

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação  
em Química



Catalisadores de Ni suportado em  $MgAl_2O_4$  para reforma a seco do metano: Efeito da rota de síntese por combustão nas propriedades catalíticas

**Marcel Galdino de Souza**

Dissertação de Mestrado  
Natal/RN, julho de 2019

**Marcel Galdino de Souza**

**CATALISADORES DE NI SUPORTADO EM MGAL<sub>2</sub>O<sub>4</sub> PARA REFORMA  
A SECO DO METANO: EFEITO DA ROTA DE SÍNTESE POR  
COMBUSTÃO NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

NATAL/RN  
Julho – 2019

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Souza, Marcel Galdino de.

Catalisadores de Ni suportado em MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para reforma a seco do metano: efeito da rota de síntese por combustão nas propriedades catalíticas / Marcel Galdino de Souza. - 2019.  
54 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química, Natal, RN, 2019.  
Orientadora: Profa. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo.

1. Catalisadores - Dissertação. 2. Reforma a seco - Dissertação. 3. Microondas - Dissertação. 4. Ureia e Combustão - Dissertação. 5. One-pot - Dissertação. I. Melo, Dulce Maria de Araújo. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 544.478(043.3)

Marcel Galdino de Souza

CATALISADORES A BASE DE Ni SUPORTADO EM MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Estudo comparativo  
dos métodos *One-pot* e impregnação

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-graduação em Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte, em cumprimento às exigências para  
obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 19 de julho de 2019

Comissão Examinadora:



Dra. Dulce Maria de Araújo Melo – UFRN (orientadora)



Dra. Renata Martins Braga – UFRN



Dr. Rodrigo Cesar Santiago – UFRSA

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter me guiado e segurado minha mão até aqui. Sem Ele nada teria sido possível.

À Professora Dra Dulce, por ter me acolhido no LabTam desde a graduação, em abril de 2012, e por toda a paciência, orientação e confiança depositadas em mim.

Ao Programa de Pós-graduação em Química e à UFRN, pelo apoio.

À CAPES, por ter financiado minha pesquisa.

A Rodolfo, que me apoiou, orientou e incentivou a sempre dar o meu melhor.

A Fernando, por ter me ajudado nessa correria quase sem fim e pelo seu tempo gasto.

Agradeço à minha avó Francisca, por ter me dado a chance de estudar e me incentivado sempre a ir em frente. Meu muito obrigado, de coração.

Agradeço à minha mãe, Raimunda, por ter me incentivado a nunca desistir e sempre a ir em frente. Obrigado de coração.

À minha namorada, Ádva, que em tão pouco tempo se tornou uma pessoa tão presente.

A todos que compõem o LabTam.

## RESUMO

Nos últimos anos a demanda energética mundial tem aumentado rapidamente sendo o petróleo a principal fonte energética dessa matriz, porém, por se tratar de um recurso limitado e poluente, diversas pesquisas estão voltadas para encontrar uma fonte que possa substituir a atual. Dessa forma, surge o hidrogênio como uma fonte alternativa de energia limpa, renovável e de alto rendimento energético. Com isso, este trabalho avalia o método de síntese e sua influência na preparação de catalisadores para o processo de reforma a seco de metano o qual fornece como um dos produtos o H<sub>2</sub>. Os catalisadores usados na reforma foram sintetizados via combustão assistida por micro-ondas usando-se ureia como combustível com concentração de 25 e 200% do valor estequiométrico; para dois dos materiais preparados a fase ativa foi incorporada via método *one-pot* e para os outros dois materiais usou-se o método de impregnação para incorporar o níquel para dois desses catalisadores. A caracterização dos materiais sintetizados foi feita por difração de raios X (DRX), área superficial (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termorredução programada (TPR). O catalisador feito pelo método da impregnação com baixo teor de ureia apresentou uma alta estabilidade catalítica, já o material sintetizado pelo método *One-pot* com alto teor de combustível e sem calcinação apresentou uma alta reatividade. Os resultados obtidos com as conversões de metano e dióxido de carbono foram bastantes promissoras, principalmente, para o Ni-MgAl (IBT) e Ni-MgAl (OAT), onde obteve-se conversões em torno de 90% após 12h de reação e a uma temperatura de operação de 800°C.

**Palavras chave:** Reforma a seco; Microondas; Ureia e Combustão, *One-pot*.

## ABSTRACT

In recent years, the world's energy demand has been increasing rapidly and oil is the main energy source of this matrix. However, because it is a limited and polluting resource, several studies are focused on finding a source that can replace the current one. Thus, hydrogen emerges as an alternative source of clean, renewable energy and high energy efficiency. This work evaluates the synthesis method and its influence on the preparation of catalysts for the methane dry reforming process which supplies  $H_2$  as one of the products. The catalysts used in the reform were synthesized via microwave assisted combustion using urea as a fuel with a concentration of 25 and 200% of the stoichiometric value; For two of the prepared materials the active phase was incorporated via the one-pot method and for the other two materials the impregnation method was used to incorporate nickel for two of these catalysts. The characterization of the synthesized materials was made by X-ray diffraction (XRD), surface area (BET), scanning electron microscopy (SEM) and programmed thermal reduction (TPR). The catalyst made by the low urea impregnation method showed a high catalytic stability, while the material synthesized by the high fuel one-pot method without calcination showed a high reactivity. The results obtained with the methane and carbon dioxide conversions were quite promising, mainly for Ni MgAl (IBT) and Ni-MgAl (OAT), where conversions were obtained around 90% after 12h of reaction and at 800 ° C operating temperature.

**Keywords:** Dry reforming; Microwaves; Urea and Combustion, One-pot.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Processos que produzem H <sub>2</sub> e suas aplicações.....	15
<b>Figura 2</b> – Produção acumulada, provada e possível de gás natural em milhões de m <sup>3</sup> no Brasil no de 2017 .....	16
<b>Figura 3</b> – Produção de gás natural, segundo regiões geográficas (bilhões m <sup>3</sup> ) - 2017 .....	17
<b>Figura 4</b> – Esquema dos processos de reforma .....	18
<b>Figura 5</b> – Processos de desativação de um catalisador .....	22
<b>Figura 6</b> – Fluxograma experimental da síntese dos catalisadores.....	30
<b>Figura 7</b> – Difratoograma de raios-X do catalisador Ni-MgAl (IAT).....	35
<b>Figura 8</b> – Difratoograma de raios-X do catalisador Ni-MgAl (OAT) .....	36
<b>Figura 9</b> – Difratoograma do catalisador Ni-MgAl (IBT).....	37
<b>Figura 10</b> – Difratoograma do catalisador Ni-MgAl (OBT) .....	37
<b>Figura 11</b> – Difratoograma do catalisador Ni-MgAl (IAT) sintetizado e ativado.....	39
<b>Figura 12</b> – Difratoograma do catalisador Ni-MgAl (OAT) sintetizado e ativado .....	39
<b>Figura 13</b> – Difratoograma do catalisador Ni-MgAl (IBT) sintetizado e ativado .....	40
<b>Figura 14</b> – Difratoograma do catalisador Ni-MgAl (OBT) sintetizado e ativado .....	40
<b>Figura 15</b> – Perfis de RTP dos catalisadores Ni-MgAl(IBT), Ni-MgAl(OAT), Ni-MgAl(IAT), Ni-MgAl(OBT).....	43
<b>Figura 16</b> – Conversão de metano .....	45
<b>Figura 17</b> – Conversão de CO <sub>2</sub> .....	45
<b>Figura 18</b> – Rendimento de H <sub>2</sub> .....	46
<b>Figura 19</b> – Rendimento de CO.....	47
<b>Figura 20</b> – Micrografias dos catalisadores Ni-MgAl (OAT), Ni-MgAl (IBT), Ni-MgAl (IAT) e Ni-MgAl (OBT).....	48

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Reagentes utilizados na preparação dos suportes e catalisadores.....	28
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros do refinamento .....	38
<b>Tabela 3</b> – Dados das áreas específicas, tamanho e volume de poros dos catalisadores.....	42
<b>Tabela 4</b> – Resultados das microanálises químicas nos catalisadores Ni-MgAl (IAT), Ni-MgAl (IBT), Ni-MgAl (OAT) e Ni-MgAl (OBT).....	48
<b>Tabela 5</b> – Razão H <sub>2</sub> /CO para os catalisadores: Ni-MgAl- (IBT), Ni-MgAl- (OAT), Ni-MgAl- (IAT) e Ni-MgAl- (OBT) .....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2 $\theta$	Ângulo de Difração
BET	Brunauer-Emmett-Teller
Conv.(CH <sub>4</sub> )	Conversão de metano
Conv.(CO <sub>2</sub> )	Conversão de Dióxido de Carbono
DRX	Difração de Raios-X
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Rend.(H <sub>2</sub> )	Rendimento de Hidrogênio
R <sub>w</sub>	Profile Adjust (Ajuste do perfil)
TG	Análise Termogravimétrica
TPR	Temperatura Programada de Redução

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	14
3.2	GÁS NATURAL .....	15
3.3	TIPOS DE REFORMA.....	17
<b>3.3.1</b>	<b>Reforma a vapor .....</b>	<b>18</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Oxidação parcial .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Reforma a seco .....</b>	<b>19</b>
3.4	CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL.....	21
3.5	DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR.....	21
<b>3.5.1</b>	<b>Desativação por depósito de carbono.....</b>	<b>22</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Desativação por sinterização .....</b>	<b>23</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Desativação por Envenenamento .....</b>	<b>23</b>
3.6	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....	24
<b>3.6.1</b>	<b>Preparação do suporte: aluminato de Magnésio .....</b>	<b>25</b>
<b>3.6.2</b>	<b>Reação de combustão assistida por Micro-ondas .....</b>	<b>27</b>
<b>3.6.3</b>	<b>Impregnação das fases ativas com Ni.....</b>	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>28</b>
4.1	MATERIAIS.....	28
4.2	PREPARAÇÃO DO SUPORTE E DOS CATALISADORES.....	28
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	31
<b>4.3.1</b>	<b>Difração de raios-x <i>ex situ</i> .....</b>	<b>31</b>

4.3.2	Difração de raios – x <i>in situ</i> .....	31
4.3.3	Adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> (BET) .....	32
4.3.4	Microscopia eletrônica por varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	32
4.3.5	Redução à temperatura programada (RTP).....	32
4.3.6	Análise termogravimétrica (TG) .....	33
4.3.7	Testes catalíticos.....	33
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX) - <i>ex situ</i> .....	35
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX) <i>in situ</i> .....	38
5.3	ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO (BET) .....	41
5.4	REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	42
5.5	TESTES CATALÍTICOS .....	43
5.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV) COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	47
5.7	RAZÃO H <sub>2</sub> /CO.....	49
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>50</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>52</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A partir do século XVIII, período no qual ocorreu a revolução industrial, até os dias atuais os combustíveis fósseis têm sido a principal fonte de energia na matriz energética mundial, porém a alta demanda energética decorrente do rápido crescimento populacional tem causado uma série de problemas ambientais. O principal deles, que recebe maior destaque e atenção pela mídia e pesquisas científicas, é o aquecimento global que é o agravamento do processo natural do efeito estufa e causado pela emissão excessiva de gases poluentes, em especial o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), presente em maior quantidade dentre os responsáveis pelo aumento da temperatura sofrido pelo planeta.

Em virtude desse aumento da temperatura que, segundo Muhammad (2015), no século passado foi de 0,8°C e no século XXI deve ficar entre 1,4 e 5,8°C, tem-se buscado novas formas sustentáveis de obtenção de energia para que possam ser incorporadas a matriz atual suprimindo as necessidades energéticas do planeta sem esgotar os recursos naturais e aumentar os índices de poluição.

Dessa forma, surge o gás hidrogênio como possível alternativa, visto que se trata de uma fonte renovável de energia, não gerando gases poluentes em sua queima (NEMATOLLAHI, 2018). Vale salientar que o hidrogênio é dito como renovável se, e somente se, for advindo de uma fonte renovável. No entanto, sendo de uma fonte fóssil ou renovável, esse combustível é dito como limpo, devido à produção de água resultante de sua queima.

Dentre as técnicas utilizadas para obtenção do hidrogênio podemos citar os processos de reforma (a seco, a vapor e oxidação parcial) e vários são os possíveis combustíveis a serem usados para a obtenção do gás hidrogênio. Nesse ponto, surge o gás natural, já bastante utilizado nos processos de reforma devido à sua disponibilidade, uma vez que é obtido quase sempre em conjunto com o petróleo garantindo, assim, o uso de combustíveis fósseis para a produção de combustíveis limpos (NIKITIN et al, 2019). No entanto, a alta disponibilidade não significa total aproveitamento e esse é, justamente, o caso do CH<sub>4</sub> (USMAN, 2015).

Para esse cenário, a reforma a seco mostra-se bastante promissora por usar como reagentes dois dos gases mais poluentes que são o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e fornecer como produto o gás de síntese, uma mistura de CO e H<sub>2</sub>. Tal gás pode ser empregado como matéria-prima, principalmente, na indústria petroquímica, nos processos que fazem uso da reação de *Fischer-Tropsch*, além de fornecer o gás hidrogênio (ABDULRASHEED, 2019).

Na reforma a seco do metano o uso de catalisadores é essencial uma vez que se trata de um processo altamente endotérmico onde o catalisador diminui as barreiras energéticas necessárias para a obtenção dos produtos da reação. Sendo assim, os catalisadores a base de níquel mostram-se eficazes por terem, dentre outras características, estabilidade térmica em altas temperaturas.

Neste trabalho foi estudado a influência da quantidade de combustível na síntese via combustão assistida por micro-ondas e o método *one-pot* para a incorporação da fase ativa na preparação de catalisadores de níquel suportados em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a fim de testar seus desempenhos no processo de reforma a seco do metano.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar os catalisadores NiMgAl(IAT), NiMgAl(IBT), NiMgAl(OAT), NiMgAl(OBT) e avaliar a influência da concentração de ureia e a rota de incorporação do Ni nas propriedades catalíticas para Reforma a Seco do Metano.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Síntese dos catalisadores por combustão assistida por micro-ondas pelos métodos da impregnação e *one-pot*;
- ✓ Avaliar a estrutura dos catalisadores por meio do DRX, BET, TPR, DRX *in situ*;
- ✓ Avaliar da rota de preparo: *One-pot* ou impregnação posterior;
- ✓ Teste catalítico (Reforma a Seco do CH<sub>4</sub>);
- ✓ Caracterização por MEV, TG;
- ✓ Avaliar as propriedades catalíticas e correlacionar com o teor de ureia.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio tem se mostrado o combustível do futuro no sentido de ser um potencial substituto para a atual matriz energética mundial, o petróleo. Devido a isso, várias técnicas estão sendo desenvolvidas a fim de se estudar a melhor forma de produção do gás hidrogênio. Tais técnicas são importantes para alavancar a produção de  $H_2$  a custos menores. Uma das vantagens, segundo Minghong Huang, et al (2015) é que o hidrogênio tem cerca de três vezes mais energia do que o óleo.

O ideal é que se consiga produzir hidrogênio a partir de uma fonte renovável ou, se utilizando uma fonte não renovável, que o processo cause o menor dano ambiental possível. Dessa forma, destaca-se o processo de reforma catalítica, que tem como matéria-prima o gás natural e o  $CO_2$ , dois dos principais gases do efeito estufa. Tal processo pode ocorrer por três vias: reforma a vapor, a seco e oxidação parcial, que serão abordadas mais à frente.

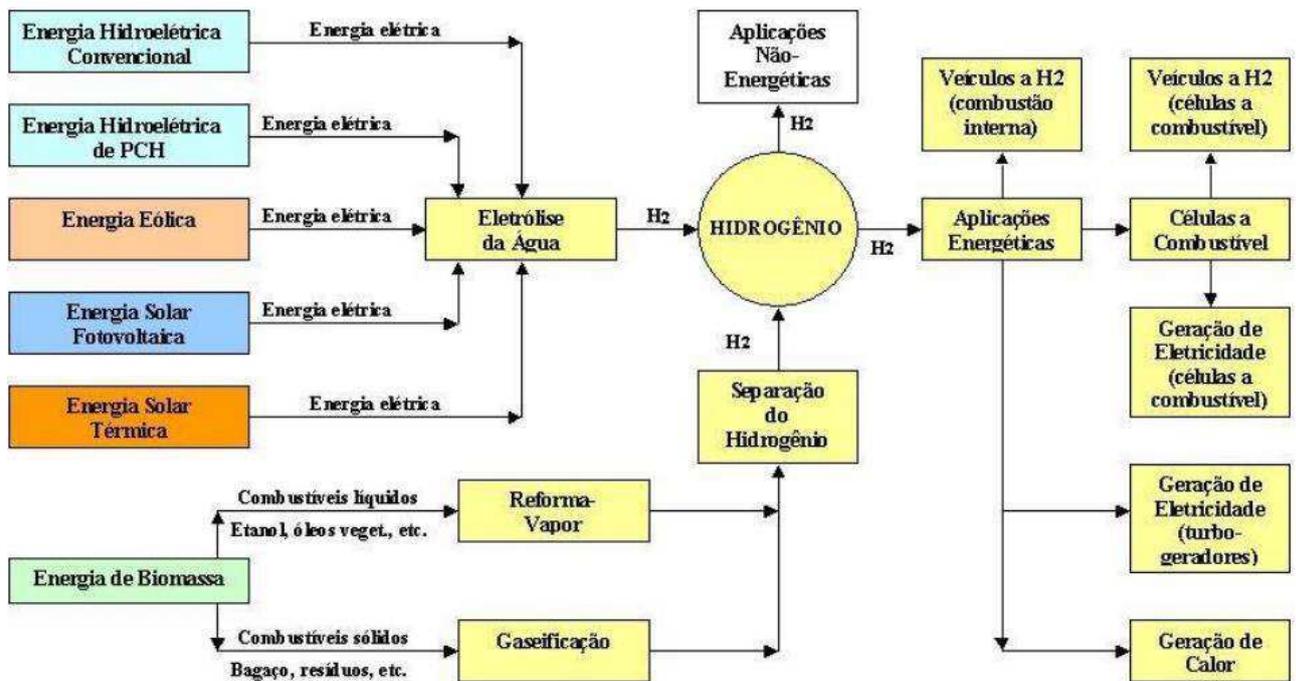
Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido vem de origem fóssil e os processos utilizados são bastante conhecidos e, dessa forma, deixam o processo mais econômico, principalmente devido à larga produção de  $CH_4$  (MEDEIROS, 2014). Segundo Oliveira (2018), cerca de 5% do hidrogênio produzido é oriundo dos processos de hidrólises, número que deve aumentar, devido ao desenvolvimento de estudos nessa linha de pesquisa.

Com relação ao estoque do combustível, o gás hidrogênio mostra-se em vantagem devido à grande quantidade de energia que pode ser armazenada em um pequeno espaço devido ao tamanho do átomo de hidrogênio ser pequeno e, conseqüentemente, a molécula do gás ocupar baixo volume. No entanto, formas de se armazenar esse combustível vem sendo desenvolvidas, pois ainda não é seguro armazenar hidrogênio (OLIVEIRA, 2018). Ainda assim, existem muitos outros processos que levam a produção de  $H_2$ , cada qual com a sua peculiaridade. Tais processos e as possíveis aplicações do hidrogênio na indústria são esquematizados na figura 1.

Outro ponto a ser levado em consideração para que se produza hidrogênio é que esse gás tem muita utilidade na indústria petroquímica, pois é muito usado nos processos de hidrotratamento e hidrocraqueamento, ou seja, na parte do refino do petróleo. Na figura 1, a

seguir, observa-se os processos que levam à produção de H<sub>2</sub> e algumas das aplicações que tem o gás hidrogênio como um dos reagentes.

Figura 1 – Processos que produzem H<sub>2</sub> e suas aplicações



Fonte: Alves (2017)

### 3.2 GÁS NATURAL

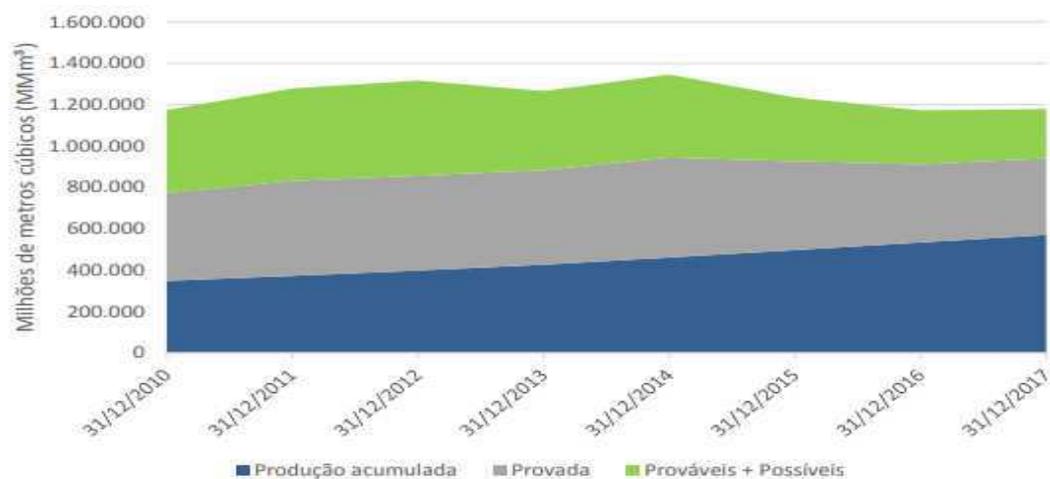
Gás natural é, segundo a ANP (2018), todo composto formado por carbono e hidrogênio, ou seja, hidrocarbonetos, que são gasosos na temperatura ambiente. É constituído em sua maior parte por metano (CH<sub>4</sub>), seguido de etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) e, em menores proporções, por propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>).

Como o metano é o gás majoritário, neste trabalho o gás natural será muitas vezes chamado apenas de metano. O CH<sub>4</sub> é produzido, em boa parte, em conjunto com o petróleo, sendo obtido mais no campo offshore, ou seja, em plataformas marítimas. Tal fato acaba dificultando o transporte ou, até mesmo, impossibilitando-o, fazendo com que boa parte do gás seja queimado na própria plataforma.

A queima é uma agressão direta ao ambiente pois ocorre a emissão de material particulado,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  além do  $\text{CO}_2$ , que é um dos causadores do aquecimento global. No entanto, ainda é menos danoso do que se o metano fosse diretamente liberado no ambiente. Mesmo assim, não se justifica o fato de queimá-lo ao invés de retirar a energia química que esse combustível possui.

Dessa forma, o  $\text{CH}_4$  tem despertado bastante interesse, principalmente, devido à crescente disponibilidade à medida que o petróleo vai sendo produzido. Como não tem aplicabilidade satisfatória, o metano é cogitado como uma possível fonte de hidrogênio, ou seja, pode ser aplicado como matéria-prima para a produção de  $\text{H}_2$ . Olhando para o Brasil e o mundo, a demanda de gás natural só tende a aumentar, segundo a ANP (2018), como mostram as figuras 2 e 3, respectivamente.

**Figura 2** – Produção acumulada, provada e possível de gás natural em milhões de  $\text{m}^3$  no Brasil no de 2017



Fonte: ANP (2018)

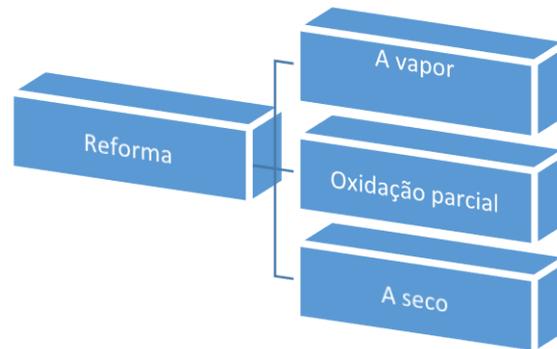
**Figura 3** – Produção de gás natural, segundo regiões geográficas (bilhões m<sup>3</sup>) - 2017



Fonte: ANP (2018)

### 3.3 TIPOS DE REFORMA

Com relação aos tipos de reforma, temos: oxidação parcial, reforma a vapor e reforma a seco. Essa última, tem maior destaque por ser objeto de estudo deste trabalho. Todas essas rotas de reforma visam à produção de gás hidrogênio a partir de um certo combustível. Esse deve ser de fácil acesso no sentido de disponibilidade e deve ser, de preferência, renovável e, caso não seja, deve ser um combustível que, se liberado no ambiente, cause danos piores do que se for queimado, como é o caso do gás natural, ou melhor, CH<sub>4</sub>. O metano, como já foi mencionado, é de fonte fóssil e tem uma alta disponibilidade e, na maioria dos casos, é queimado no local de produção devido a não ter um destino melhor do que esse. Frente a isso temos os processos de reformas que podem dar um destino a esse combustível. A figura 4 mostra o esquema dos processos de reforma e que serão discutidos nas próximas sessões.

**Figura 4** – Esquema dos processos de reforma

Fonte: Autor (2018)

### 3.3.1 Reforma a vapor

Trata-se de um processo em que o metano é colocado para reagir com o vapor de água, como mostrado nas equações 1 e 2 a seguir:



O processo ocorre, segundo Medeiros (2014), da seguinte forma: o metano é colocado para reagir com o vapor de água em temperaturas na faixa de 700 a 900°C, na presença de um catalisador, produzindo, assim, monóxido de carbono e gás hidrogênio. O CO produzido, ao entrar em contato com o vapor de água, produz o dióxido de carbono e hidrogênio. Dessa forma, temos o equilíbrio da reação deslocado no sentido de maior produção de gás hidrogênio, tanto por deslocar o equilíbrio na equação 1, quando o CO tem sua concentração diminuída por reagir com vapor de água, como na equação 2 quando o gás hidrogênio é um dos produtos dessa reação.

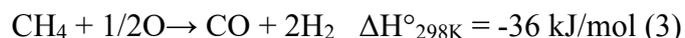
Como é observado, trata-se de uma reação endotérmica, ou seja, para que o processo ocorra é necessário que se forneça energia. Segundo Mun-Sing Fan et al (2009), o processo requer a queima de um combustível para que se tenha a energia necessária para a reforma acontecer, além de que o CO<sub>2</sub> é produzido junto com o gás de síntese (*syngas*).

Mesmo sendo uma das rotas de maior aplicação para a reforma do metano, a reforma a vapor do metano (RVM) tem as suas desvantagens. Como foi mencionado, a reação é endotérmica, fazendo com que seja necessário um gasto energético acentuado e, por sua vez,

encarecendo o processo como um todo. Outro ponto a ser considerado é a razão H<sub>2</sub>/CO que é maior que a unidade, o que faz com que não seja possível aplicar o gás de síntese em processos secundários (MEDEIROS, 2014). Além disso, tem a questão da quantidade de CO<sub>2</sub> produzida, que não é tão vantajoso, pois o descarte do dióxido de carbono é um ponto importante a ser levado na indústria (MUN-SING FAN et al, 2009).

### 3.3.2 Oxidação parcial

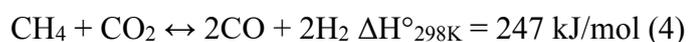
Outro processo de conversão é a oxidação parcial do metano, uma reação que oferece vantagens como: pouco gasto de energia, pois trata-se de uma reação exotérmica, uma vez que é uma reação de combustão; necessita de pequenos reatores devido à reação ser mais rápida; além da razão H<sub>2</sub>/CO ser de 2:1, possibilitando que o gás de síntese seja aplicado diretamente na síntese do metanol ou em reações de *Fischer-Tropsch* (SIRAWIT PRUKSAWAN, 2016). O processo é representado na equação 3 a seguir:



Devido à possível utilização em processos orientados pela reação de *Fischer-Tropsch*, o metano pode ser usado para a geração de combustíveis líquidos de baixo peso molecular como a gasolina e o diesel, ou seja, hidrocarbonetos de médio peso, quando usa-se o processo de oxidação parcial. Outra vantagem desse processo é que a presença de O<sub>2</sub> minimiza a formação de coque, o que aumenta a vida útil do catalisador, no entanto, o oxigênio utilizado deve ser puro e, assim, gera custos ao processo em si (CESÁRIO, 2013).

### 3.3.3 Reforma a seco

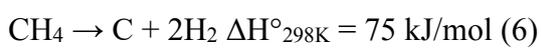
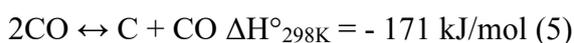
Esse processo oferece uma das vantagens mais promissoras em questão, pois utiliza dois gases que são causadores do chamado aquecimento global. Além de reformar o metano, esse processo utiliza o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) como um dos reagentes do processo. Em outras palavras, o processo de reforma por essa via, diminui a taxa do CO<sub>2</sub> na atmosfera graças à sua captura. O processo é representado pela seguinte equação global:



Assim como todo processo que tem as suas vantagens e desvantagens, a reforma a seco do metano apresenta alguns pontos que não são tão satisfatórios como deveriam. Esse processo fornece uma baixa razão  $H_2/CO$  o que favorece, segundo J.H. Edwards (1995), uma maior formação de carbono, ou seja, contribui para que o catalisador tenha um menor tempo de vida.

Com relação às vantagens que o processo fornece, pode-se citar que ocorre a formação do gás de síntese que, como já foi dito, tem uma grande aplicabilidade na indústria petroquímica, além de fornecer o gás hidrogênio como um dos produtos no final do processo. O ponto é que ocorrem algumas reações em paralelo com a equação global, de modo que são basicamente 4 reações que podem ocorrer do ponto de vista termodinâmico.

Segundo Medeiros (2014), existem 2 reações que contribuem para a formação de carbono, a reação de *Boudouard* e a de craqueamento do metano, e outras duas que contribuem para o deslocamento do equilíbrio que são: a reação de deslocamento gás-água e gaseificação do carbono. Essas reações são mostradas a seguir, respectivamente:



As duas primeiras reações são as responsáveis pelo depósito de carbono, pois como é possível observar, elas apresentam o carbono como um dos produtos em comum. Já as outras duas reações são as responsáveis pelo deslocamento do equilíbrio, devido à formação de CO, um dos produtos da reforma a seco do metano. Assim, o equilíbrio será deslocado no sentido da reação inversa, ou seja, no sentido de regeneração dos reagentes.

Essas reações são influenciadas pela temperatura, então, dependendo da faixa de temperatura de reação, é possível minimizar os efeitos delas, no sentido de favorecer uma ou outra. Segundo Medeiros (2014), existe uma faixa de temperatura que vai de cerca de 500°C até 1000°C e, dessa forma, as reações de alta tendência a deposição de carbono, taxas de conversões baixas e moderadas, baixa tendência a deposição de carbono e altas taxas de conversões vão sendo favorecidas à medida que a temperatura vai aumentando, respectivamente.

De acordo com o que foi mostrado, chegamos a algumas conclusões sobre a reforma a seco do metano, que assim como o comportamento catalítico, pode ser explicado em termos de redutibilidade, boa dispersão do níquel devido a interação entre Ni e Mg-Al (ALI FARSI, 2016). No entanto, segundo Araújo (2012), a reforma a seco possui alguns gargalos, tais como: endotermicidade; baixa taxa de reação; e formação de depósitos de carbono.

### 3.4 CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL

A escolha de um catalisador é uma ou a mais importante etapa para o desenvolvimento de um trabalho na área de catálise. É por meio da fase ativa que se direciona uma determinada reação para um produto de interesse. Dessa forma, os catalisadores escolhidos para essa pesquisa foram aqueles que têm como fase ativa o Ni.

É de conhecimento da sociedade científica que os catalisadores mais efetivos são aqueles a base de metais nobres como, por exemplo, Ru, Co, Rh, Ir, Pd e Pt além do próprio Ni (FIGUEIREDO et al, 2018). No entanto, a obtenção desses metais é de alto custo e, conseqüentemente, eleva o custo do catalisador e do processo como um todo. Assim, a saída é usar um metal que possua características semelhantes aos desses metais além de valor inferior.

Com tudo isso, o níquel metálico ganhou destaque e tem sido empregado como fase ativa nas mais diversas pesquisas nos últimos anos. Um catalisador a base de Ni, quando aplicado a reforma a seco, apresenta boa reatividade e bons resultados a temperaturas superiores a 700°C, mas não impede a desativação por deposição de coque nem a sinterização (DEDOV, 2018).

Dessa forma, os catalisadores utilizados são os de Ni suportados em aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ). A escolha do suporte é explicada devido à forte interação do Ni com o suporte, que influencia na formação de clusters, deposição de coque e na sinterização, processos esses que levam à desativação do catalisador e que serão abordados mais à frente.

### 3.5 DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR

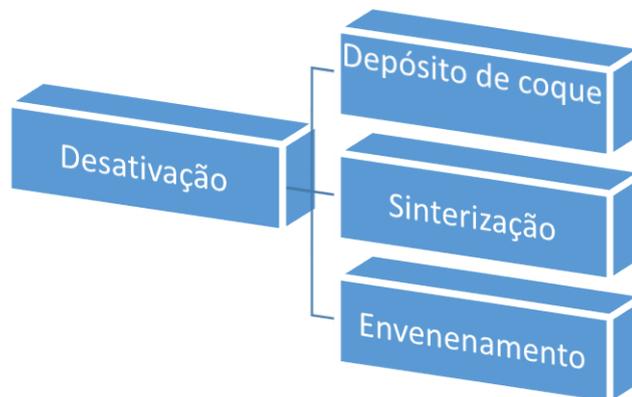
O desenvolvimento de um catalisador estável é um dos pontos cruciais quando o assunto é produção de hidrogênio a partir do metano. Já é de conhecimento que depósitos de carbono

são altamente ofensivos para a estabilidade catalítica. Não importa o metal nem o suporte usado, a estabilidade é um dos gargalos que deve ser combatido quando o assunto são os catalisadores aplicados na reforma do metano (TENGFEI HOU et al, 2015).

Vários são os processos que levam à desativação do catalisador, ou seja, que levam à perda da estabilidade, por exemplo, formação de coque, envenenamento e sinterização. O fato é que o catalisador tem que ser o mais resistente possível ou pelo menos seja resistente no que mais afeta o processo ao qual está sendo usado.

O ideal é que um catalisador mantenha sua vida útil durante todo o processo, ou seja, que os sítios ativos sejam mantidos. Dessa forma, a conversão catalítica será mantida no decorrer do tempo. Nos processos de reforma, os catalisadores têm sua vida útil diminuída por alguns processos tais como: desativação por depósito de carbono, por sinterização ou por envenenamento. É o que mostra a figura a seguir.

**Figura 5** – Processos de desativação de um catalisador



Fonte: Autor (2018)

### 3.5.1 Desativação por depósito de carbono

Um dos grandes efeitos que um catalisador pode estar sujeito é a formação de depósitos de carbono nos seus sítios ativos, o que leva o material a perder sua vida útil e, conseqüentemente, diminuir a taxa de conversão ou mantê-la. Segundo Pakhare (2014), a formação de coque é a maior desvantagem do processo de reforma a seco do metano. As duas reações que mais influenciam nesse processo são a de decomposição do carbono e a reação de *Boudouard*.

O carbono pode-se apresentar de várias formas, dentre elas temos: carbono atômico (altamente reativo) também chamado de amorfo; forma polimérica, que está parcialmente hidrogenada, formando cadeias do tipo carbono-carbono e são menos reativos que a forma amorfa; e a forma grafitica, que é formada por aromáticos poliaromáticos, é menos reativa.

A estrutura cristalina do metal, se o suporte é ácido ou básico e a interação metal-suporte influenciam diretamente a deposição de coque no catalisador. Com relação ao metal a ser utilizado, de acordo com a literatura, o níquel é o mais indicado. No entanto, mesmo níquel apresenta uma desvantagem que é a alta reatividade que tende a acumular uma camada de carbono no catalisador (GUCZI et al, 2010).

Uma das formas de amenizar essa deposição de carbono devido ao níquel é usar óxidos com alta basicidade, como por exemplo, MgO ou CaO, pois aumentam a interação do CO<sub>2</sub> com o suporte, fazendo com que a pressão de vapor do dióxido de carbono diminua.

### **3.5.2 Desativação por sinterização**

Outro processo que leva à perda do catalisador é a sinterização, que ocorre quando os sítios metálicos interagem entre si, ocasionando na diminuição de sítios para que a molécula de metano possa interagir e, assim, ser reformada (TENGFEI HOU et al, 2015). Em outras palavras, a sinterização ocorre quando se tem a aglomeração dos cristais ou crescimento dos metais depositados no suporte ou quando ocorre o fechamento dos poros.

Segundo Medeiros (2018), tal processo torna-se desprezível quando se tem temperaturas menores que 40% da correspondente ao ponto de fusão do sólido. Uma forma de evitar a sinterização é usar um óxido como suporte, uma vez que o níquel tem uma interação forte com o mesmo, assim evita-se a formação de aglomerados de Níquel (*clusters*) e diminui a deposição de coque (ARAÚJO, 2012).

### **3.5.3 Desativação por Envenenamento**

Uma outra forma que leva à desativação do catalisador é quando ocorre o envenenamento do mesmo. Tal processo pode ocorrer devido a alguns fatores, tais como: impurezas presentes na corrente de alimentação; devido a um reagente e/ou devido a um

produto principal. Esses fatores que levam à desativação do catalisador são denominados de moléculas de envenenamento.

Dessa forma, pode-se dizer que o envenenamento ocorre quando essas moléculas se tornam quimissorvidas nos sítios ativos de modo irreversível. Assim, os sítios ativos ficam indisponíveis para as moléculas de metano, diminuindo o rendimento da reação. Uma das formas de amenizar a desativação por envenenamento é a escolha do suporte adequado, pois as moléculas adsorvem preferencialmente nele.

### 3.6 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Quando se trata do preparo de um catalisador é necessário que alguns fatores sejam levados em consideração. Um desses fatores é a rota de síntese, pois dependendo dela, pode-se ter características que não sejam favoráveis ao processo que usará o material catalítico. Assim, o preparo do óxido pode determinar as características físico-químicas que se relacionam com a atividade, regenerabilidade e estabilidade do catalisador como um todo, ou seja, fase ativa e suporte.

Existem várias rotas que podem levar a um mesmo material, por exemplo, síntese por reação no estado sólido, coprecipitação ou mistura mecânica. No entanto, essas rotas químicas demandam muito tempo (CESÁRIO, 2013). A temperatura de calcinação também é um fator importante para as características físico-químicas de um catalisador, pois tudo pode afetar o desempenho do material catalítico. É por isso que tudo deve ser trabalhado cuidadosamente.

Com relação ao preparo dos óxidos, que nesse caso são os suportes, existem duas vias que podem ser usadas: o método por tratamento de minerais ou métodos de síntese. Este é mais usado por fornecer uma composição química controlada e reprodutível, alta pureza, tamanho de partícula controlado, além de homogeneidade física e química.

Nesse trabalho, foi avaliado o método de síntese dos catalisadores, assim, um dos catalisadores foi sintetizado pelo método *One-Pot* assistido em micro-ondas e os demais seguiram o seguinte caminho: síntese dos suportes e, em seguida, impregnação com níquel.

### 3.6.1 Preparação do suporte: aluminato de Magnésio

O preparo do aluminato de magnésio ( $MgAl_2O_4$ ) é através da síntese via reação de combustão assistida em micro-ondas. Segundo Medeiros (2014), tal reação ocorre por meio de reações exotérmicas que ao liberarem calor proporcionam a difusão dos átomos envolvidos no processo. Todo o processo é baseado em uma reação auto-propagante ou auto-sustentável, ou seja, uma vez iniciada se processa até o final.

Dessa forma, a reação fornece algumas vantagens, tais como: é uma técnica simples; de fácil execução; os materiais possuem estrutura e composição bem definidos, ou seja, do jeito que foi desejado; e possui um custo relativamente baixo segundo Araújo (2012). Nessa reação, temos a mistura redox, onde os reagentes, que fornecem os íons de interesse, são os que sofrem redução e o combustível que também é um reagente, mas que, por sua vez, sofre oxidação.

A fonte usada para fornecer os íons de interesse, geralmente, são os nitratos devido à sua solubilidade em água, garantindo uma boa dispersão dos íons. Com relação ao combustível, vários podem ser usados, no entanto, opta-se pela ureia devido às seguintes vantagens: disponibilidade comercial; baixo custo; e por gerar altas temperaturas durante a combustão. Todos os combustíveis possuem nitrogênio na sua composição, mas diferem na capacidade de “redução do pó” e geração de gases, pontos que influenciam nas características do produto da reação (Araújo, 2012).

Segundo Araújo (2012), a utilização de ureia em excesso faz com que se tenha uma maior dissipação de energia fazendo com que os gases sejam liberados mais rapidamente, ou seja, o produto final terá uma menor energia para sofrer sinterização e cristalização, que evita o crescimento de partículas e de aglomerados.

A reação de combustão tem sua base técnica nos conceitos termodinâmicos usados no campo de propelentes e explosivos. Jain et al. (1981) propuseram um método simples de cálculo do coeficiente estequiométrico, ou seja, a composição da razão combustível/oxidante, estabelecendo um balanço das valências dos elementos presentes nos reagentes redutores e oxidante da mistura. A deficiência ou excesso de combustível na mistura é determinado pela razão equivalente, como mostra a equação 9:

$$\phi = \frac{\phi_s}{\phi_m} \quad (9)$$

Onde temos que:  $\phi_s$  é a razão estequiométrica combustível e oxidante (combustível redutor / precursor oxidante) e  $\phi_m$  é a razão da mistura (relação combustível redutor / precursor oxidante na mistura). Para valores  $\phi > 1$ , a mistura é considerada deficiente em combustível; para  $\phi < 1$  a mistura é rica em combustível; e para  $\phi = 1$ , o sistema está estequiometricamente misturado. A equação acima pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Phi_e = \Sigma(\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência}) / (-1) \Sigma(\text{coef. dos elementos redutor} \times \text{valência}) \quad (10)$$

Jain (1981) também propôs um método mais simples e que pode ser aplicado a sistemas com mais de dois componentes, com o intuito de determinar mais rapidamente a estequiometria do sistema. Na verdade, o método se baseia no cálculo da valência total dos componentes da mistura (combustível e oxidante), como mostra a seguinte equação.

$$\Phi_e = \Sigma (\text{coef.do oxidante} \times \text{valência}) + (\text{coef.do redutor} \times \text{valência}) = 0 \quad (11)$$

Nesse caso, as valências consideradas são aquelas apresentadas pelos elementos presentes nos produtos. Como é uma reação de combustão, os produtos usuais são: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>. Observa-se que tanto o carbono como o hidrogênio são elementos redutores que apresentam valências, respectivamente, +4 e +1. Já com relação ao elemento oxigênio, ele é o oxidante apresentando valência -2 e o elemento nitrogênio apresenta valência zero.

O mecanismo das reações de combustão pode ser resumido nos seguintes passos segundo Larissa (2012):

I- Eliminação das águas de hidratação com a fusão dos nitratos e da uréia;

II- Formação dos óxidos de nitrogênio com a decomposição dos nitratos; decomposição da uréia em biureto (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>) e NH<sub>3</sub> a 240 °C; a 360 °C o biureto transforma-se em ácido cianúrico (HNCO)<sub>3</sub>;

III- Ignição dos produtos de decomposição da uréia e nitratos fornecendo uma chama com temperatura de 1200°C, o que garante energeticamente a formação do óxido a partir dos precursores gelificados, formados por cadeias poliméricas.

### **3.6.2 Reação de combustão assistida por Micro-ondas**

Esse método fornece algumas características tais como: melhor distribuição do calor, uma vez que, a combustão ocorre de dentro para fora, logo faz com que se tenha uma melhor distribuição do gradiente de temperatura; baixo tempo de reação; controle das condições de síntese, pois a intensidade das emissões de micro-ondas é facilmente mudada (ARAÚJO, 2012; MEDEIROS, 2014).

Com relação à distribuição de calor que é feita de fora para dentro em um forno convencional, no forno micro-ondas é ao contrário, pois as ondas alcançam a parte interna do material, onde inicia-se a combustão, e a distribuição de calor é feita de dentro para fora, podendo ocasionar diferentes estruturas.

Outro ponto a ser observado é que o aquecimento via micro-ondas permite um maior controle das condições de síntese, uma vez que a intensidade das emissões de micro-ondas pode ser rapidamente interrompida, diminuída ou aumentada, proporcionando a obtenção de materiais com características bastante específicas.

### **3.6.3 Impregnação das fases ativas com Ni**

O método de impregnação é por via úmida que consiste, basicamente, em duas etapas onde consegue-se fazer a incorporação das fases ativas ao suporte. A primeira consiste em depositar o sal sobre o suporte e a segunda em transformar o sal em um óxido. Assim, a técnica consiste em colocar sobre o suporte uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar para que ocorra a decomposição do sal, ocorrendo assim a deposição do catalisador ou fase ativa em toda a superfície do suporte, tanto a externa como a interna.

O método mais usado para fazer uma impregnação de um suporte é por meio da impregnação via úmida devido a algumas vantagens, tais como: fácil execução e baixo custo. Mesmo sendo de fácil execução, o método requer atenção, pois tem-se que levar em consideração que esse método pode formar materiais não uniformes caso não seja feita a secagem adequada, como mostra Medeiros (2014). Caso não seja secado corretamente, a fase ativa tende a sair dos poros para a superfície durante a secagem. Por isso o material deve ser secado em torno de 60°C após a impregnação via úmida.

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo será abordada a rota utilizada para sintetizar os catalisadores que são: Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BT); Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AT); Ni - MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (BT) e Ni - MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AT), assim como as técnicas usadas para sua caracterização.

### 4.1. MATERIAIS

Os reagentes utilizados na preparação dos óxidos tipo espinélio via reação de combustão assistida por micro-ondas foram provenientes da Sigma Aldrich, Vetec e ISOFAR. A pureza variou entre 97 e 99 %, o que possibilita trabalhar dentro de uma margem de pureza adequada para a produção dos óxidos que serão usados como suporte para o níquel, assim como dos catalisadores que foram feitos pela técnica *One-Pot*. A Tabela 1 mostra a procedência e o grau de pureza desses reagentes. Os nitratos de Ni, Mg e Al foram usadas na sua forma hidratada.

**Tabela 1** – Reagentes utilizados na preparação dos suportes e catalisadores.

Reagentes	Fórmulas	Marca	Pureza (%)
Nitrato de Níquel	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	SIGMA ALDRICH	97,0
Nitrato de Alumínio	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .9H <sub>2</sub> O	VETEC	98,0
Nitrato de Magnésio	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	SIGMA ALDRICH	99,0
Ureia	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	ISOFAR	99,0

Fonte: Autor (2019)

### 4.2 PREPARAÇÃO DO SUPORTE E DOS CATALISADORES

Neste trabalho foram preparados quatro catalisadores que diferem entre si por dois fatores: quantidade de combustível utilizado na síntese e a rota de incorporação do níquel ao aluminato de magnésio. A primeira rota foi a síntese do suporte MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via combustão assistida por micro-ondas seguida pela impregnação via umidade incipiente com níquel e a segunda rota foi a síntese *One-pot*, onde o material já foi obtido com o níquel presente na estrutura. Para todos os materiais preparados a quantidade de Ni almejada foi de 10% em massa e o combustível utilizado foi a ureia. Os cálculos das proporções estequiométricas dos nitratos

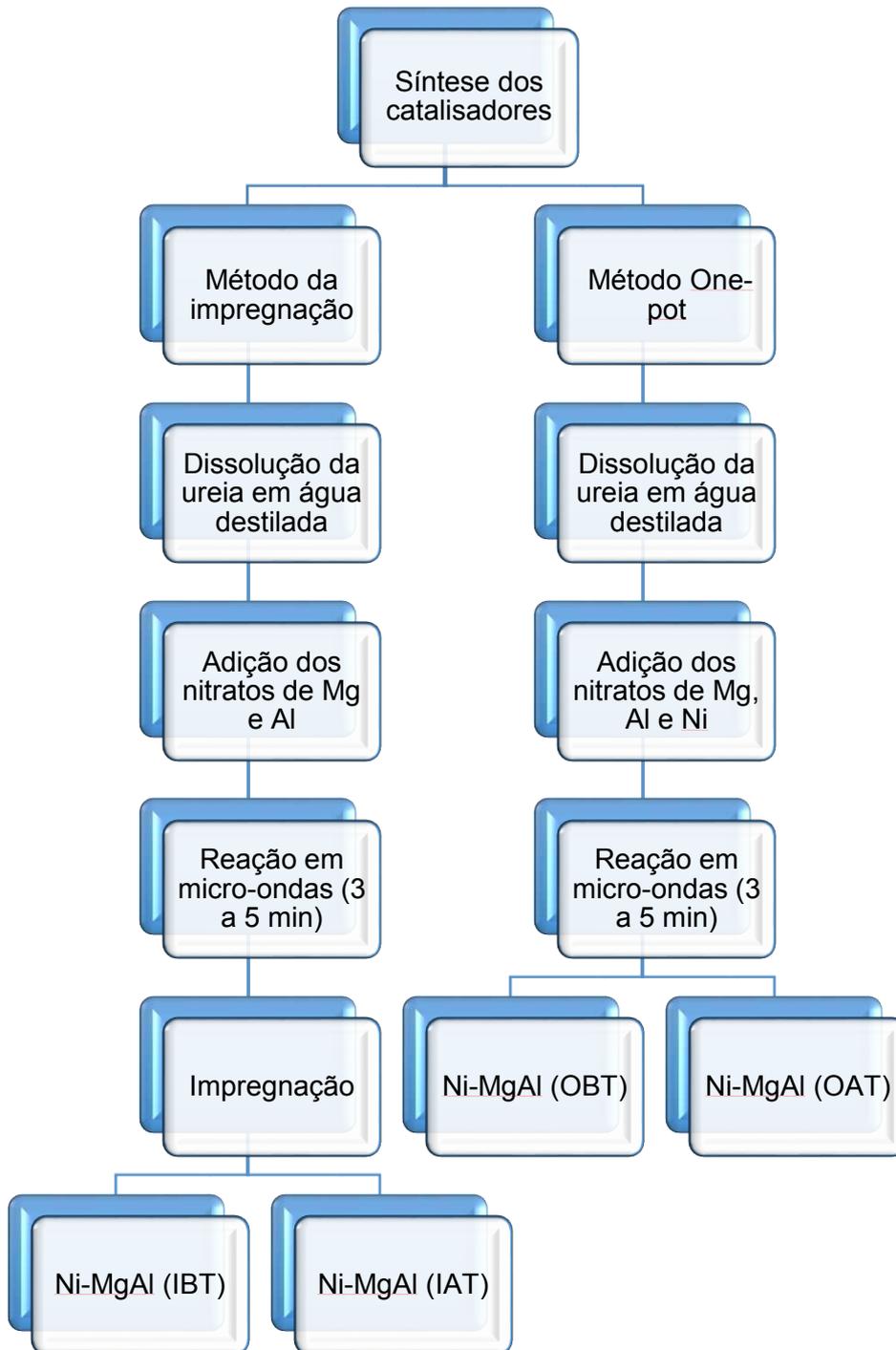
e a ureia foram realizados baseando-se na metodologia descrita em Jain (1981) e nas quantidades estequiométricas requeridas pela fórmula geral  $MgAl_2O_4$ . Dessa forma, foi possível sintetizar catalisadores com alto e baixo teor de combustível.

Para a preparação dos materiais Ni-MgAl (IBT) que é o catalisador sintetizado pelo método da impregnação e que apresenta baixo teor de ureia e Ni-MgAl (IAT) que é o catalisador sintetizado pelo mesmo método, mas que apresenta alto teor de ureia, foi feita inicialmente a dissolução da ureia em água destilada sob agitação constante e em temperatura ambiente. As quantidades de ureia utilizadas foram de 25% e 200% do ponto estequiométrico calculado para fornecer o suporte com baixo e alto teor de ureia, respectivamente. Logo após adicionou-se os nitratos de Mg e Al à solução de ureia. A mistura foi mantida sob agitação constante e em temperatura ambiente. Após a completa dissolução dos reagentes, o Becker foi colocado em um forno micro-ondas sob potência alta (900 w) e em aproximadamente 5 min ocorreu a reação de combustão. Após a reação de combustão obteve-se o  $MgAl_2O_4$  na forma de flocos porosos, os quais foram macerados e em seguida impregnado via umidade incipiente com uma solução de nitrato de níquel contendo 10% de Ni em massa, ao final os materiais sintetizados foram submetidos ao tratamento térmico por calcinação a uma temperatura de 550°C por 3h a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Com relação aos catalisadores sintetizados pelo método *One-pot* foi feita, inicialmente, a dissolução de ureia em água destilada, sob agitação constante. As quantidades de ureia utilizadas foram de 25% e 200% do ponto estequiométrico calculado para fornecer o suporte com baixo e alto teor de ureia, respectivamente. Logo após a dissolução da ureia foi feita a dissolução dos nitratos de Ni, Mg e Al no mesmo Becker contendo a solução de ureia, sendo a presença do nitrato de níquel o diferencial desse método. A mistura foi mantida sob agitação constante e em temperatura ambiente. Após a completa dissolução dos reagentes o Becker foi colocado em um forno micro-ondas configurado com potência alta (900w) e em aproximadamente 5 min ocorreu a reação de combustão. Após essa etapa obteve-se os catalisadores em flocos, os quais foram macerados com o auxílio de pistilo e almofariz. Dessa forma, obteve-se os catalisadores Ni-MgAl (OBT) que é o catalisador sintetizador pelo método *one-pot* com baixo teor de combustível e Ni-MgAl (OAT) que é o catalisador sintetizador pelo mesmo método, mas que apresenta alto teor de combustível. O catalisador OBT foi calcinado a 550°C por 3h a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, ao contrário do OAT que não foi submetido ao tratamento térmico devido ao alto teor de combustível possibilitando a queima e

eliminação das impurezas de forma mais eficiente. O fluxograma a seguir mostra todas as etapas realizadas para sintetizar os catalisadores.

**Figura 6** – Fluxograma experimental da síntese dos catalisadores



### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.3.1 Difração de raios-x *ex situ*

A difração de raios-X (DRX) foi utilizada para identificar as estruturas cristalinas formadas nos catalisadores e analisar o tamanho de cristalito para a fase ativa. Foi utilizado um difratômetro de raios-X da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, que opera com radiação  $\text{CuK}\alpha$  a 30kV e 30mA. As medidas foram realizadas na faixa  $2\theta$  de 10 a  $80^\circ$  em  $0,02^\circ/\text{passo}$  e velocidade de varredura de 2/min. As posições e as intensidades dos picos observados foram comparadas com dados fornecidos pelas fichas de referência JCPDS (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*) contidas na base de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*) versão 2003, permitindo, assim, a correta identificação das fases cristalinas formadas.

O método de Rietveld, com o auxílio do programa Maud, versão 2.33, foi usado para quantificar as fases cristalinas, assim como para determinar o tamanho de cristalito. No refinamento, a qualidade do ajuste do difratograma, calculado em relação ao experimental, é medida através dos parâmetros estatísticos  $R_w$  (ajuste do perfil – *Profile Adjust*) e  $\text{sig}$ , que devem ser, respectivamente, abaixo de 20 e 2.

#### 4.3.2 Difração de raios – x *in situ*

Com o objetivo de observar a redução do material durante a primeira hora de reação, foi feito o DRX *in situ*. Tal análise foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Cada catalisador foi colocado em um forno instalado no goniômetro Huber operando em uma geometria de Bragg-Brentano ( $\Theta - 2\Theta$ ) e equipado com um detector Mythen – 1K (Detris) localizado a 1m do forno. A faixa de varredura  $2\Theta$  foi de 25 a 65 usando uma radiação com um comprimento de onda de  $1,7712 \text{ \AA}$  e energia de 7000 eV. O experimento foi conduzido na seguinte condição: redução sob uma mistura de 5% de  $\text{H}_2/\text{He}$  da temperatura ambiente até  $700^\circ\text{C}$ , permanecendo nessa temperatura por 1h

### **4.3.3 Adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (BET)**

A área específica dos catalisadores foi determinada através do método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller de onde surge a sigla BET. Tal método baseia-se no volume de N<sub>2</sub> que é adsorvido em diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 2atm e pressões relativas até 0,3. As amostras foram analisadas utilizando o equipamento da Quanta Chrome Instrumentos, modelo Nova 2000.

### **4.3.4 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

Com a microscopia eletrônica de varredura é possível observar a morfologia dos catalisadores e com a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), a dispersão da fase ativa sobre o suporte. As amostras foram depositadas em uma fita de carbono e metalizadas com ouro afim de se obter condutividade elétrica adequada para evitar o acúmulo de elétrons na superfície da amostra. Tal acúmulo pode causar efeitos negativos na qualidade das imagens. Após esse processo, as amostras foram analisadas por meio do uso de um feixe de elétrons, oriundos de um filamento de tungstênio. As respostas das interações dos elétrons com a amostra foram coletadas pelos detectores de elétrons secundários (SE – *secondary electron*) e raio-x (EDS) para, assim, formar as imagens e obter os dados referentes a microanálise química, respectivamente.

### **4.3.5 Redução à temperatura programada (RTP)**

Essa técnica permite avaliar o comportamento de espécies redutíveis presentes em um sólido quando submetido a um gás redutor, por exemplo o gás hidrogênio, em relação a temperatura. Dessa forma, os perfis de redução dos catalisadores foram analisados a fim de determinar as melhores condições para a etapa de redução pré-teste catalítico.

Os perfis obtidos por essa técnica apresentam um ou mais picos, o que depende da amostra, onde o pico representa um processo de redução de uma determinada espécie oxidada presente na amostra e a área abaixo do pico representa o volume de hidrogênio consumido.

Para fazer as análises de RTP foram usados 50 mg de amostra em um reator tubular de quartzo, que foi colocado em um forno programado a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A temperatura foi elevada até 100°C sob fluxo de N<sub>2</sub> para limpar a superfície de possíveis moléculas adsorvida como, por exemplo, H<sub>2</sub>O. Em seguida, o fluxo foi trocado para uma mistura de 10% de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> (20 ml/min) para iniciar uma nova rampa de aquecimento. A temperatura foi elevada de 100 até 900°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O equipamento utilizado para fazer essa análise foi o Autochem II 2020 da Micromeritics.

#### 4.3.6 Análise termogravimétrica (TG)

Essa análise é baseada, principalmente, no estudo da variação de massa de uma amostra, devido a uma transformação química ou física proveniente de um aumento da temperatura. A amostra é aquecida em um ambiente no qual a variação de temperatura é programada. O uso da TG neste trabalho teve como intuito estimar a quantidade de carbono depositado na superfície dos catalisadores após o teste de reforma a seco.

As espécies de carbono presentes nos catalisadores são decompostas pela passagem de ar pela amostra formando, assim, os gases CO e CO<sub>2</sub>. Com isso, ocorre uma perda de massa que pode estar ou não associada ao carbono depositado. O equipamento usado nesta análise foi um sistema de análise termogravimétrico TGA – 500 da *TA Instruments*. A quantidade da amostra foi de 10 mg e a faixa de temperatura foi entre 30 e 900°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de ar com um fluxo de 60 mL/min.

#### 4.3.7 Testes catalíticos

Os testes RSM foram conduzidos em uma unidade catalítica acoplada a um cromatógrafo gasoso modelo Varian CP-3800 com detector do tipo TCD realizando leituras em intervalos de 15 min com aproximadamente 15mg de material depositados em um leito de lã de quartzo em um reator do tipo U de quartzo. Na etapa de redução foi utilizado um fluxo de H<sub>2</sub> (10% em N<sub>2</sub>) variando a temperatura de 25 a 800 C° com taxa de aquecimento de 10°C/min, após a subida da temperatura foi realizada uma isoterma de 2 horas com atmosfera redutora com uma subsequente purga de N<sub>2</sub> por 5 minutos. Para o teste de estabilidade foi utilizado gás de reforma na proporção molar de CH<sub>4</sub>:10, CO<sub>2</sub>:10 e N<sub>2</sub>:80 e fluxo de 30 mL.min<sup>-1</sup> durante 12 horas. O desempenho dos catalisadores foi avaliado pela conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, rendimento

de H<sub>2</sub> e pela razão de H<sub>2</sub>/CO, calculados a partir das equações 12, 13, 14 e 15, respectivamente, abaixo:

$$\text{Conv}(\text{CH}_4) = \frac{(\text{CH}_4)\text{entrada} - (\text{CH}_4)\text{saída}}{(\text{CH}_4)\text{entrada}} \times 100\% \quad (12)$$

$$\text{Conv}(\text{CO}_2) = \frac{(\text{CO}_2)\text{entrada} - (\text{CO}_2)\text{saída}}{(\text{CO}_2)\text{entrada}} \times 100\% \quad (13)$$

$$\text{Rend}(\text{H}_2) = \frac{(\text{H}_2)\text{produzido}}{(\text{CH}_4)\text{entrada} \times 2} \times 100\% \quad (14)$$

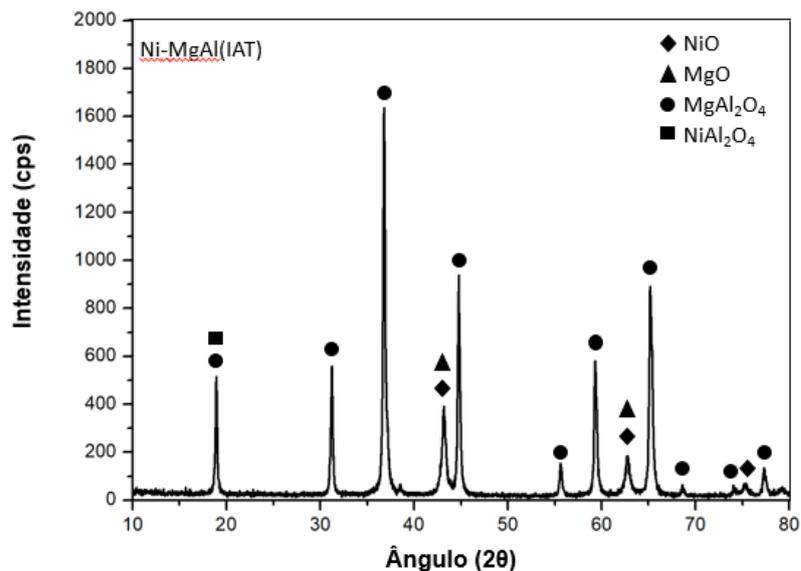
$$\text{Razão}(\text{H}_2/\text{CO}) = \frac{(\text{H}_2)\text{produzido}}{(\text{CO})\text{produzido}} \quad (15)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX) - *ex situ*

De acordo com o resultado de DRX da figura 7 para o catalisador IAT o material sintetizado apresenta uma estrutura cristalina com fases bem definidas. Com base nesse difratograma é possível observar que a fase do suporte foi obtida assim como a fase óxido de níquel. Mostrando que o método de síntese utilizado para essa síntese foi eficaz, pois segundo o refinamento essas duas fases aparecem com 87,22 e 7,62%, respectivamente. Essas fases são identificadas pelas fichas cristalográficas 01-082-2424 e 01-089-3080 e os picos principais, ou seja, de maiores intensidades do  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e do NiO são os que aparecem no ângulo de difração igual a  $36,85^\circ$  e  $43,23^\circ$ , respectivamente. Com relação ao tamanho de cristalito o óxido de níquel apresenta um tamanho igual a 31,4 nm.

**Figura 7** – Difratograma de raios-X do catalisador Ni-MgAl (IAT)

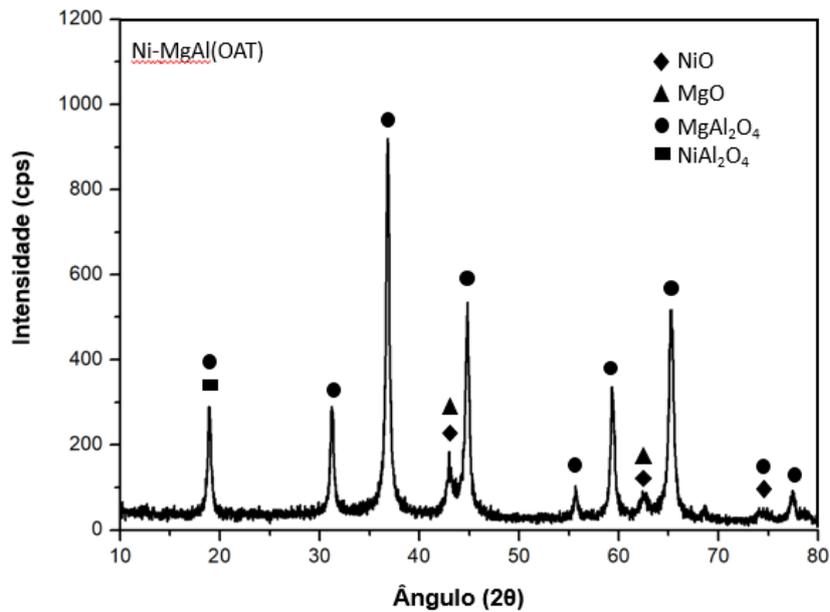


Fonte: Autor (2019)

A figura 8 mostra o difratograma referente ao catalisador Ni-MgAl (OAT), que preparado pelo método *One-pot* e com alto teor de ureia. Como é possível observar, esse material apresenta estrutura bastante cristalina quatro fases. Em destaque temos a fase do aluminato de magnésio que tem seu pico principal no ângulo de difração  $2\theta$  em  $36,90^\circ$  e a fase do NiO que tem como pico principal o que aparece em  $42,98^\circ$ . Essas duas fases são identificadas

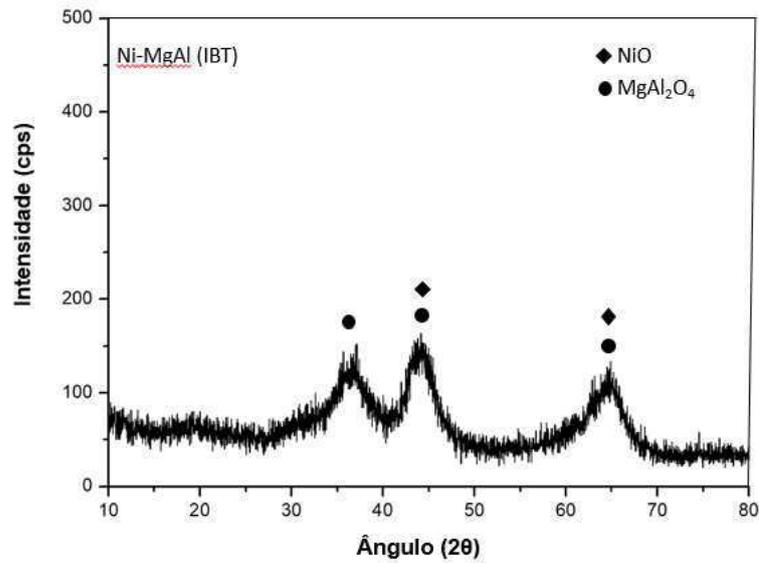
pelas seguintes fichas cristalográficas a 01-082-2424 para o aluminato de magnésio e 01-089-3080 para o óxido de níquel. O tamanho de cristalito do óxido de níquel é igual a 18,7 nm.

**Figura 8** – Difratoograma de raios-X do catalisador Ni-MgAl (OAT)



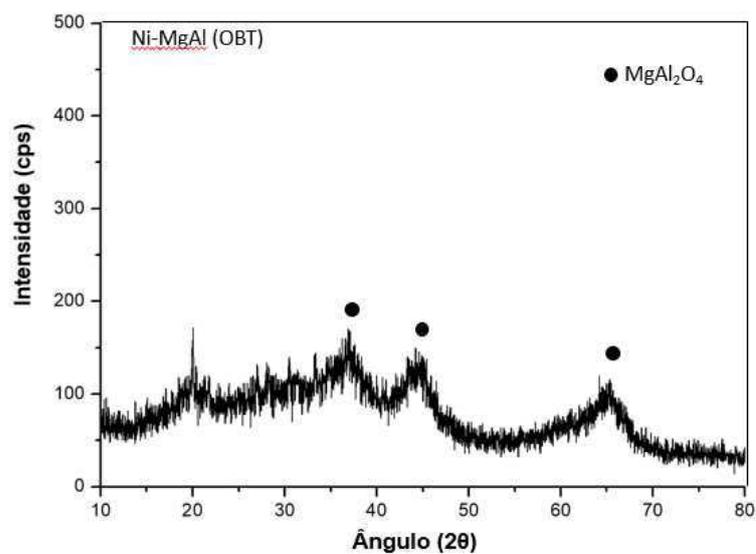
Fonte: Autor (2019)

A figura 9 mostra o difratograma do catalisador Ni-MgAl (IBT), esse material foi sintetizado pelo método da combustão do suporte com baixo teor de ureia seguida da sua impregnação e posterior calcinação. De acordo com o difratograma apresentado foram identificadas apenas duas fases que são o aluminato de magnésio e o óxido de níquel. No entanto podem existir outras que o DRX não identificou pois trata-se de um material amorfo. O pico principal das fases identificadas aparece nos ângulos de difração  $2\theta$  em  $44,44^\circ$  para as duas fases sendo o pico em  $37,15^\circ$  referente ao MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que é característico desse material quando sintetizado em micro-ondas.

**Figura 9** – Difratoograma do catalisador Ni-MgAl (IBT)

Fonte: Autor (2019)

A figura 10 traz o difratograma do catalisador Ni-MgAl (OBT). De acordo com o DRX desse material foi identificado apenas o aluminado de magnésio. No entanto, assim como no catalisador OBT, o difratograma é característico de um material amorfo, logo é possível que existam outras fases, mas que não foram detectadas por essa análise. O ângulo de difração  $2\theta$  é igual a  $36,90^\circ$  para o pico principal, que é característico desse material quando sintetizado via micro-ondas.

**Figura 10** – Difratoograma do catalisador Ni-MgAl (OBT)

Fonte: Autor (2019)

Com relação aos dados do refinamento pelo método *Retifield*, apresentados na tabela 2. De acordo com os dados obtidos para os materiais com alto teor de combustível é possível observar que as fases identificadas correspondem as obtidas pois o valor do Sig estar próximo de 1 e o Rw estar abaixo de 20. Foi utilizado como referência para a faixa de aceitação os valores do Sig até 2 e para o Rw até 20.

**Tabela 2** – Parâmetros do refinamento

Dados do refinamento		
Catalisadores	Sig	Rw
Ni-MgAl (OAT)	1,35	17,10
Ni-MgAl (IAT)	1,09	14,41

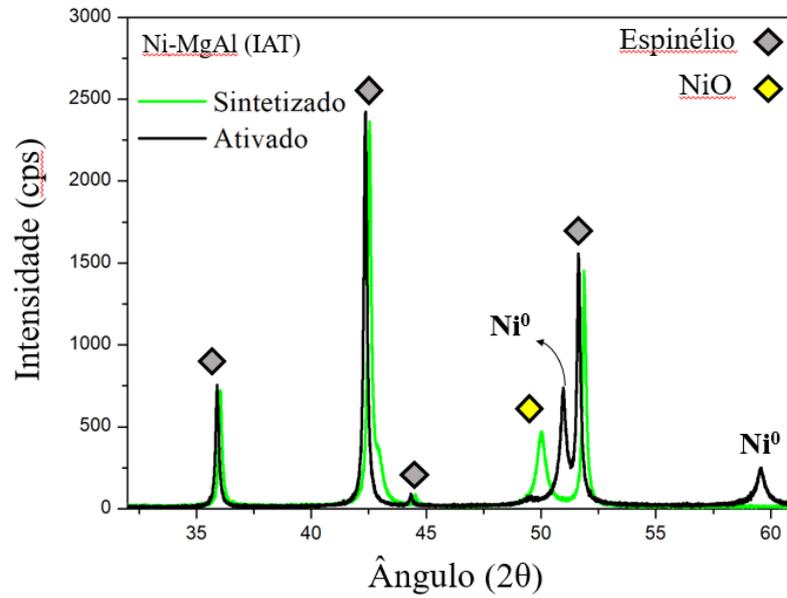
Fonte: Autor (2019)

## 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX) *in situ*

Os difratogramas a seguir apresentam o DRX dos catalisadores fresco e do material ativado. A figura 11 apresenta o difratograma Ni-MgAl (IAT). É possível observar que a estrutura cristalina do material se mantém após a etapa de redução. O óxido de níquel aparece no ângulo de difração  $2\theta$  igual a  $50^\circ$ , enquanto o níquel metálico aparece nos ângulos de difração  $2\theta$  iguais a  $52^\circ$  e  $59^\circ$ . O tamanho de partícula do níquel metálico foi de 26,1 nm.

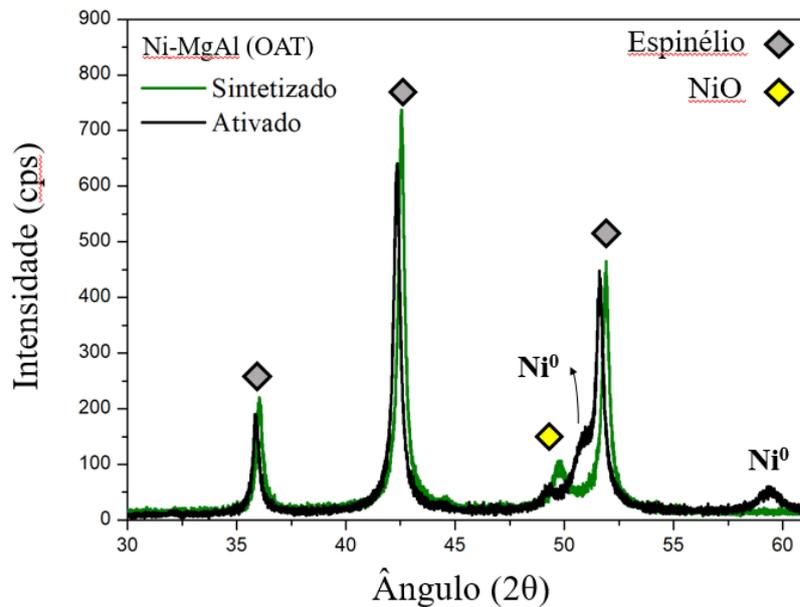
A figura 12 apresenta o difratograma do Ni-MgAl (OAT). De acordo com o resultado é possível notar que a estrutura referente ao aluminato de níquel se mantém. O óxido de níquel aparece no material fresco no ângulo de difração  $2\theta$  igual a  $49^\circ$ , quando o material é ativado o níquel metálico aparece no ângulo de difração  $2\theta$  igual a  $52^\circ$  e  $59^\circ$ . Dessa forma é possível observar que nesse catalisador existe uma maior quantidade de níquel metálico, pois a presença de picos de maior intensidade de uma fase é um indicativo de uma maior quantidade do material em questão. O tamanho de partícula do níquel metálico foi igual a 10 nm.

**Figura 11** – Difratoograma do catalisador Ni-MgAl (IAT) sintetizado e ativado.



Autor (2019)

**Figura 12** – Difratoograma do catalisador Ni-MgAl (OAT) sintetizado e ativado.

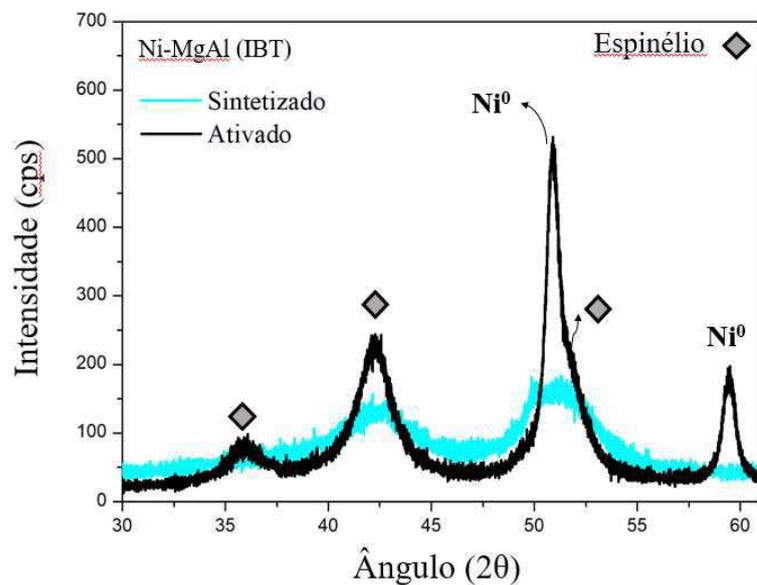


Autor (2019)

A figura 13 é referente ao difratograma do Ni-MgAl (IBT). É possível notar que a estrutura do aluminato de magnésio se mantém mesmo com a diminuição da intensidade dos

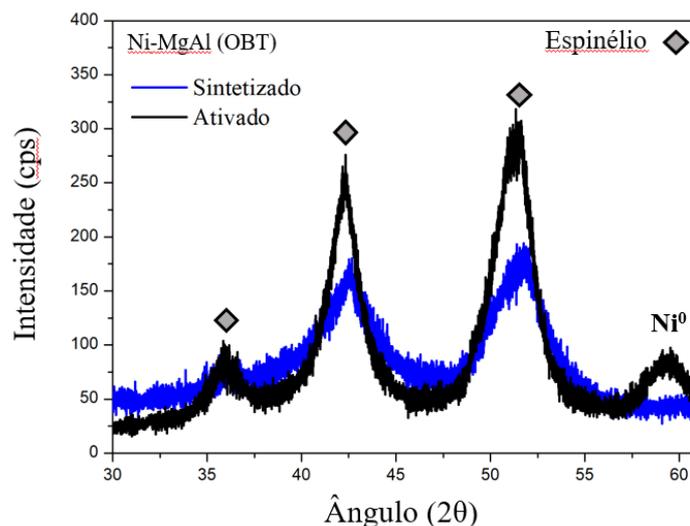
picos. Embora no DRX do material fresco não tenha aparecido o NiO quando ocorre a ativação o níquel metálico aparece nos ângulos de difração  $2\theta$  iguais a  $52^\circ$  e  $59^\circ$ . O tamanho de partícula do níquel metálico foi igual a 15,1 nm. Já a figura 14 mostra os difratogramas para o material Ni-MgAl (OBT) onde é possível perceber que a estrutura do  $MgAl_2O_4$  se mantém e após a ativação o Ni metálico aparece no ângulo de difração  $2\theta$  igual a  $59^\circ$  e apresenta tamanho de partícula do níquel metálico foi igual a 4,7 nm. Através desse resultado é possível confirmar a existência de Ni metálico na estrutura indicando que o material pode ser usado no teste de reforma a seco.

**Figura 13** – Difratograma do catalisador Ni-MgAl (IBT) sintetizado e ativado



Autor (2019)

**Figura 14** – Difratograma do catalisador Ni-MgAl (OBT) sintetizado e ativado



Autor (2019)

De acordo com o que foi abordado, é possível fazer algumas comparações. Os dois catalisadores com alto teor de combustível Ni-MgAl (IAT) e Ni-MgAl (OAT) apresentaram o níquel metálico após a ativação, mas com tamanhos de partículas diferentes, o IAT teve tamanho igual a 26,1 e o OAT igual a 10 nm. Ambos apresentam estruturas cristalinas. Já com relação aos catalisadores com baixo teor de combustível, Ni-MgAl (IBT) e Ni-MgAl (OBT), também foi possível notar a presença do níquel metálico na estrutura após ativação. No entanto, o tamanho de partícula do níquel foi 15,1 nm e 4,7 nm, respectivamente. Dessa forma, os resultados confirmam a presença de Ni indicando que ambos os métodos de síntese se mostram eficazes.

### 5.3 ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO (BET)

Os resultados obtidos referentes as áreas específicas dos catalisadores indicam uma variação nas áreas dos materiais, os que foram sintetizados com alto teor de ureia (Ni-MgAl (OAT) e Ni-MgAl (IAT)) apresentaram uma menor área específica, 8,999 e 12,929  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente, indicando que o material é mais cristalino, uma vez que materiais cristalinos possuem uma menor área superficial. Já com relação aos que foram sintetizados com baixo teor de ureia (Ni-MgAl (OBT) e Ni-MgAl (IBT)) apresentaram uma área superficial maior, 60,776 e 60,503  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente, indicando um material com características mais amorfas que não apresenta fases bem definidas. Vale salientar que, de uma forma geral, todos os catalisadores apresentaram uma baixa área superficial, mas se comparadas entre si, tais áreas são maiores ou menores que as outras.

Os dados obtidos referentes aos tamanhos de poros indicam que os materiais Ni-MgAl (OAT) e Ni-MgAl (IAT) possuem baixo tamanho de poro, o que pode indicar que o óxido de níquel está dentro dos poros, ou o que é mais provável, que o óxido de níquel está na superfície da estrutura do aluminato de magnésio. O mesmo não acontece para os materiais Ni-MgAl (OBT) e Ni-MgAl (IBT) que possuem alto tamanho de poro. O primeiro apresentou um tamanho de poro igual a 38,887 Å, que é referente ao tamanho de poro dos aluminatos de magnésio e de níquel identificados pelo refinamento, ou seja, do material como um todo. O segundo apresentou tamanho de poro igual a 42,773 Å mostrando que houve incorporação do níquel no poro do aluminato de magnésio.

Com relação ao volume de poro, os dois catalisadores com alto teor de ureia apresentaram menores valores comparados com os catalisadores sintetizados com baixo teor de combustível. Os valores são bem próximos entre os catalisadores com o mesmo teor de ureia, enquanto o Ni-MgAl (OAT) apresentou  $0,008 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , o Ni-MgAl (IAT) igual a  $0,014 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Já os catalisadores Ni-MgAl (OBT) e Ni-MgAl (IBT) apresentaram  $0,035$  e  $0,024 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Esses dados estão reunidos na tabela 3 abaixo.

**Tabela 3** – Dados das áreas específicas, tamanho e volume de poros dos catalisadores

Área específica (BET)				
Catalisadores	Área ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Coefficiente de correlação ( $R^2$ )	Tamanho de poro (Å)	Volume de poro ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Ni-MgAl (OBT)	60,776	0,9992	38,887	0,035
Ni-MgAl (OAT)	8,999	0,9998	38,892	0,008
Ni-MgAl (IBT)	60,503	0,9977	42,773	0,024
Ni-MgAl (IAT)	12,929	0,9986	42,647	0,014

Fonte: Autor (2019)

#### 5.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

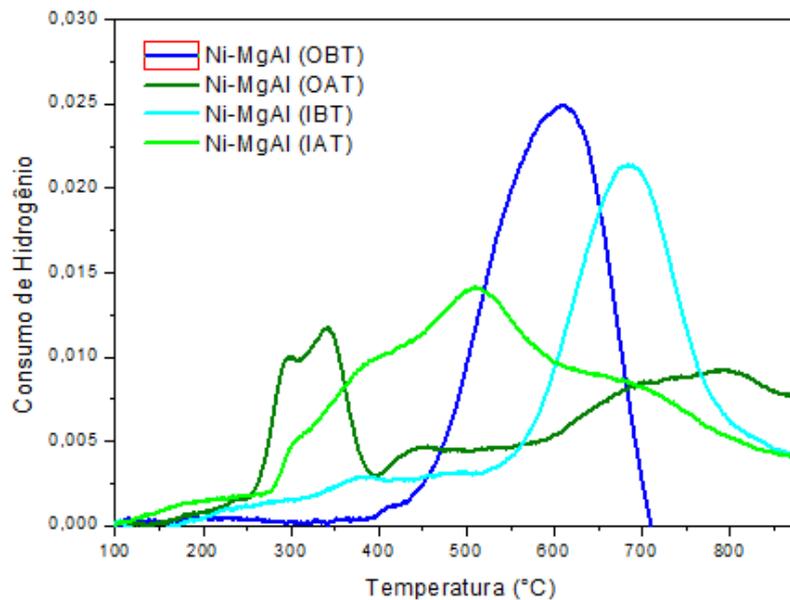
O perfil de redução das fases presentes em um material é feito por meio da análise de redução à temperatura programada (RTP). A partir da temperatura de redução das espécies é possível identificar as fases redutíveis presentes. Dessa forma, pode-se inferir sobre a interação entre o metal e o suporte. Os perfis de redução a temperatura programada são mostrados nas figuras abaixo.

Na figura 15, temos os perfis de redução dos catalisadores. O perfil do Ni-MgAl (IBT), apresenta dois eventos de redução, onde a primeira é referente a fraca interação e a segunda referente à forte interação entre o NiO e o suporte. Esses picos são, respectivamente, os que aparecem entre  $511,49^\circ\text{C}$  e  $686,22^\circ\text{C}$ . Com relação ao Ni-MgAl (IAT), temos que na faixa  $300$  a  $455^\circ\text{C}$  existem três picos de redução. Os dois primeiros picos podem estar relacionados a possíveis impurezas ou a redução do NiO fracamente ligado ao suporte (MARRERO-JEREZ, 2014). Já o pico que aparece em  $455,04^\circ\text{C}$  é referente a baixa interação entre o NiO e o suporte

(NUERNBERG et.al, 2013). Nesse mesmo perfil, em 791,74°C, aparece um pico de redução que segundo Hadian et.al (2012) pode ser devido à forte interação do óxido de níquel com o suporte ou da sua boa dispersão pelo suporte inibindo a sinterização. Esse mesmo pico pode, também, indicar a redução do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , que ocorre por volta de 800°C (HADIAN, 2012).

No perfil de redução do catalisador Ni-MgAl (IBT) é possível observar que existem dois picos de redução, um em 378,02°C que corresponde ao óxido de níquel e em 685,50°C que também corresponde ao NiO, mas dessa vez indica uma forte interação com o suporte. Com relação ao perfil de redução do catalisador Ni-MgAl (OBT), é possível identificar apenas um pico de redução que é referente ao óxido de níquel que interage fortemente com o suporte. Esses dois últimos catalisadores são amorfos, então, segundo o refinamento, existem essas duas fases que reduzem. No entanto, podem existir outras fases que não foram identificadas pelo DRX.

**Figura 15** – Perfis de RTP dos catalisadores Ni-MgAl(IBT), Ni-MgAl(OAT), Ni-MgAl(IAT), Ni-MgAl(OBT)



Fonte: Autor (2019)

## 5.5 TESTES CATALÍTICOS

No teste de reforma a seco do metano foram avaliadas a influência do método de síntese e o teor de combustível utilizado para a síntese de cada catalisador. Foi considerado como resposta a conversão de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{CO}_2$ , rendimento de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , além da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ . A figura 16 mostra a conversão de metano,  $\text{CH}_4$ , com tempo, em horas. De acordo com o gráfico formado

é possível notar que o Ni-MgAl (IBT) foi o que apresentou melhor conversão, seguido do Ni-MgAl (OAT). Esses dois catalisadores diferenciam entre si tanto pelo método como pelo teor de combustível. Enquanto o primeiro apresentou estrutura amorfa, o segundo teve estrutura cristalina. O catalisador Ni-MgAl (IBT) apresentou tamanho de cristalito do níquel igual a 15,1nm e o Ni-MgAl (OAT) um tamanho de cristalito igual a 10nm. Dessa forma, mesmo tendo um tamanho maior de cristalito, no Ni-MgAl (IBT) a fase ativa está mais dispersa e assim os sítios ativos estão mais disponíveis para reação. O mesmo não acontece para o Ni-MgAl (OAT) que apresenta um cristalito menor, no entanto, por possuir uma menor área superficial o Ni metálico tende a ficar menos disperso.

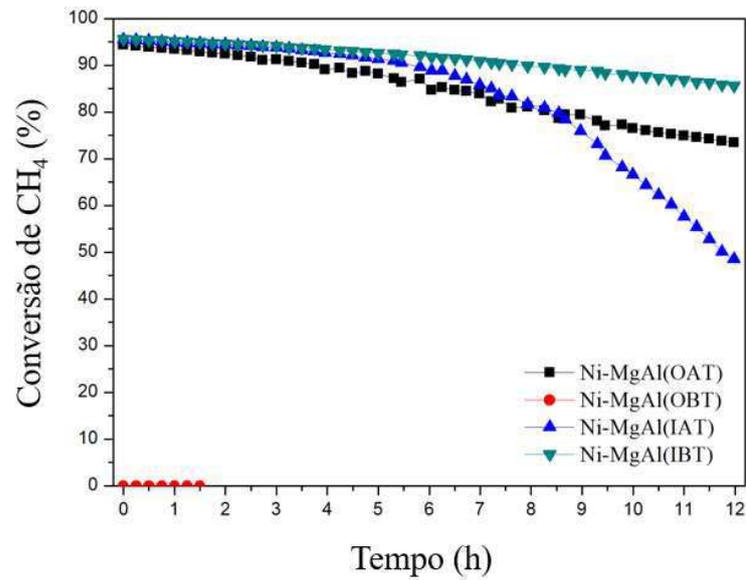
Com relação aos outros dois catalisadores o Ni – MgAl (IAT) e Ni – MgAl (OBT) o gráfico mostra que o impregnado com alto teor foi bem melhor que o *One-pot* baixo teor. O primeiro apresentou estrutura cristalina e tamanho de cristalito do Ni 26,1nm. Enquanto o segundo teve estrutura amorfa e tamanho de cristalito igual a 4,7 nm. O Ni-MgAl (OBT) não converteu metano e a reação foi interrompida antes das 12h de reação. O tamanho de cristalito baixo e a alta área superficial contribuem para um alto desempenho catalítico, uma vez que o níquel metálico fica muito disperso. No entanto, essa situação não é observada para o Ni-MgAl (OBT) o que pode corresponder a uma forte interação do níquel com o suporte ou a fase ativa não ter ficado disponível para reagir com o metano.

A figura 17 mostra a conversão de CO<sub>2</sub> que foi bastante parecida com a conversão do metano, em termos de percentuais. O catalisador que melhor converteu o CO<sub>2</sub> foi o Ni-MgAl (IBT) algo em torno de 85%, seguido do Ni-MgAl (OAT) que converteu em torno de 77%. Possuem as mesmas diferenças que são: método de síntese e teor de combustível. Dessa forma, o primeiro apresenta uma estrutura amorfa, conferindo uma maior área superficial, e tamanho de cristalito do níquel igual a 15,1nm fazendo com que a fase ativa possa ficar mais dispersa proporcionando uma maior facilidade para ocorrência de reação. O segundo, que é o Ni-MgAl (OAT) tem estrutura cristalina, o que confere uma menor área superficial, e tamanho de cristalito do níquel é igual a 10 nm, conseqüentemente, uma menor dispersão do Ni, ocasionando uma menor área reacional.

Com relação aos outros dois catalisadores temos que o Ni-MgAl (OBT) apresentou uma péssima conversão de CO<sub>2</sub> que pode ser explicada pela alta área superficial e pequeno tamanho de cristalito, uma vez que a conversão de CO<sub>2</sub> ocorre pela superfície do catalisador e não pela superfície do metal (ARAMOUNI, 2019). O Ni-MgAl (IAT) teve um melhor resultado do que o OBT. Tal fato pode ser explicado pelo tamanho de cristalito e baixa área superficial, que pode

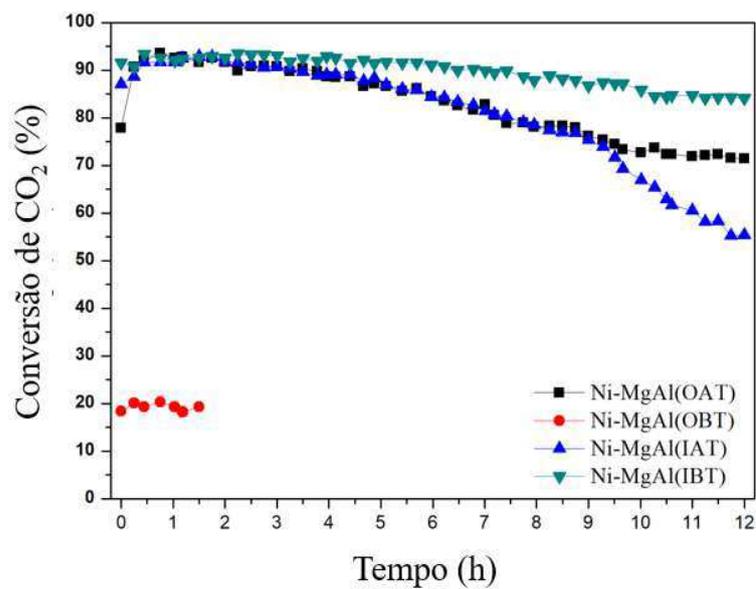
conferir a uma menor dispersão da fase ativa. No entanto, como o tamanho do cristalito é igual a 26,1nm, para esse catalisador, pode favorecer a ocorrência de uma possível sinterização.

**Figura 16 – Conversão de metano**



Fonte: Autor (2019)

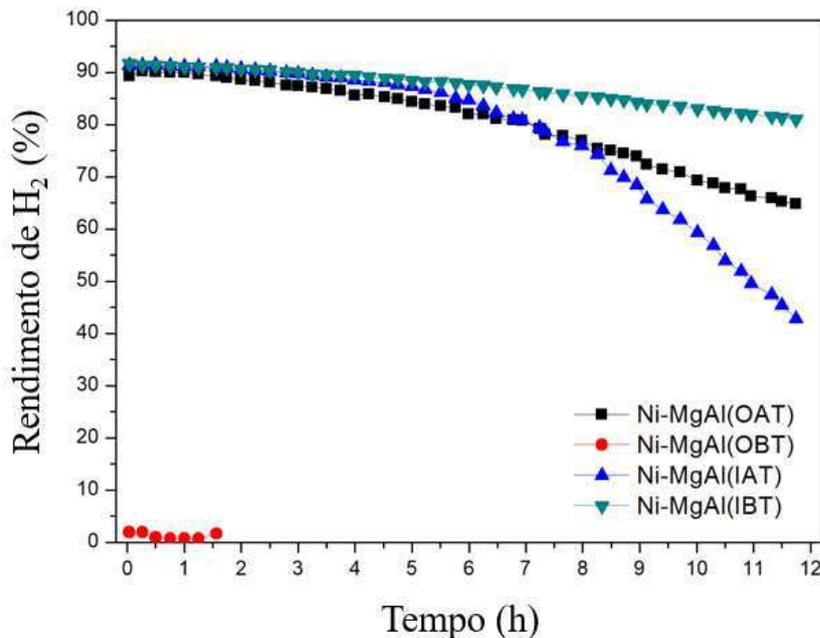
**Figura 17 – Conversão de CO<sub>2</sub>**



Fonte: Autor (2019)

A figura 18 mostra o rendimento de hidrogênio, ou seja, o quanto de hidrogênio foi produzido em termos percentuais. Como é possível observar, mais uma vez o catalisador que melhor teve resultado foi o Ni-MgAl (IBT), o que é de se esperar já que ele apresentou melhor conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Em seguida vem o Ni-MgAl (OAT), que também apresentou um bom resultado e o segundo melhor rendimento de  $\text{H}_2$ . Esse bom rendimento pode ser explicado pela boa dispersão no Ni-MgAl (IBT) da fase ativa como pelo tamanho de cristalito no Ni-MgAl (OAT). Com relação ao Ni-MgAl (IAT) temos um rendimento razoável, menor que o dos outros dois catalisadores. Esse menor desempenho é explicado pela baixa área superficial e tamanho de cristalito que foi de 26,1nm que pode ocasionar uma possível sinterização. Já o catalisador Ni-MgAl (OBT) por não ter reagido com o metano não produz o gás hidrogênio.

Figura 18 – Rendimento de  $\text{H}_2$



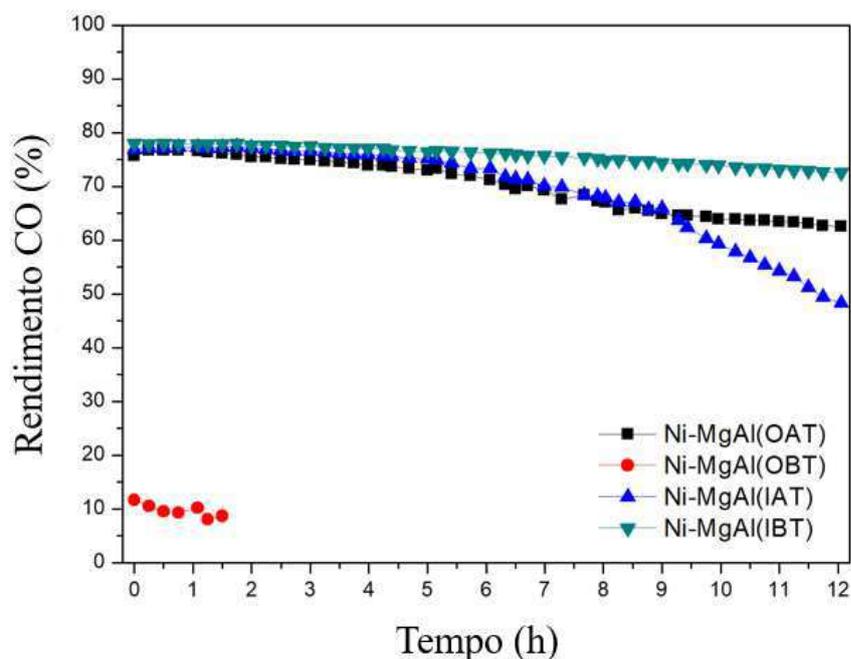
Fonte: Autor (2019)

A figura 19, traz o rendimento de CO em termos da quantidade percentual que cada catalisador forneceu. Mais uma vez o Ni-MgAl- (OBT) forneceu o pior resultado, mas dessa vez fornece alguma quantidade de CO o que pode ser explicado pela ação do suporte, uma vez que, a conversão de  $\text{CO}_2$  ocorre pela interação do dióxido de carbono com o suporte. Além de que, esse material apresentou alta área superficial e tamanho de cristalito bem pequeno, igual a 4,7 nm. Os outros catalisadores apresentaram resultados bem melhores, o Ni-MgAl (IBT) foi que melhor deu rendimento de CO, seguido do Ni-MgAl (OAT) e, por último, o Ni-MgAl

(IAT). A explicação do rendimento de CO obtido por esses três materiais é devido a área superficial e tamanho de cristalito do níquel metálico. O IBT teve melhor rendimento, foi o que mais converteu  $\text{CO}_2$  em CO, evidenciando que a alta área superficial atrelada com o tamanho da partícula de níquel ajuda nessa produção de CO.

Já o OAT embora apresente baixa área e tamanho de níquel igual a 10nm, mostra uma conversão relativamente boa, mas com perda de atividade devido a fase ativa não ter ficado tão dispersa por causa da área superficial baixa. O IAT apresentou um resultado menos satisfatório que pode ser explicado pela possível sinterização do níquel metálico, uma vez que o tamanho de cristalito foi de 26,1nm.

**Figura 19 – Rendimento de CO**



Fonte: Autor (2019)

## 5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV) COM ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Com relação aos MEVs dos catalisadores após a reação é possível observar que ocorre deposição de coque. O depósito de carbono é do tipo nanotubos, de acordo com o MEV dos catalisadores Ni-MgAl (OAT), Ni-MgAl (IAT) e Ni-MgAl (OBT). A micrografia para o catalisador Ni-MgAl (IBT) não indica a presença de coque, pelo menos não na intensidade com

a qual dos outros materiais. No material IAT além de formação de nanotubos de carbono é possível observar um aglomerado característico de materiais sintetizados por combustão.

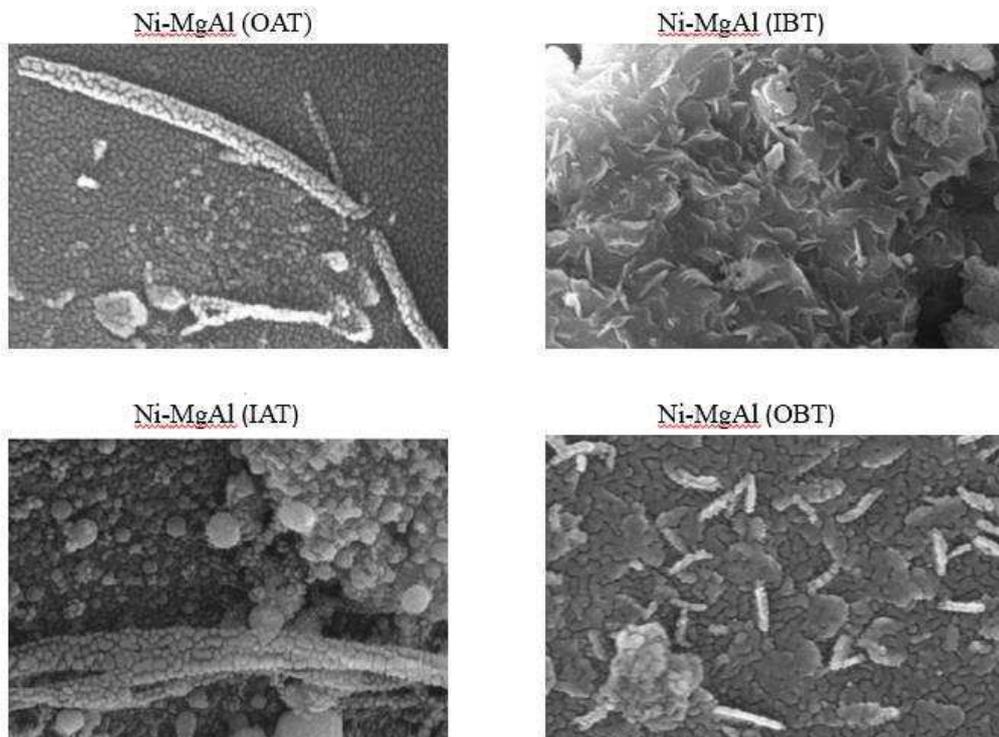
Com relação a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) é possível observar o percentual de Ni presente em cada catalisador, como é possível observar na tabela 5.

**Tabela 4** – Resultados das microanálises químicas nos catalisadores Ni-MgAl (IAT), Ni-MgAl (IBT), Ni-MgAl (OAT) e Ni-MgAl (OBT)

Catalisadores	Porcentagem de Ni – EDS da amostra
Ni-MgAl (IAT)	5,65
Ni-MgAl (IBT)	3,55
Ni-MgAl (OAT)	5,22
Ni-MgAl (OBT)	4,10

Fonte: Autor (2019)

**Figura 20** – Micrografias dos catalisadores Ni-MgAl (OAT), Ni-MgAl (IBT), Ni-MgAl (IAT) e Ni-MgAl (OBT)



Fonte: Autor (2019)

## 5.7 RAZÃO H<sub>2</sub>/CO

Essa razão é importante pois mostra o deslocamento da reação no sentido dos produtos. Uma razão maior que a unidade é um indicativo de que se tem uma maior produção de gás hidrogênio do que CO. Por outro lado, uma razão menor que a unidade representa uma maior conversão de CO do que de H<sub>2</sub>. Dessa forma a tabela abaixo traz essas razões para cada catalisador. O catalisador Ni-MgAl- (IBT) apresenta uma razão acima da unidade muito provavelmente devido as reações de craqueamento.

Como é possível observar na tabela 5, a razão H<sub>2</sub>/CO foi calculada para todos os catalisadores, com exceção do Ni-MgAl- (OBT), pois devido ao seu desempenho nas primeiras horas de conversão ter sido muito baixo, o teste de reforma foi cancelado. O catalisador Ni-MgAl- (IBT) forneceu uma razão maior que a unidade, indicando que produziu mais gás hidrogênio do que o monóxido de carbono.

Com relação ao Ni-MgAl- (OAT) a razão foi próxima da unidade indicando que a quantidade de H<sub>2</sub> e CO convertidas foram próximas. Uma razão próxima ou igual a 1 é característica dos processos de reforma a seco do metano, onde as reações paralelas ocorrem, o que é indesejável para tal processo. O mesmo não ocorre com catalisador Ni-MgAl- (IAT) que fornece uma razão menor que a unidade, indicando uma maior conversão de CO<sub>2</sub> do que H<sub>2</sub>. Dessa forma, esse catalisador direciona a reação mais para a formação de CO, o que não é bom quando o objetivo é obter mais hidrogênio para usá-lo como fonte de energia renovável.

**Tabela 5** – Razão H<sub>2</sub>/CO para os catalisadores: Ni-MgAl- (IBT), Ni-MgAl- (OAT), Ni-MgAl- (IAT) e Ni-MgAl- (OBT)

Razão H <sub>2</sub> /CO	
Catalisadores	Com 12h de reação
Ni-MgAl- (IBT)	1,11348
Ni-MgAl- (OAT)	1,032695
Ni-MgAl- (IAT)	0,86451
Ni-MgAl- (OBT)	-----

Fonte: Autor (2019)

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados do DRX é possível perceber que o material almejado foi sintetizado. No entanto, não foi um material que apresentou apenas as fases do aluminato de magnésio e óxido níquel. Foi identificado, também, as fases referentes ao aluminato de níquel e óxido de magnésio. Essas quatro fases foram bem definidas quando o método de síntese utilizou um alto teor de combustível. Dessa forma, é possível inferir que o método de combustão fornece um material mais cristalino quando é colocada em alto teor de ureia. Da mesma forma, pode-se inferir que os catalisadores com baixo teor de ureia apresentaram estrutura amorfa, que foi confirmada através do DRX, no qual somente foi identificado o aluminato de magnésio para o catalisador Ni-MgAl (OBT) e para o Ni-MgAl (IBT) as fases  $MgAl_2O_4$  e NiO. Mas, no caso do Ni-MgAl (OBT) é possível que o tamanho de cristalito do NiO seja pequeno ou esteja dentro dos poros do aluminato de magnésio.

O DRX *in situ* mostra que a estrutura do material não muda após a ativação, mas que ocorre a redução do NiO a Ni metálico, ou seja, se tem a fase ativa em todos os catalisadores. Assim, para o catalisador Ni-MgAl (OBT) fica claro que o níquel foi incorporado, mas que por estar numa estrutura amorfa não ficou na superfície para que pudesse ser identificado pelo DRX *ex situ*.

O resultado da área superficial veio a indicar que os materiais com alto teor de ureia possuíam baixa área superficial, característicos de uma estrutura cristalina, ao passo que os materiais com baixo teor de combustível, apresentaram uma alta área superficial, indicando que o material tem estrutura amorfa. Vale salientar que todos os materiais apresentaram uma área superficial menor que 100 nm, o que indica a existência de uma área superficial baixa, mas dentro das comparações entre os catalisadores é possível fazer essa distinção entre alta e baixa área superficial. Já a análise de RTP mostra as fases que reduzem com o aumento da temperatura. Em todos os perfis de redução o óxido de níquel se fez presente ao aparecer em temperatura mais baixas, o que indica uma fraca interação com o suporte, como em temperaturas mais altas e, nesse caso, mostrando uma alta interação com o suporte.

Os resultados da reforma a seco do metano foram bons, principalmente para os catalisadores Ni-MgAl (IBT) e Ni-MgAl (OAT). A principal explicação está no tamanho de partícula do níquel metálico. O IBT apresenta estrutura amorfa e tamanho de cristalito igual a 15,1 nm, ou seja, existe uma alta área superficial que favorece a dispersão dessas partículas e a

alta interação com o suporte, já que é uma estrutura amorfa que é bastante reativa. Já para o OAT que apresenta estrutura cristalina e tamanho de cristalito igual a 10 nm, ou seja, possui uma menor área superficial, para que ocorra a dispersão da fase ativa. No entanto, o bom resultado para esses dois catalisadores está mais relacionado com o tamanho de partícula do níquel metálico. Uma vez que um tamanho médio ocasiona uma boa dispersão, ou seja, fornece sítios ativos mais acessíveis.

Portanto, é possível concluir que tanto o método de síntese como o teor de combustível contribuíram para os resultados obtidos. Dentre os dois métodos fica evidenciado que o método *one-pot* forneceu um material com bons resultados quando foi usado um alto teor de combustível. Já parou método da impregnação, ocorre que o melhor catalisador é obtido quando se usa um baixo teor de ureia. Mesmo assim, o método *one-pot* se mostra mais promissor devido ter uma etapa a menos do que o método da impregnação, o que acaba gerando um custo energético menor.

## REFERÊNCIAS

A. Nikitin, A. Ozersky, V. Savchenko, I. Sedov, V. Shmelev, V. Arutyunov, Matrix conversion of natural gas to syngas: The main parameters of the process and possible applications, *Chemical Engineering Journal*, (2019).

ABDULRASHEED, A.a. et al. Dry reforming of methane to hydrogen-rich syngas over robust fibrous KCC-1 stabilized nickel catalyst with high activity and coke resistance. *International Journal Of Hydrogen Energy*, [s.l.], p.1-13, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.126>.

ALVES, Helton José. “**Tecnologias de Produção de Hidrogênio**”. Palotina: Imagem - Vídeo, 2017. 66 slides, color.

**Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**, ANP, 2018.

ARAMOUNI, Nicolas Abdel Karim et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [s.l.], v. 82, p.2570-2585, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>.

ARAÚJO, L. C. B. de et al. Nickel catalyst supported on magnesium and zinc aluminates (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) spinels for dry reforming of methane. *Cerâmica*, [s.l.], v. 63, n. 365, p.77-81, mar. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633652056>

CESÁRIO, M. R. **Reforma a Vapor Catalítica do Metano**: Otimização da Produção e Seletividade em Hidrogênio por Absorção in situ do CO<sub>2</sub> Produzido. 2013, 209f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

DEDOV, A. G. et al. Catalytic Materials Based on Hydrotalcite-Like Aluminum, Magnesium, Nickel, and Cobalt Hydroxides for Partial Oxidation and Dry Reforming of Methane to Synthesis Gas. *Petroleum Chemistry*, [s.l.], v. 58, n. 5, p.418-426, maio 2018. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0965544118050055>.

EDWARDS, J.h. Potential sources of CO<sub>2</sub> and the options for its large-scale utilisation now and in the future. *Catalysis Today*, [s.l.], v. 23, n. 1, p.59-66, jan. 1995. Elsevier BV.

FAN, Mun-sing; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; BHATIA, Subhash. Catalytic Technology for Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas. *Chemcatchem*, [s.l.], v. 1, n. 2, p.192-208, 5 out. 2009. Wiley.

FARSI, Ali; MANSOURI, Seyed Soheil. Influence of nanocatalyst on oxidative coupling, steam and dry reforming of methane: A short review. **Arabian Journal Of Chemistry**, [s.l.], v. 9, p.28-34, set. 2016. Elsevier BV.

FIGUEREDO, Gilvan P. et al. A comparative study of dry reforming of methane over nickel catalysts supported on perovskite-type LaAlO<sub>3</sub> and commercial  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 43, n. 24, p.11022-11037, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.224>. Dadov et al, 2018

GUCZI, L. et al. Methane dry reforming with CO<sub>2</sub>: A study on surface carbon species. **Applied Catalysis A: General**, [s.l.], v. 375, n. 2, p.236-246, 1 mar. 2010. Elsevier BV.

HADIAN, Narges et al. CO<sub>2</sub> reforming of methane over nickel catalysts supported on nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with high surface area. **Journal Of Natural Gas Chemistry**, [s.l.], v. 21, n. 2, p.200-206, mar. 2012. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1003-9953\(11\)60355-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1003-9953(11)60355-1).

HOU, Tengfei et al. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 44, p.132-148, abr. 2015. Elsevier BV.

HUANG, Minghong et al. Hydrogen generation by hydrolysis of MgH<sub>2</sub> and enhanced kinetics performance of ammonium chloride introducing. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 40, n. 18, p.6145-6150, maio 2015. Elsevier BV.

ICSD - **Inorganic Crystal Structure Database**. Disponível em: <http://bdec.dotlib.com.br/inicio>.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, V. R. P. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. **Combustion and Flame**, 1981. Volume 40, p. 71 – 79.

MARRERO-JEREZ, J. et al. TPR studies on NiO–CGO composites prepared by combustion synthesis. **Ceramics International**, [s.l.], v. 40, n. 2, p.3469-3475, mar. 2014. Elsevier BV.

MEDEIROS, Rodolfo L.b.a. et al. Ni supported on Fe-doped MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for dry reforming of methane: Use of factorial design to optimize H<sub>2</sub> yield. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 41, n. 32, p.14047-14057, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.246>.

NEMATOLLAHI, Behzad et al. Preparation of high surface area Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocatalysts for CO selective methanation. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 43, n. 2, p.772-780, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.045>.

NUERNBERG, Giselle B. et al. MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel particles prepared by metal–chitosan complexation route and used as catalyst support for direct decomposition of methane. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 370, p.22-27, abr. 2013. Elsevier BV.

OLIVEIRA, Ângelo A.s. et al. One-step synthesis of LaNiO<sub>3</sub> with chitosan for dry reforming of methane. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 43, n. 20, p.9696-9704, maio 2018. Elsevier BV.

PAKHARE, Devendra; SPIVEY, James. A review of dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem. Soc. Rev.**, [s.l.], v. 43, n. 22, p.7813-7837, 7 fev. 2014. Royal Society of Chemistry (RSC).

PRUKSAWAN, Sirawit; KITTYANAN, Boonyarach; ZIFF, Robert M.. Partial oxidation of methane on a nickel catalyst: Kinetic Monte-Carlo simulation study. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 147, p.128-136, jun. 2016. Elsevier BV.

USMAN, Muhammad; DAUD, W.m.a. Wan; ABBAS, Hazzim F.. Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 45, p.710-744, maio 2015. Elsevier BV.