x 10 ⁻⁴	3,99 x 10 ⁻⁴	1,22 x 10 ⁻⁵	5,07 x 10 ⁻⁴

4.6. Dessorção à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

As curvas de dessorção à temperatura programada dos catalisadores estão apresentadas na Figura 18 e os valores de acidez total referentes a essas amostras estão apresentados na Tabela 13. A Amostra NL foi a que apresentou o valor de acidez total mais baixo. Observa-se que à medida que se aumenta a quantidade de alumínio nas amostras a acidez total também aumenta. Logo, a adição de alumínio (caráter anfótero)

às amostras de lantânio (caráter básico) aumentou o número de sítios ácidos nessas amostras. Os termogramas mostram, tomando-se como referência a amostra de níquel suportado em óxido de lantânio puro (Amostra NL), que à medida que aumentou-se a quantidade de alumínio nas amostras, o primeiro pico (190 a 230 °C), com força ácida fraca e o último pico (560 a 716 °C), que são os sítios de Bronsted com forças ácidas forte, foram deslocados para temperaturas mais baixas, indicando que a força ácida do sítio diminuiu com a adição de alumínio. O segundo e terceiro picos, com sítios de forças moderadamente ácidas, foram deslocados para temperaturas mais altas, indicando que a força ácida desses sítios aumentaram à medida que se adicionou alumínio às amostras, já que a temperatura em que a base é desorvida é uma indicação da força ácida do sítio.

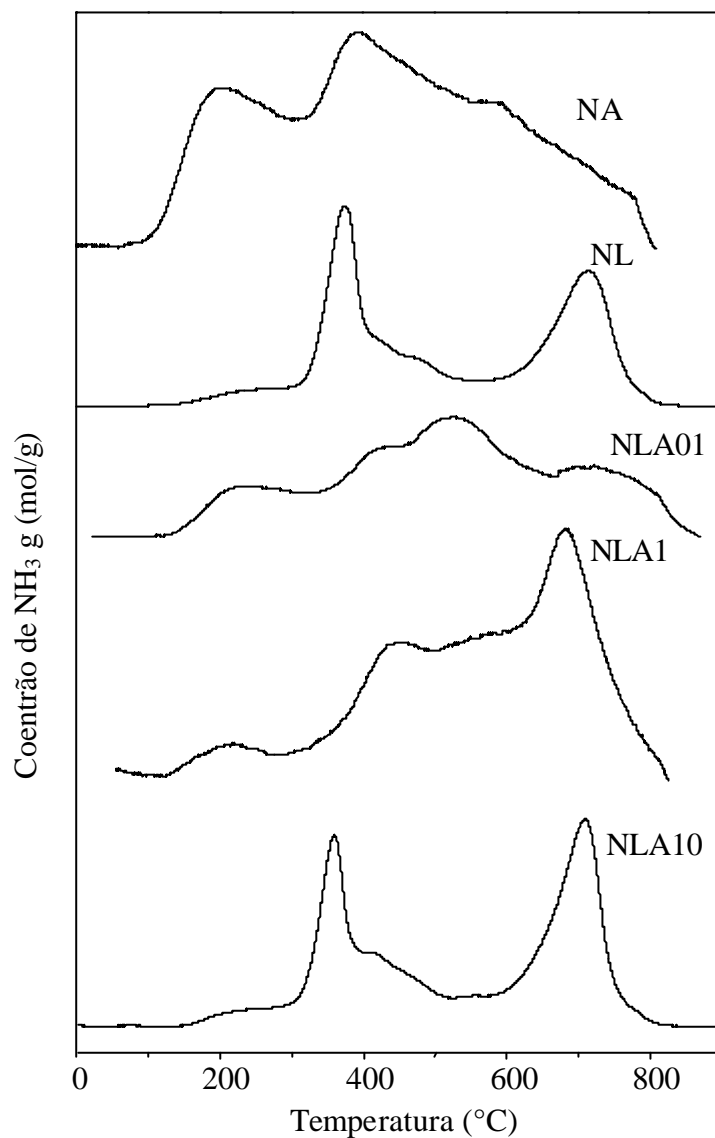


Figura 18. Perfis de dessorção a temperatura programada dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares $\text{La/Al} = 0,1; 1$ e 10 , respectivamente.

Tabela 13. Quantidade de amônia desorvida por grama de catalisador. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Amostra	Moléculas de amônia desorvida (moléculas de amônia desorvida por grama de amostra
NA	$1,99 \times 10^{19}$
NL	$0,78 \times 10^{19}$
NLA01	$9,99 \times 10^{19}$
NLA1	$8,07 \times 10^{19}$
NLA10	$1,17 \times 10^{19}$

4.7. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)

Os espectros de XPS do Ni 2p e do La 3d estão apresentados na Figura 19 e as energias de ligação Al 2p, C 1s, La 3 d_{5/2}, Ni 2p_{3/2} e O 1s das amostras estão

Tabela 14. Perfis de dessorção a temperatura programada dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente

Amostra	1° pico (°C)	2° pico (°C)	3° pico (°C)	4° pico (°C)
NA	200	390	476	560
NL	230	375	476	716
NLA01	230	400	500	690
NLA1	190	420	550	665
NLA10	230	360	410	700

compiladas na Tabela 15. No espectro do C 1s ocorre um pico em torno de 289,3 eV, que é típico de espécies carbonadas enquanto no caso do Al 2p o pico é proveniente da fase Al_2O_3 . Isso ocorre porque o óxido de lantânio é básico e é carbonatado por exposição à atmosfera ambiente. O perfil Ni 2p é complexo, devido a superposição dos picos do Ni 2p e La 3d. O pico mais intenso (Ni 2p_{3/2}), o qual aparece em torno de 855,5 eV, é característico de íons Ni^{2+} em um ambiente com oxigênio e é acompanhado

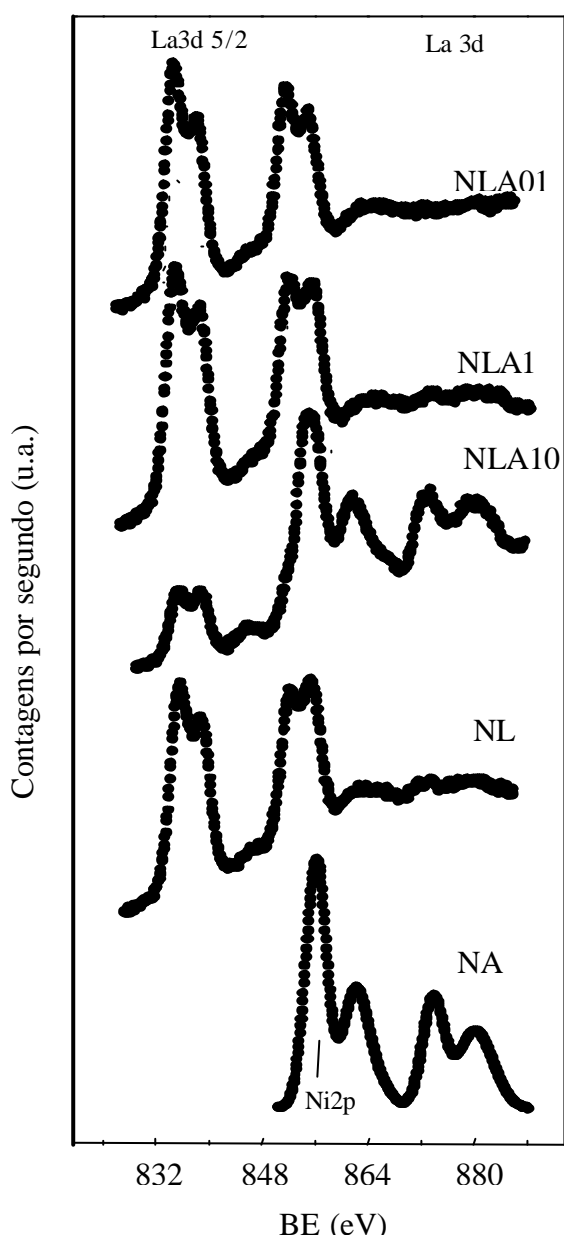


Figura 19. Espectros de XPS do Ni 2p e do La 3d dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente

Tabela 15. Energias de ligação nos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Catalisador	Al 2p (eV)	La 3d _{5/2} (eV)	Ni 2p _{1/2} (eV)	O 1s (eV)	C 1s (eV)
NA	74,5	----	854,7 (16) 856,4 (84)	531,0	----
NL	----	834,6	872,5	531,0	289,5
NLA01	74,5	835,0	872,8	529,8 (54) 531,6 (46)	289,5
NLA1	74,5	835,1	873,0	531,5	289,4
NLA10	74,4	835,0	873,1	531,4	289,4

por um pico satélite posicionado a 860,0 eV. Esse pico satélite é considerado a impressão digital dos íons Ni²⁺. Os picos do Ni 2p estão complicados pela presença simultânea dos componentes do La 3 d_{5/2} a 4 eV a menos na energia de ligação. O espectro La 3d mostra doublets correspondendo ao fenômeno de acoplamento spin-órbita (3 d_{5/2}, 3 d_{3/2}) com picos a 834,8 e 852,7 eV, típicos do óxido de lantânio, assim como ao espalhamento devido ao fenômeno da hibridação dos estados finais 3 d⁹4f¹ e 3 d⁹ 4f⁰, respectivamente, no caso da linha La 3d_{5/2}. Então a contribuição maior da energia

de ligação do pico La 3 d_{3/2} se sobrepõe com o pico do Ni 2p_{3/2}, o qual não somente mascara a exatidão da medida da energia de ligação do níquel, mas também da intensidade. Para contornar essa complicação, a energia de ligação do pico menos intenso do Ni 2p_{1/2} foi medido. Os valores da energia de 872,7 e 873,2 eV revelam a presença de espécies iônicas de níquel, que podem ser atribuídas às fases NiO e, nas amostras contendo alumínio, pode ser também atribuído a espécie NiAl₂O₄, já que as energias de ligação dessas duas espécies são muito próximas [67-70].

A partir das intensidades dos picos do Al 2p, La 3d_{5/2}, C 1s e Ni 2 p_{1/2} e considerando os fatores de sensibilidade dados por Wagner e colaboradores [69], foram calculadas as razões atômicas Ni/Al, Al/La, Ni/(Al+La) and CO₃²⁻/La. Essas razões estão compiladas na Tabela 16. Analisando os dados apresentados na Tabela 16, observa-se que o óxido de lantânio favorece a presença de níquel na superfície quando comparado com a alumina. A adição de pequenas quantidades de alumínio ao catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio causa uma diminuição no teor de níquel na superfície (NLA10), mas a adição de quantidades mais elevadas de alumínio (Amostra NLA01) causa uma elevação do teor de níquel na superfície. Portanto, a amostra com a superfície mais rica em espécies de níquel foi a Amostra NLA01.

De acordo com o valor da razão Ni/Al, nota-se que a presença do alumínio provoca a migração das espécies de Ni para a superfície. Todas as amostras contendo lantânio exibiram a presença de espécies carbonato na superfície, sendo que na amostra com o maior teor de alumínio (Amostra NLA01) mostrou maior teor dessa espécie. De

Tabela 16. Razões atômica na superfície dos catalisadores. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente

Catalisador	Ni/Al	Ni/La	La/Al	Ni (La+Al)	CO ₃ ²⁻ /La
NA	0,580	-	-	0,58	-
NL	-	0,699	-	0,699	0,992
NLA01	2,290	8,224	0,28	1,791	0,943
NLA1	0,097	0,152	0,64	0,059	0,617
NLA10	0,481	0,122	4,01	0,097	0,694

modo geral, nota-se que o alumínio favorece a presença de Ni na superfície do sólido quando comparado ao lantânio.

4.8. Avaliação Catalítica

A conversão do metano em função da temperatura, sobre os catalisadores baseados em níquel, estão apresentados na Figura 20. Todos os catalisadores mostraram-se ativos na reação de reforma a vapor do metano. A Amostra NL levou a uma conversão de 3,5 % durante todo o período da reação. Por outro lado, a Amostra

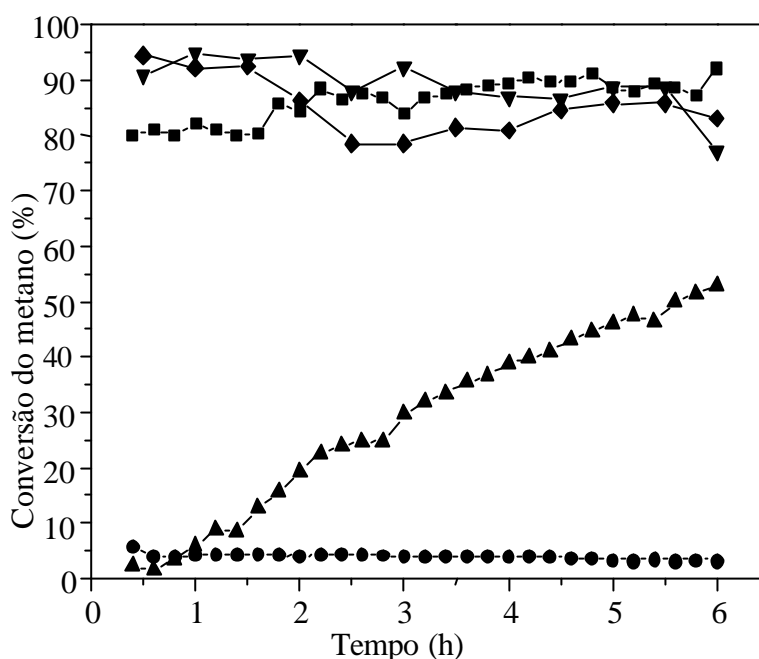


Figura 20. Conversão do metano em função do tempo sobre os catalisadores obtidos. Amostras NA —■—, NL —●— compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; ; Amostras NLA01 —▼—, NLA1 —◆— e NLA10 —▲— : compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

NA levou a uma conversão em torno de 80 % nas duas primeiras hora de reação seguido de um aumento na conversão do metano para 90 %. A adição de pequenas quantidades de alumínio ao catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio puro (Amostra NLA01) elevou a conversão do metano para 90%, o mesmo valor alcançado pelo catalisador NA. Isto pode ser atribuído ao aumento na área superficial específica e a quantidade de níquel na superfície do catalisador já que nessa amostra, detectou-se por espectroscopia fotoeletrônica de raios X um teor mais elevado desse metal na superfície.

O catalisador NLA1 levou a uma conversão em torno de 80 %, enquanto o NLA10, que possui pequenas quantidades de alumínio, levou a uma conversão crescente durante todo o período de reação, alcançando o valor de 50 % no final da reação. Esse aumento na conversão pode ser atribuída à formação da fase ativa *in situ*, em concordância com os resultados de TPR, que mostraram que esta amostra apresenta dificuldade de redução. Portanto, nota-se que à medida que a quantidade de alumínio nas amostras aumenta, a conversão também aumenta, tomando-se como referência a amostra de níquel suportado em óxido de lantânio puro (Amostra NL).

Os resultados de rendimento a hidrogênio estão apresentados na Figura 21. A curva de seletividade a hidrogênio da amostra de níquel suportado em óxido de lantânio puro (Amostra NL) apresentou perfil semelhante à curva de conversão, com valores de aproximadamente 2 % e apresentou uma razão H_2/CO molar igual a 30 durante o ensaio catalítico, como mostra a Figura 22. No catalisador de níquel suportado em óxido de alumínio puro, o rendimento a hidrogênio permaneceu em torno de 94 %, durante o tempo de reação. Essa amostra apresentou uma razão H_2/CO em torno de 3, evidenciando assim a ocorrência da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*). Nota-se que à medida que adiciona-se alumínio aos sólidos a razão H_2/CO aumenta. Logo, a adição de alumínio ao catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio puro, eleva a produção de hidrogênio na reforma a vapor do metano.

Todos os catalisadores produzidos nesse trabalho mostraram-se ativos e seletivos a hidrogênio na reforma a vapor do metano, como mostra as Figuras 20 e 21.

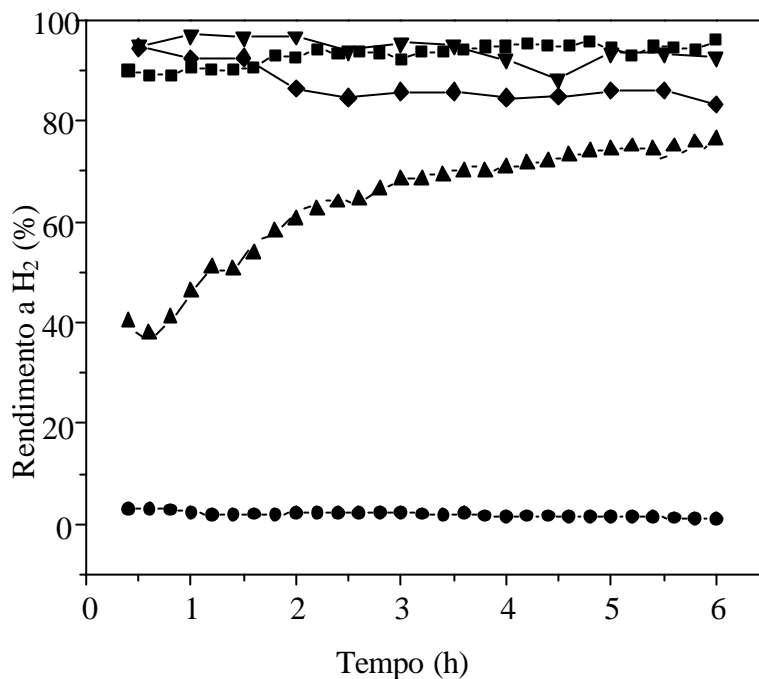


Figura 21. Rendimento a hidrogênio em função do tempo para os catalisadores. Amostras NA —■—, NL —●—, compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; ; Amostras NLA01 —▼—, NLA1 —◆— e NLA10 —▲— : compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

4.9. Caracterização dos catalisadores usados na reforma a vapor do metano

4.9.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras, após os testes catalíticos, estão apresentados na Figura 23. Observa-se que o picos de difração se tornaram mais estreitos, após a reação de

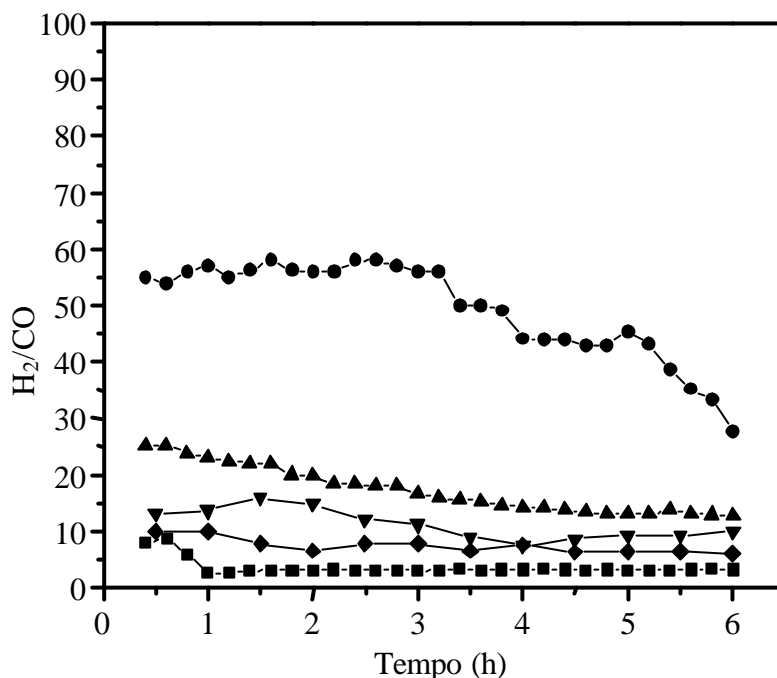


Figura 22. Razão H_2/CO em função do tempo para os catalisadores NA —■—, NL —●—, compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01 —▼—, NLA1 —◆— e NLA10 —▲—: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

reforma a vapor, indicando que os sólidos se tornaram mais cristalinos e/ou as partículas cresceram durante a reação. Em todos os casos, houve o aparecimento de picos referentes ao níquel metálico, o que é explicado pela exposição dos catalisadores à atmosfera de hidrogênio utilizado durante o pré-tratamento dos catalisadores, assim como à presença do hidrogênio formado no meio reacional. No caso da Amostra NA, esses picos estão localizados em 52 e 76 °, que correspondem a distâncias interplanares

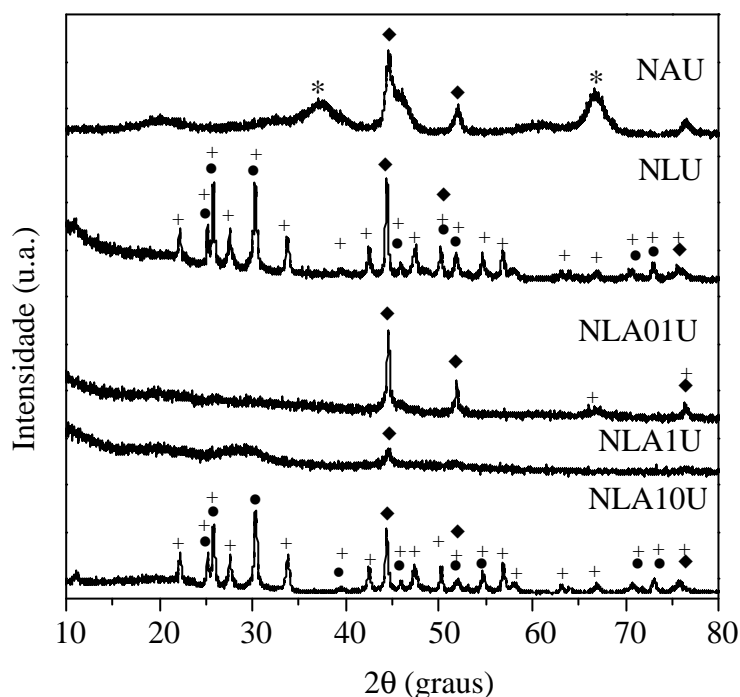


Figura 23. Difratomogramas dos catalisadores usados na RVM. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente. Os símbolos representam : * $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, • La_2O_3 , + La_2NiO_4 , □ NiO, ◆ Ni.

de 1,76707 e 1,24812, respectivamente. Na Amostra NL, houve uma diminuição na intensidade do pico, que provavelmente se deve ao óxido de níquel (NiO) e ao aparecimento de um pico, em 2θ igual a $44,8^\circ$, que pode ser atribuído a presença do níquel metálico.

4.9.2. Medidas de Área Superficial Específica (BET)

Os resultados de área superficial específica dos catalisadores usados estão apresentados na Tabela 17. Nota-se que a tendência desses valores se mantém quando comparados aos catalisadores novos, ou seja, a Amostra NA foi a que apresentou área superficial específica mais elevada. No entanto, nota-se que houve uma diminuição dos valores de área durante a reforma a vapor do metano das amostras NA, NL e NLA10. Naquelas contendo maiores quantidades de alumínio (Amostras NLA1 e NLA01) não houve variação desses valores durante o processo. Dessa forma, a adição de elevadas quantidades de alumínio ao catalisador baseado em lantânio minimiza a perda de área superficial específica durante a reforma a vapor do metano.

Tabela 17. Área superficial específica dos catalisadores usados na RVM. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Amostra	NA	NL	NLA01	NLA1	NLA10
Sg* (m ² .g ⁻¹)	137	11	67	14	5

4.9.3. Medidas de Teor de Carbono

Os valores dos teores de carbono, nos catalisadores utilizados na RVM, estão apresentados na Tabela 18. Observa-se que todos os catalisadores apresentaram baixos teores de coque, sendo possível desprezar a deposição de coque nesse processo durante o período da reação. Para avaliar a deposição de coque nos catalisadores durante a reforma a vapor do metano, seria necessário a realização de testes catalíticos com períodos mais longos.

Tabela 18. Teor de teor de carbono nos catalisadores usados na RVM. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Amostra	NA	NL	NLA01	NLA1	NLA10
C (%)	0,09	0,23	2,09	0,521	1,05

4.9.4. Termogravimetria (TG)

Os termogramas dos catalisadores baseados em níquel, utilizados na reforma a vapor do metano (RVM), estão apresentados na Figura 24. Todas as amostras apresentaram uma perda de massa na faixa de 60 a 160 °C, devido à saída de materiais

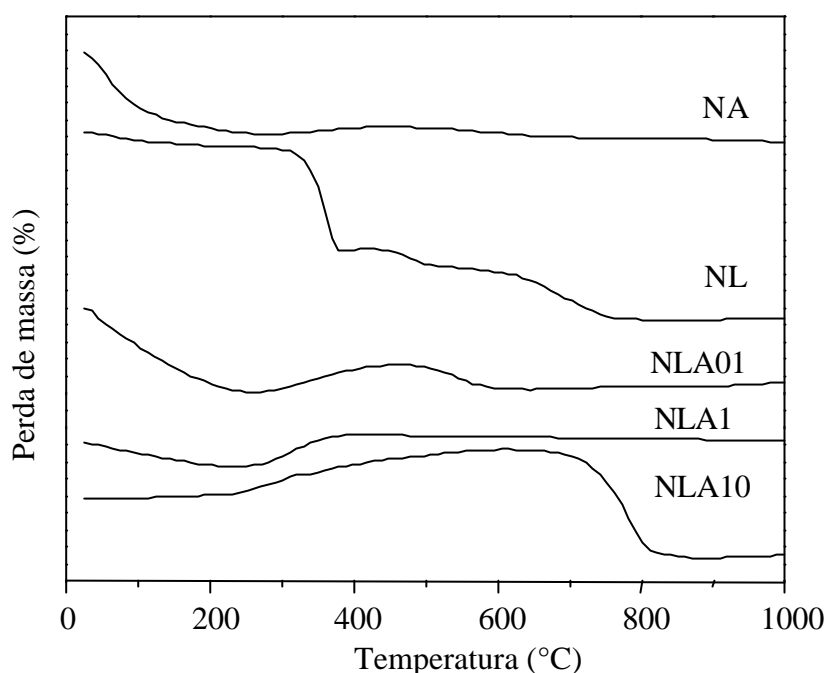


Figura 24. Termogramas dos catalisadores usados na RVM. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares $\text{La/Al} = 0,1; 1$ e 10 , respectivamente.

voláteis adsorvidos na superfície do catalisador. A curva do catalisador baseado em alumina (Amostra NA) apresentou um ganho de massa em torno de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ que pode ser atribuído à oxidação do níquel sinterizado durante a reação de RVM. Na curva do catalisador baseado em lantânio puro (Amostra NL), observa-se ganho de massa em $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ que pode ser atribuído à oxidação do níquel sinterizado durante a reação de reforma a vapor do metano [71]. Esse ganho de massa foi deslocado para temperaturas mais baixas à medida que adicionou-se alumínio ao catalisador de níquel suportado em óxido

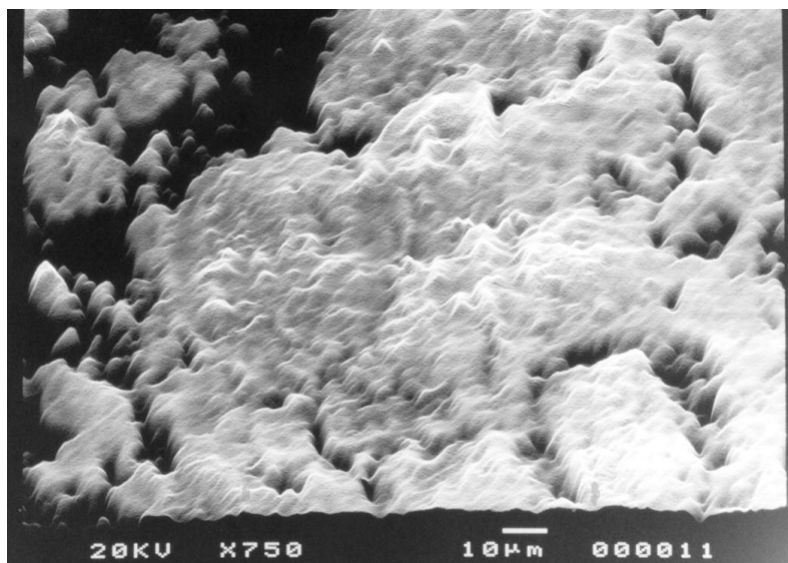
de lantânio. Nas amostras contendo lantânio e alumínio (NLA10, NLA1 e NLA01), esse ganho de massa foi deslocado para 570, 370 e 360 °C, respectivamente. Logo a adição de alumínio facilita a oxidação do níquel sinterizado durante o processo de reforma a vapor do metano.

4.9.5. Microscópica Eletrônica de Varredura (MEV)

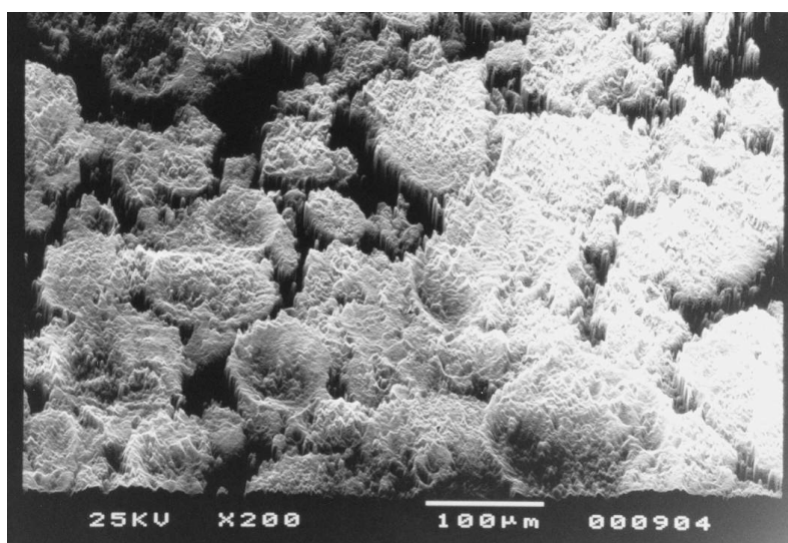
Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a quantidade de carbono depositada sobre os catalisadores não formaram carbono tipo filamentar. As Figuras 25 ilustram os resultados dos experimentos, nos quais não se detectou depósitos carbonáceos filamentosos.

4.9.6. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)

Analisando os valores de energia de ligação nos catalisadores usados na reforma a vapor do metano, que estão apresentados na Tabela 19, observa-se que não houve alteração nos valores de energia de ligação da espécie; logo, as espécies permaneceram inalteradas durante a reação. Após a reação de reforma a vapor do metano, nota-se que houve uma diminuição das espécies de níquel na superfície, sendo que a Amostra NLA01 permaneceu com maior teor de níquel na superfície (Tabela 20).



(a)



(b)

Figura 25. Micrografias eletrônica de varredura das Amostras NL (a) e NLA10 (b).
Amostra NL: composto de níquel suportado em óxidos de lantânio e Amostra NLA10:
composto de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio na razão molar La/Al =
10.

Tabela 19. Energias de ligação nos catalisadores usados na reforma a vapor do metano. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente

Catalisador	Al 2p (eV)	La 3d _{5/2} (eV)	Ni 2p _{1/2} (eV)	O 1s (eV)	C 1s (eV)
NLA01U	74.5	834.9	872.9	531.5	289.3
NLA1U	74.5	835.1	873.0	531.4	289.5
NLA10U	74.5	835.0	872.9	531.6	289.6

Tabela 20. Razões atômica na superfície dos catalisadores usados na reforma a vapor do metano. Amostras NA e NL: compostos de níquel suportado em óxidos de alumínio e lantânio, respectivamente; Amostras NLA01, NLA1 e NLA10: compostos de níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio nas razões molares La/Al = 0,1; 1 e 10, respectivamente.

Catalisador	Ni/Al	Ni/La	La/Al	Ni (Al+La)	CO ₃ ²⁻ /La
NLA01U	0,645	2,677	0,24	0,520	0,912
NLA1U	0,140	0,203	0,69	0,083	0,502
NLA10U	0,326	0,078	4,17	0,063	1,116

5.0. Discussão

Devido ao seu grande interesse industrial, o processo de reforma a vapor do metano tem recebido muito destaque, nos últimos anos, estimulando o desenvolvimento de sistemas cada vez mais otimizados. Neste contexto estudou-se, neste trabalho, o desenvolvimento de catalisadores baseados em níquel suportado em óxidos de lantânio e alumínio. Estes sólidos apresentam vantagem de combinar as propriedades dos dois óxidos, já que o lantânio possui elevada resistência térmica e propriedades básicas, mas apresenta uma baixa área superficial específica, que pode ser compensada pela adição do alumínio, que apresenta um elevado valor.

Os suportes dos catalisadores foram preparados pelo método sol-gel a partir de precursores inorgânicos (nitrato de lantânio e de alumínio). Foram obtidos sólidos com diferentes áreas superficiais específica e constituídos por fases de naturezas distintas. Nos sólidos baseados em lantânio, observou-se que a adição de pequenas quantidades de alumínio (La/Al (molar) =10) conduziu a formação de óxido de lantânio e nitrato hidróxido de lantânio, com área superficial específica mais elevada que o óxido de lantânio puro.

Neste caso, a estabilidade térmica do lantânio não foi alterada pela presença do alumínio mas a sua resistência à redução foi diminuída. A adição de teores mais elevados de alumínio, ao óxido de lantânio, diminui a cristalinidade ou o tamanho de partículas dos sólidos, dificultando a identificação das fases cristalinas, eventualmente formadas, por difração de raios X. Neste caso, as áreas superficiais específicas da mistura de óxidos aumentam (La/Al (molar) = 0,1) ou diminuem (La/Al (molar) = 1),

em função do teor de alumínio nos sólidos. Este metal também aumentou a estabilidade térmica do suporte e facilita a remoção dos grupos nitrato, provenientes dos materiais de partida. Dependendo do seu teor, o alumínio torna o óxido de lantânio menos redutível ($\text{La/Al} = 0,1$ e 10) ou mais redutível ($\text{La/Al} = 1$).

Os catalisadores foram obtidos impregnando-se nitrato de níquel nos suportes previamente preparados. Em todas as amostras contendo lantânio, exceto naquela com La/Al (molar) = 1 que se apresentou não cristalina aos raios X, observou-se a formação do óxido de níquel. Por outro lado, o aluminato de níquel foi identificado apenas no catalisador isento de lantânio e a alumina foi identificada apenas nesta amostra e naquela rica em alumínio (La/Al (molar) = $0,1$). De modo geral, a adição do níquel causou uma diminuição da área superficial específica dos suportes. Por outro lado, a adição de alumínio ao catalisador de níquel suportado em óxido de lantânio alterou as propriedades redutoras do catalisador, tornando-o mais resistente à redução, numa intensidade dependente do seu teor. As características ácidas do catalisador de níquel suportado em lantânio também são alteradas devido ao alumínio. De modo geral, à medida que aumenta a quantidade desse dopante (caráter anfótero) ao óxido de lantânio (caráter básico) o nº de sítios ácidos também é aumentado. A força ácida também é alterada pelo alumínio, notando-se que teores elevados desse metal favorecem o aparecimento de sítios de força moderada.

Todos os catalisadores obtidos foram ativos na reforma a vapor do metano e seletivos ao hidrogênio. A amostra baseada em lantânio apresentou a atividade catalítica mais baixa, que aumentou significativamente com a adição de pequenas quantidade de

alumínio ($La/Al = 10$) ao sólido. A adição posterior de alumínio ($La/Al = 1$ e $0,1$) torna o catalisador ainda mais ativo, aproximando-o do comportamento do sistema baseado em alumina pura, que foi o mais ativo. O catalisador baseado em lantânio puro apresentou valores de conversão durante a reação, enquanto que aquele contendo baixos teores desse dopante ($La/Al = 10$) mostrou uma atividade crescente ao longo da reação. Um comportamento similar observado com a amostra constituída isenta de lantânio, embora este efeito tenha sido menos acentuado. Este comportamento pode ser associado à redução de espécies Ni^{2+} , estabilizadas pelo suporte, durante a reação, em concordância com trabalho anterior [72]. Estes resultados estão de acordo com a presença do niquelato de lantânio, estabilizando essas espécies. No caso da amostra isenta de lantânio, este efeito é muito menos acentuado, devido a uma menor interação com o suporte. Por outro lado, a amostra com teores intermediárias de alumínio ($La/Al = 1$) e aquela rica nesse metal ($La/Al = 0,1$) conduziu a valores decrescentes de conversão, atingindo valores estacionários, após cerca de 2 h de reação. No primeiro caso, isto pode ser relacionado à migração do níquel da superfície para o interior do sólido. Todos os catalisadores apresentaram baixos teores de coque após a reforma a vapor do metano, não se observando uma relação simples entre esse parâmetro, a acidez dos sólidos e o seu desempenho catalítico. Não se notou, também, uma relação simples do teor de níquel na superfície e a atividade e seletividade dos catalisadores; os resultados sugerem que o estado de oxidação do níquel é mais importante que o seu teor superficial, na determinação do desempenho do catalisador.

A seletividade dos catalisadores apresentou uma tendência similar, levando a curva de rendimento a hidrogênio similares às aquelas de conversão. Comparando-se a razão H_2/CO produzido pelos catalisadores, pode-se observar que o níquel, quando suportado em óxido de lantânio é altamente seletivo ao hidrogênio, em detrimento do monóxido de carbono. Por outro lado, quando suportado em óxido de alumínio, ele apresenta um comportamento inverso. Este comportamento pode ser atribuído à elevada atividade do sistema baseado em lantânio, na reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*) como observado em trabalho anterior [73].

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram o efeito benéfico da adição de alumínio a catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio. Variando-se o teor desse dopante, obtendo-se sólidos com propriedades que podem ser projetados para diferentes aplicações. De modo geral, os catalisadores ricos em alumínio são adequados para a produção de gás de síntese ($CO + H_2$) enquanto aqueles ricos em lantânio são adequados para a produção de hidrogênio.

6.0. Conclusões

6.1. A adição de alumínio ao óxido de lantânio, provoca alterações nas suas propriedades químicas e texturais. São obtidos sólidos constituídos por óxido de lantânio e nitrato de óxido de lantânio ou materiais não cristalinos. De modo geral, a área superficial específica do lantânio diminui devido ao alumínio enquanto a estabilidade térmica é aumentada ou não se altera. Esse dopante também facilita a remoção dos grupos nitrato, provenientes dos matérias de partida e altera as propriedades redutoras do óxido de lantânio, dependendo do seu teor nos sólidos.

6.2. Adicionando-se alumínio a catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio, são formadas novas fases cristalinas contendo níquel (niquelato de lantânio, La_2NiO_4 e aluminato de níquel, NiAl_2O_4) e as áreas superficiais específicas aumentam apenas quando quantidades elevadas de alumínio são adicionadas ($\text{La}/\text{Al} = 0,1$). Por outro lado, a resistência à redução dos catalisadores é aumentada devido ao dopante, independente do seu teor. De modo geral, os sólidos se tornam mais ácidos, à medida que se aumenta o teor de alumínio e aparecem sítios de força moderada.

6.3. Catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio, contendo ou não alumínio, são ativos na reforma a vapor do metal. De modo geral, a atividade aumenta com o teor de alumínio nos sólidos, o que foi atribuído a um aumento da interação do níquel com o suporte, favorecendo uma dispersão mais elevada. Não foi observada uma relação

simples entre a quantidade de níquel na superfície, a acidez dos sólidos e o teor de coque depositado com o desempenho dos catalisadores. O estado de oxidação do níquel parece ser mais importante que o seu teor superficial em determinar a atividade catalítica.

6.4. A seletividade a hidrogênio de catalisadores de níquel depende acentuadamente da natureza do suporte. Quando suportado sobre óxido de lantânio, puro ou contendo baixos teores de alumínio (LA/Al (molar) = 10), os catalisadores produzem elevadas razões H_2/CO , devido à ocorrência da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*). Entretanto, quando suportado em óxido de alumínio ou em óxido de lantânio rico em alumina (LA/Al (molar) = 0,1 e 1), o níquel é adequado para produzir gás de síntese com razões H_2/CO , que dependem do teor de alumínio.

6.5. Catalisadores de níquel suportado em óxido de lantânio contendo baixas quantidades de alumínio (LA/Al (molar) = 10) são adequados para a produção de hidrogênio. Entretanto, quando se deseja obter gás de síntese, é mais conveniente suportar o níquel sobre alumina.

7.0. Perspectivas

Como sugestões para trabalhos futuros visando melhor compreensão do sistema na reforma a vapor do metano, pode-se:

- Investigar a influência do teor de níquel no desempenho dos catalisadores na reforma a vapor do metano.
- Estudar o comportamento dos catalisadores na reação de reforma a vapor do metano variando-se a razão vapor d'água/metano.
- Testar os catalisadores por um período longo, nas mesmas condições desse trabalho, com o objetivo de avaliar a estabilidade dos catalisadores.
- Avaliar os catalisadores na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*).

8.0. Referências Bibliográficas

1. Camp C.V.; Catal. Today 106 (2005) 15.
2. Ross, J.R.H.; van Keulen, A.N.J.; Hegarty, M.E.S.; Catalysis Today 30 (1996) 193
3. Tindall, B.M.; King, D.L.; Design Steam Reformers for Hydrogen Production. Hydrocarbon Process., July 1994, p. 69.
4. Lunsford, J. H.; Catal. Today 63 (2000) 165.
5. http://www.anp.gov.br/doc/gas/2007/boletimgas_200705.
6. Dutra, L. E.; Lopes, C. A. Brasil Energia, Rio de Janeiro, 315 fev.2007.
7. Tang, S.; Oiu, F.; Lui, S.; J. Nat. Gas Chem. 5 (1996) 4.
8. Aparicio, L. M.; J. Catal. 165 (1997) 292
9. Peña, M.A.; Gómez, J.P.; Fierro, J.L.G.; Appl. Catal. A: Gen. 144 (1996)7.
10. Tirupati Reddy, K.; Basu, S.; Fuel Process. Technol. 88 (2007) 493.
11. Rostrup-Nielsen, J.R.; Catal. Today 18 (1993) 305.
12. Choudhary, T.V.; Goodman, D.W.; Catal. Today 77 (2002) 65.
13. Avci , A.K.; Ölsan, I.; Trimm, D.L. Topics in Catalysis 22 (2003) 359
14. Armor, J.N.; Appl. Catal. A: Gen 176 (1999) 159.
15. Rostrup-Nielsen, J.R.; Catal. Today 63 (2000)159.
16. Christofolletti, T.; Assaf, J.M.; Assaf, E.M.; Chem. Eng. J. 106 (2005) 97.
17. Dias, J.A.C.; Assaf, J.M.; J. Power Sources 137 (2004) 264

18. Rostrup-Nielsen, J.R.; Christiansen, L.J.; Bak Hansen, J.H.; Appl. Catal. 43 (1998) 287.
19. Wei, J.; Iglesia, E.; J. Catal. 225 (2004) 116.
20. Matsumura, Y.; Nakamori, T.; Appl. Catal. A. Gen. 258 (2004) 107.
21. El-Bousi, M.A.; Gunn, D.J.; Int. J. Heat Mass Transfer 50 (2007) 723.
22. Twigg, M.V.; Catalyst Handbook, second ed., Manson Publishing, London, 1996.
23. Rostrup-Nielsen, T.; Catal. Today 106 (2005) 293.
24. Sehested, J.; Catal. Today 111(2006) 103.
25. Bartholomew, C.H.; Appl. Catal. A: Gen. 212 (2001) 17.
26. Sperle, T.; Chen, D.; Lodeng, R.; Holmen, A.; Appl. Catal. A: Gen. 282 (2005) 195.
27. Trimm, D.L.; Catal. Today 49 (1999) 3.
28. Grover, B.; Wentink, P.; US Patent 2007020514 (2007)
29. Bradford, M.C.J.; Vannice, M.A.; Catal. Rev. Sci. Eng. 41 (1999) 1.
30. Shaobin W.; G.Q. Lu; Appl. Catal. A: Gen. 169 (1998) 271.
31. Lemonidou, A.A.; Vasalos, I.A., Appl. Catal. A: Gen. 228 (2002) 235.
32. Wang, S.; Lu, G.Q.; Millar, G.J.; Energy and Fuel 10 (1996) 896.
33. Hegarty, M.E.S; O'Connor, A.M.; Ross, J.R.H. Catal. Today 42 (1998) 225.
34. Li, C.; Yu, C.; Shen, S.; Catal. Lett. 67 (2000) 139.

35. Requies, J.; Cabrero, M.A.; Barrio, V.L.; Güemez, M.B.; Cambra, J.F.; Arias, P.L.; Pèrez-Alonso, F.J.; Ojeda, M.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G.; Appl. Catal. A: Gen. 289 (2005) 214.
36. Ruckenstein, E.; Hu, Y.H.; Appl. Catal. A: Gen. 183 (1999) 85.
37. Ayabe, S.; Omoto, H.; Utaka, R.; Sasaki, K., Teraoka, Y.; Eguchi, K.; Appl. Catal. A: Gen. 241 (2003) 261.
38. Dybkaer, I.; Fuel Process. Technol. 42 (1995) 85.
39. Aartun, I.; Gjenvan, T.; Venvik, M.; Görke, O.; Pfeifer, P.; Fathi, M.; Holmen, A.; Schubert, K.; Chem. Eng. J. 101 (2004) 101.
40. Oudar, J.; Wise, H.; Deactivation and poisoning of catalysts; MARCEL DEKKER, INC., New York, 1985.
41. Sehested, J.; Carlsson, A.; Janssens, T.V.W.; Hansen, P.L.; Datye, A.K.; J. Catal. 197 (2001) 200.
42. Christensen, K.O.; Chen, D.; Lodeng, R.; Holmen, A.; Appl. Catal. A: Gen. 314 (2006) 9.
43. Rasmussen, F.B.; Sehested, J.; Teunissen, H.T.; Molenbroek, A.M.; Clausen, B.S.; Appl. Catal. A: Gen. 267 (2004) 165.
44. Trimm, D.L.; Catal. Today 49 (1999) 3.
45. Benggaard, H.S.; Norskov, J.K.; Sehested, J.; Clausen, B.S.; Nielsen, L.P.; Molenbroek, A.M.; Rostrup-Nielsen, J.R.; J. Catal. 209 (2002) 365.
46. Holstein, W.L.; J. Catal. 152 (1995) 42.

47. Rostrup-Nielsen, J.R.; Steam Reforming Catalysts, Teknisk Forlag, Denmark, 1975.
48. Richardson, J.T.; Scates, R.M.; Twigg, M.V.; Appl. Catal. A: Gen. 267 (2004) 35.
49. Wang, Y.; Chin, Y.H.; Rozmiarek, R.T.; Johnson, B.R.; Gao, Y.; Watson, J.; Tonkovich, A.Y.L.; Vander Wiel, D.P.; Catal. Today 98 (2004) 575.
50. Jeong, J.H.; Lee, J.W.; Seo, D.J.; Seo, Y.; Yoon, W.L.; Lee, D.K.; Kim, D.H.; Appl. Catal. A: Gen. 302 (2006) 151.
51. Fonseca, A.; Assaf, E.M.; J. Power Sources 142 (2005) 154.
52. Guang-Ming, L.; Fa-Li, Q.; Shen-du, g.; Cuihua Xuebao 11 (1990) 111.
53. Farrauto, R.J.; BARTTHOLOMEW, C.H. Fundamentals of industrial catalytic processes. 5 ed., New York: Black Academic & Professional, p.60, 1997.
54. Stiles A.B.; Catalyst supports and supported catalyst. Butter Worth Publishers, p.71, 1987.
55. Ionescu, A.; Allouche, A.; Aycard, J.; Rajzmann, M.; Hutschka, F., J. Phys. Chem. B 106 (2002) 9359.
56. Andriamasinoro, D.; Kieffer, R.; Kiennemann, A.; Poix, P.; Appl. Catal. 106 (1993) 201.
57. Uchikawa, F.; Mackenzi, J.D.; J. Mater. Res., 4 (1989) 787.
58. Hussein, G.A.M.; J. Anal. Appl. Pyrolysis 37 (1996) 111.
59. R.A. Niquist e R.O. Kagel, Infrared Spectra of Inorganic Compounds Academic Press, Orlando, 1971, p. 3.

60. Van, L.T.; Che, J.M.; Tatibouet, K.M.; J. Catal., 142 (1993)18.
61. Davidov, A.A.; Shepotico, M.L.; Budineva, A.A.; Catal. Today, 24 (1995) 225.
62. Ivanova, A.S.; Moroz, B.L.; Moroz, E.L.; J. Solid State Chem. 107 (2005) 3265.
63. Baraton, M.I.; Quindart, P.; J. Mol. Struct., 79 (1982) 337.
64. Neumann, A.; Walter, D.; Thermochim. Acta 445 (2006) 200.
65. Gamal, A.H. M.; Basma A.A. B.; Colloids Surf., A. 181 (2001) 19.
66. Ho, S-C.; Chou, T-C.; Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 2279.
67. Fierro, J.L.G.; Catal. Today 8 (1990) 153.
68. Chaika, A.N.; Ionov, A.M.; Tulina, N.A.; Shulyatev, D.A.; Mukovskii, Y.M.; J. Elect. Spec. Relat. Phenom. 148 (2005) 101.
69. Wagner C.D.; Davis, L.E.; Zeller, M.V.; Taylor, J.A.; Raymond, R.H.; Gale, L.H.; Surf. Interface Anal. 3 (1981) 211.
70. Natesakhawat, S.; Watson, R.B.; Wang, X.; Ozkan, U.S.; J. Catal. 234 (2005) 496.
71. Jinxiang, L.; Hengyong, X.; Thermochim. acta 343 (2000) 99.
72. Araújo, G. C.; Lima, S. M.; Rangel, M. C.; Assaf, J. M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G.; Catal. Today (em impressão).
73. Santos, M. S.; Brrocal, G. J. P.; FIERRO, J. L. G.; RANGEL, M. C. Stud. Surf. Sci. Catal, 167 (2007) 493.