

ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL  
SUPPORTADOS NA REFORMA DE METANO COM DIÓXIDO  
DE CARBONO VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO  
E GÁS DE SÍNTESE

Karine Zanoteli

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ**

**MAIO 2012**

ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL  
SUPPORTADOS NA REFORMA DE METANO COM DIÓXIDO  
DE CARBONO VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO  
E GÁS DE SÍNTESE

Karine Zanoteli

Tese apresentada ao Centro de  
Ciência e Tecnologia, da Universidade  
Estadual do Norte Fluminense, como parte  
das exigências para obtenção do título de  
Doutor em (Dsc) em Ciências Naturais.

Orientador: Paulo Roberto Nagipe da Silva

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

MAIO 2012

## **DEDICATÓRIA**

**MINHA LUZ É DEUS, E ELE MANTEVE ANJOS NO DECORRER DESSES ANOS DE DEDICAÇÃO A MINHA TESE. O QUE NÃO ESTAVA BOM ELE FOI TIRANDO, ME DANDO FORÇAS PARA SUPERAR E PRESENTES PARA QUE EU PROSEGUISSSE E NÃO DESISTISSE.**

**MINHA FAMÍLIA, PAI (NELSON), MÃE (MARIA ELITA), IRMÃOS (NELSINHO E BETO), MEU NAMORADO (IGOR), AMIGOS (SARITA, ELAINE, JOCARLA, RAQUEL, GISELE, VINICIUS, ALESSANDRA, ENTRE OUTROS MAIS) TODOS QUE TANTO ME APOIARAM E SE PREOCUPARAM COM MEU BEM. ISSO É PRESENTE DE DEUS, TER PERTO E PODER APROVEITAR O QUE DEUS NOS DÁ.**

**DEUS OS ABENÇOE E OBRIGADA ENORMEMENTE POR TUDO.**

## AGRADECIMENTOS

Professor e orientador Paulo Roberto Nagipe da Silva. Me apoiou e me ensinou muito, como aluna e pessoa, obrigada pela sua dedicação e carinho.

Professor Alexandre, por ter me apoiado nesses anos e sempre pronto a me ajudar.

Professor Jair Freitas, pela ajuda nos resultados das amostras, que foram realizadas no LCM/UFES, e também ao seu aluno Gustavo, que me ajudou muito também.

Ao técnico Robson da UENF/LCQUI que é uma pessoa formidável, gratuito e bondoso.

Ao pessoal técnico do Laboratório de Materiais (LAMAV)/UENF, Luciana e Camila, pela análise das amostras de MEV e DRX.

A Vanuza do LECIV/UENF, pelas análises de FRX.

Professora Fátima da UFES, que me recebeu em seu laboratório, para algumas análises e pelo apoio nas horas difíceis.

Professor Eustáquio, UFES/LABPETRO, que me acolheu num momento difícil.

A minha colega de trabalho e amiga também, Kariza, pela enorme força e amizade.

A minha colega de trabalho, Manu, dócil, companheira e bondosa.

A minha tia Carmem Zanotelli e família por fornecer a casca de arroz.

Todos muito importantes, não só em questão de trabalho, mas de parceria também. Um forte abraço, sempre.

## RESUMO

A sílica obtida das cinzas de casca de arroz, assim como outros suportes tais como;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , MCM-41 e  $\text{La}_2\text{O}_3$  foram utilizados como suporte para a impregnação de sal de níquel, gerando precursores catalíticos de níquel.

As cinzas de casca de arroz (CCA) foram obtidas por lixiviação ácida com ácido clorídrico, e impregnados pelo processo de via úmida, com solução em excesso de  $\text{NiNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , afim de obter os catalisadores de NiCCA com teores de Ni variando entre 0,9 a 19 % de metal em peso. Para os outros suportes foi realizado o mesmo processo de impregnação.

Após pré-tratamento de ativação, os catalisadores foram caracterizados por vários métodos físico químicos; tais como: medida de superfície, volume de poros, análise termogravimétrica, análise química por fluorescência de raios - X, difração de raios - X, microscopia eletrônica de varredura, termo redução a temperatura programada. A fase metálica foi caracterizada através de medidas de adsorção química de hidrogênio. Para quantificar a capacidade desidrogenante do níquel suportado e, avaliar a atividade metálica dos catalisadores, empregou-se a reação de desidrogenação do cicloexano a  $300^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica.

Os catalisadores preparados e devidamente caracterizados foram empregados na reação de reforma seca de metano, visando a obtenção de hidrogênio e gás de síntese.

Antes da reação de reforma, os catalisadores foram reduzidos a  $500^\circ\text{C}$ , sob atmosfera redutora de hidrogênio. Após redução os catalisadores foram colocados em contato com a mistura: 10% de  $\text{CH}_4$  (metano) e 10% de  $\text{CO}_2$ . Para o desenvolvimento da reação de reforma de metano com  $\text{CO}_2$ , empregaram-se as temperaturas reacionais de

500°, 600° e 700° C. Os produtos gasosos reacionais foram recolhidos em saco especial e analisados em equipamento dotado de detector de infravermelho. O tempo da reação foi de seis horas.

Após análise dos resultados, pode-se constatar que à temperatura racional de 500°C, a seletividade em relação ao hidrogênio para todos os catalisadores é menor que 50%. Entretanto, a 700°C, no caso do catalisador de níquel suportado em cinza de casca de arroz, chega-se a uma seletividade para o hidrogênio de 97% para o catalisador com teor de níquel de 10,5% , e de 100% quando se trata do catalisador com de níquel sobre MCM-41. Ainda nesta temperatura, a seletividade em hidrogênio para o catalisador de níquel sobre CCA, com o mais alto teor de níquel é fortemente inibida provavelmente pelo efeito de desativação causada por coque. Pode-se ainda observar a presença de um máximo na razão das seletividades  $H_2/CO$ , para todas as amostras catalíticas e nas várias temperaturas.

Cumprindo ainda ressaltar que as conversões para os catalisadores de níquel suportados em CCA, assumem valores máximos de 82% para o  $CO_2$ , e de 94% para o metano, ambos para o catalisador com teor de níquel de 10,5%. Para os outros catalisadores, as maiores conversões foram verificadas para o catalisador de níquel sobre alumina.

## ABSTRACT

Silica obtained from rice husk ash, as well as other support such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  and MCM-41 were used as support for the impregnation of nickel salt, resulting in nickel catalyst precursors.

The rice husk ash (RHA) was obtained by leaching rice husk ash with hydrochloric acid, and impregnated by wet process with excess solution  $\text{NiNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in order to obtain NiCCA catalysts with Ni contents varying between 0,9 – 19% of metal mass. The same impregnation process was carried out for the other supports.

After pre-treatment of activation, the catalysts were characterized by various physic-chemical methods, such as specific area and pore volume, thermogravimetric analysis, chemical analysis by x-ray fluorescence, x-ray diffraction, scanning electron microscopy, temperature programmed reduction. The metallic phase was characterized by measurements of chemisorption of hydrogen. To quantify the ability of nickel supported dehydrogenation and evaluate the activity of metal catalysts, employed the reaction of dehydrogenation of cyclohexane to  $300^\circ\text{C}$  and atmospheric pressure. The catalysts prepared and properly characterized were employed in the reaction of dry reforming of methane in order to obtain hydrogen and syngas.

Before the reform reaction, the catalysts were reduced at  $500^\circ\text{C}$ , under a reducing atmosphere of hydrogen. After reduction the catalysts were placed in contact with the mixture: 10% of  $\text{CH}_4$  (methane) and 10% of  $\text{CO}_2$ . In order to develop the reforming reaction of methane with  $\text{CO}_2$ , reaction temperatures of  $500^\circ$ ,  $600^\circ$  and  $700^\circ\text{C}$  were used. The reaction gaseous products were collected in special bag and analyzed by equipment of infrared detector. The reaction time was six hours.

After analyzing the results, it can be seen that the reaction temperature of 500°C, the selectivity for hydrogen with respect to all the catalysts is less than 50%. However, the 700°C in the case of nickel catalyst supported on rice husk ash, arrives at a selectivity for hydrogen of 97% for the catalyst with nickel content of 10,5%, and 100% if the catalyst with nickel on MCM-41. Even at this temperature, the selectivity to hydrogen for the nickel catalyst on CCA, with the highest nickel content is strongly inhibited probably due to deactivation caused by coke. Can also observe the presence of a maximum selectivities in the ratio of H<sub>2</sub>/CO for all samples and the various catalytic temperatures.

It should also be noted that the conversions for the nickel catalysts supported on CCA, assume maximum values of 82% CO<sub>2</sub> and 94% for methane, both for the catalyst with nickel content of 10,5%. For other catalysts, the conversions were observed more for the nickel catalyst on alumina.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fontes Principais de produção de hidrogênio no mundo .....	9
Figura 2: Processos de produção de hidrogênio .....	10
Figura 3: Esquema de uma célula a combustível .....	17
Figura 4: Reforma do metano seca com aplicação no processo de Fischer – Tropsch .....	28
Figura 5: Arranjo hexagonal de poros do MCM-41 (Gusev et al., 1996). .....	33
Figura 6 - Mecanismo de formação da MCM-41 pelo método LTC (Ciesla & Schuch, 1999). .....	33
Figura 7 - Célula unitária tipo espinélio da $\gamma$ – alumina (Ionescu et al., 2002). .....	35
8 – Percentual de coque formado x tempo de processo (Afonso, 1990). .....	38
Figura 9: Processo de preparação das CCA: a) casca de arroz lavada em água destilada e seca a 100 <sup>0</sup> C; b) casca de arroz lixiviada e seca a 100 <sup>0</sup> C; c) cinzas de casca de arroz calcinada a 700 <sup>0</sup> C .....	43
Figura 10: Diagrama organizacional da preparação dos catalisadores de CCA.....	44
Figura 11: Diagrama organizacional da preparação do MCM-41 .....	45
Figura 12: Diagrama organizacional da preparação dos catalisadores, caracterizações e emprego na avaliação catalítica .....	47
Figura 13 – Método experimental aplicado à equação de B.E.T.....	52
Figura 14 - Esquema da planta para análise de TPR. A = cilindro da mistura H <sub>2</sub> / N <sub>2</sub> ; B = cilindro de gás nitrogênio; C = computador; D = cromatógrafo; E = forno; F = regulador de temperatura e taxa do aquecimento do forno; G = sistema de válvulas dos gases.....	57
Figura 15 - Esquema da planta de reação da desidrogenação do ciclohexano. A = cilindro de gás N <sub>2</sub> ; B = cilindro de gás H <sub>2</sub> ; C = cilindro de gás Ar Sintético; D = regulador de temperatura e taxa de do aquecimento do forno; E = saturador contendo cicloexano; F = forno; G = banho termostático; H = computador; I = cromatógrafo; J = sistema de válvulas dos gases. ....	59
Figura 16: Ilustração do sistema de reação teste de desidrogenação do cicloexano .....	59
Figura 17 Sistema de análise infravermelho para CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> e CO.....	61
Figura 18 – Esquema da planta de reação de reforma seca do metano. A = cilindro de gás N <sub>2</sub> ; B = cilindro de gás H <sub>2</sub> ; C = cilindro de ar sintético; D = cilindro de mistura de gás da reação; E = forno; F = regulador de temperatura e taxa de aquecimento do forno;	

G = computador; H = saco coletor de gases; I = cromatógrafo; J = sistema de válvulas dos gases. ....	61
Figura 19: Isotermas de adsorção e dessorção para CCA PURO .....	68
Figura 20: Isotermas de adsorção e dessorção para o catalisador NiCCA1 .....	68
Figura 21: Isoterma de adsorção dessorção para o catalisador NiCCA2.....	69
Figura 22: Isoterma de adsorção dessorção para o catalisador NiCCA3.....	69
Figura 23: Isoterma de adsorção dessorção para o catalisador NiCCA4.....	70
Figura 24: Isoterma de adsorção dessorção para o catalisador NiCCA5.....	70
Figura 25: Curvas de distribuição de poros para os catalisadores de CCA com teores de níquel de zero a 19%.....	71
Figura 26: Isotermas de adsorção dessorção para o NiSiO <sub>2</sub> .....	72
Figura 27: Isotermas de adsorção dessorção para o NiMCM-41 .....	73
Figura 28: Isotermas de adsorção dessorção para o NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	73
Figura 29: Isotermas de adsorção dessorção para o NiLa <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
Figura 30: Curvas de distribuição de poros para NiSiO <sub>2</sub> .....	75
Figura 31: Curvas de distribuição de poros para NiMCM-41 .....	75
Figura 32: Curvas de distribuição de poros para NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
Figura 33: Curvas de distribuição de poros para NiLa <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
Figura 34: Difrátogramas de raios-x para os catalisadores de níquel sobre CCA.....	77
Figura 35: Difrátograma de raios-X para o catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> após redução.....	79
Figura 36: Difrátograma de raios-x para o catalisador NiMCM-41 .....	80
Figura 37: Difrátograma de raios-x para o catalisador NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	81
Figura 38 - Difrátograma de raios – X para o catalisador Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após redução.....	82
Figura 39: Análise Termogravimétrica dos catalisadores de CCA, teores de 0 a 19%; NiMCM-41 e NiSiO <sub>2</sub> .....	83
Figura 40: Derivada da Análise Termogravimétrica dos catalisadores de CCA, teores de 0 a 19%; NiMCM-41 e NiSiO <sub>2</sub> .....	83
Figura 41 - Mapeamento de níquel para o catalisador NiCCA1 por EDS .....	84
Figura 42 - Microscopia obtida por MEV para o catalisador NiCCA1 .....	84
Figura 43 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador NiCCA2 .....	85
Figura 44 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador NiCCA3 .....	85
Figura 45 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador NiCCA4 .....	86
Figura 46 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador NiCCA5 .....	86
Figura 47 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> .....	87

Figura 48 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador Ni/MCM-41 .....	87
Figura 49 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	88
Figura 50 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	88
Figura 51 - Perfis de TPR em (K), dos catalisadores de NiCCA1; NiCCA2; NiCCA3; NiCCA4 e NiCCA5 (calcinaados a 700 <sup>0</sup> C, 3 horas).....	89
Figura 52 - Valores de dispersão metálica em função do teor de níquel.....	91
Figura 53 - Evolução do catalisador NiCCA1 na Reforma seca a 700 <sup>0</sup> C .....	96
Figura 54 - Evolução do catalisador NiCCA4 na Reforma Seca a 700 <sup>0</sup> C.....	97
Figura 55 - Evolução de catalisadores de outros suportes a base de níquel na reforma seca a 700 <sup>0</sup> C caso do CH <sub>4</sub> .....	99
Figura 56 - Seletividade de H <sub>2</sub> para os catalisadores de NiCCA na reforma seca nas temperaturas de 500 <sup>0</sup> C, 600 <sup>0</sup> C e 700 <sup>0</sup> C.....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Processos de Reforma de Metano .....	12
Tabela 2: Ponto de fusão de alguns suportes (Stiles, 1987). .....	32
Tabela 3: Temperaturas de calcinação de catalisadores .....	46
Tabela 4 – Teores de níquel nos catalisadores .....	65
Tabela 5 – Estudo da área específica dos suportes.....	66
Tabela 6 – Área Específica, temperatura de calcinação teores de níquel, área específica e volume de poros para os catalisadores (e suporte de CCA) preparados.....	66
Tabela 7: Tamanho do cristalito, por DRX, para os catalisadores de NiCCA de acordo com ângulo $2\theta$ .....	76
Tabela 8: Tamanho médio dos cristalitos para os ângulos ( $2\theta$ ) dos catalisadores: SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MCM-41 e La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
Tabela 9 – Resultados de quimissorção: Teor de níquel; Dispersão Metálica (D); Área Metálica e quantidade de H <sub>2</sub> para catalisadores de NiCCA.....	90
Tabela 10 – Resultados de quimissorção: Teor de níquel; Dispersão Metálica (D); Área Metálica e quantidade de H <sub>2</sub> para catalisadores de Ni com suportes variados .....	92
Tabela 11 – Estudo da atividade dos catalisadores de suporte CCA na reação de desidrogenação do cicloexano, comparado com valores de turnover number (N); dispersão metálica e teores metálicos dos mesmos .....	93
Tabela 12 – Estudo da atividade dos catalisadores de suportes variados na reação de desidrogenação do ciclohexano, comparado com valores de turnover number (N); dispersão metálica e teores metálicos dos mesmos .....	93
Tabela 13 - Resultados da reação de reforma seca de metano a 500 <sup>o</sup> C para os catalisadores NiCCA .....	95
Tabela 14 - Resultados da reação de reforma seca de metano a 600 <sup>o</sup> C para os catalisadores NiCCA .....	95
Tabela 15 - Resultados da reação de reforma seca de metano a 700 <sup>o</sup> C para os catalisadores NiCCA .....	95
Tabela 16 - Resultados da reforma seca a 500 <sup>o</sup> C com catalisadores diversos.....	98
Tabela 17 - Resultados da reforma seca a 600 <sup>o</sup> C com catalisadores diversos.....	98
Tabela 18 - Resultados da reforma seca a 700 <sup>o</sup> C com catalisadores diversos.....	98
Tabela 19 – Comparação das seletividades do hidrogênio em função do teor de níquel, em relação às tabelas 13, 14 e 15, para as temperaturas: 500 <sup>o</sup> C, 600 <sup>o</sup> C e 700 <sup>o</sup> C .....	100

**SIGLAS**

ATG: Análise Termogravimétrica

BET: Área específica método Brunauer- Emmett- Teller

CCA: Cinzas de Casca de Arroz

C<sub>CH<sub>4</sub></sub>: Conversão de CH<sub>4</sub>

C<sub>CO<sub>2</sub></sub>: Conversão de CO<sub>2</sub>

DRX: Difração dos raios-X

DSC: Calorimetria Diferencial de Varredura

FRX: Fluorescência de raios-X

FT: Fischer-Tropsch

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

S<sub>CO</sub>: Seletividade para CO

S<sub>H<sub>2</sub></sub>: Seletividade para H<sub>2</sub>

WGS: Water Gas Shift

## ÍNDICE GERAL

<b>RESUMO.....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vi</b>
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>1</b>
I.1 - INTRODUÇÃO.....	2
I.2 – JUSTIFICATIVAS .....	5
I.3 – OBJETIVOS.....	7
I.3.1 - Objetivo Geral.....	7
I.3.2 - Objetivos Específicos.....	7
<b>CAPÍTULO II .....</b>	<b>8</b>
<b>II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>9</b>
II.1 - PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	9
II.1.1 - A partir de Combustíveis fósseis .....	11
II.1.1.1 - A Reforma a Vapor do Gás Natural .....	12
II.1.1.2 - Reforma com dióxido de carbono .....	13
II.1.1.3 - Reforma Oxidativa .....	13
II.1.1.4 - Reforma Autotérmica .....	14
II.1.1.5 - A gaseificação do carvão.....	14
II.2 - OUTRAS FORMAS DE OBTENÇÃO DO HIDROGÊNIO.....	14
II.2.1 - Eletrólise .....	14
II.2.2 – Biomassa .....	14
II. 2.3 - A partir de Algas e bactérias.....	15
II.3 - APLICAÇÕES POTENCIAIS PARA O HIDROGÊNIO .....	15
II.3.1 - Células a combustível.....	16
II.4 - O ARMAZENAMENTO DO HIDROGÊNIO.....	18
II.5 - ENERGIA E MEIO AMBIENTE .....	19

II.6 – BIOMASSA .....	20
II.6.1- Casca de Arroz como fonte de biomassa.....	22
II.6.1.1 - Usos diversos para os resíduos da casca.....	22
II.6.1.2 - Alguns métodos para obtenção das cinzas de casca de arroz, para fins de reações catalíticas .....	23
II.7 – REFORMA SECA DO METANO .....	24
II.7.1 - Histórico da reação de reforma do metano com CO <sub>2</sub> .....	24
II.7.2 – Reatividade .....	25
II.7.3 - Processos de conversão do gás natural via Síntese de Fischer-Tropsch....	27
II.7.3.1 - Conversão do gás de síntese .....	27
II.7.3.2 – Hidroprocessamento .....	28
II.8 - CATALISADORES DE REFORMA DE METANO COM CO <sub>2</sub> .....	28
II.9 - SUPORTES CATALITICOS .....	31
II.9.1 - TIPOS DE SUPORTE .....	32
II.9.1.1 - MCM-41 .....	32
II.9.1.2– Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	34
II.9.1.3 - Óxido de lantânio.....	35
II.10 - AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR.....	36
II.10.1 – Desativação.....	36
II.10.2 - Causas e mecanismos de desativação de catalisadores.....	36
II.10.2.1. Envenenamento.....	36
II.10.2.2 Deposição de coque .....	37
II.10.2.3 - Sinterização do suporte/fase ativa .....	39
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>40</b>
<b>III – ASPECTOS DA METODOLOGIA .....</b>	<b>41</b>
<b>PARTE I - SÍNTESE DOS CATALISADORES .....</b>	<b>42</b>

III.1 - Materiais e reagentes.....	42
III.1.1 - Lista de reagentes.....	42
III.1.2 - O Suporte.....	42
III.1.2.1 - Síntese da Cinza de Casca de Arroz (CCA).....	43
III.1.3- Síntese do MCM-41 .....	44
III.1.4 - A Fase Ativa.....	45
III.1.5 - Impregnação dos catalisadores de CCA.....	45
III.1.6 - Impregnação dos outros suportes .....	46
<b>PARTE II - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....</b>	<b>48</b>
III.2 - Análises Termogravimétricas e Derivada Termogravimétrica (ATG/DTG) ....	48
III.3 - Difração dos raios - X (DRX) .....	49
III.4 - Medida de superfície específica - Método B.E.T.....	51
III.5 - Medida da superfície ativa por Quimissorção.....	53
III.6 - Fluorescência de raios - X (FRX) .....	54
III.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
III.8 - Redução a Temperatura Programada (TPR) .....	56
<b>PARTE III - AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES.....</b>	<b>57</b>
III.9 - DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO .....	58
III.10 - REFORMA SECA DO METANO .....	60
III.10.1 - Redução das amostras .....	60
III.10.2 - Teste catalítico.....	60
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>62</b>
<b>IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>PARTE I - SÍNTESE DOS CATALISADORES .....</b>	<b>63</b>
IV.1 – ESCOLHA DOS SUPORTES.....	63
IV.2 – ESCOLHA DO PRECURSOR .....	64

<b>PARTE II - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b> .....	<b>65</b>
IV.3 - ANÁLISE QUÍMICA DOS CATALISADORES .....	65
IV.4 - ANÁLISE TEXTURAL .....	65
IV.4.1 - Isotermas de adsorção e distribuição de volume de poros .....	67
IV.4.1.1 - CCA e NiCCA .....	67
IV.4.1.2 - Catalisadores de níquel em outros suportes .....	71
IV.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS- X (DRX).....	76
IV.6 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (ATG/DSC).....	82
IV.7 - ANÁLISES DOS CATALISADORES COM MEV COM ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (MEV/EDS) .....	84
IV.8 - REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA .....	89
IV.9 - RESULTADOS DE QUIMISSORÇÃO .....	90
IV.10 - REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO .....	92
IV.11 - REAÇÃO DE REFORMA SECA .....	94
<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>101</b>
<b>V – CONCLUSÕES</b> .....	<b>102</b>
<b>V.1 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>104</b>
<b>V.2 -PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>118</b>
<b>VII – ANEXOS</b> .....	<b>119</b>
VII.1 – Cálculo de Turnover Number por tempo - $N$ ( $h^{-1}$ ) .....	119
VII.1.2- Equação para Turnover number.....	119
VII.1.3 - Cálculos para conversão de $CH_4$ e seletividades para $CO$ e $CO_2$ na reação de Reforma seca .....	120

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

## I.1 - INTRODUÇÃO

Atualmente, pode-se observar um crescimento no número de especialistas que relacionam o aumento da emissão de gases de efeito estufa, como por exemplo, o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e o metano (CH<sub>4</sub>), ao aumento da temperatura média anual do planeta, fenômeno conhecido como aquecimento global. Este fator, associado à redução das reservas de fontes fósseis de energia, ao aumento do preço do petróleo e da demanda energética mundial, principalmente nos países em desenvolvimento como o Brasil, Índia e China, têm incentivado a utilização de fontes renováveis de energia. O elevado potencial das fontes renováveis no mundo evidencia a oportunidade em se utilizar aquelas com menores impactos ambientais, em particular no Brasil, onde os potenciais hidráulico, solar e eólico são elevados e o etanol da cana-de-açúcar é produzido a preços competitivos.

O gás natural conquista uma participação cada vez maior na matriz energética brasileira. Em todo o mundo, as atenções têm se voltado para tal combustível, não somente pelo seu potencial de prover estabilidade ao sistema elétrico e mitigar o risco hidrológico através da operação das usinas térmicas para geração de eletricidade, mas também pelos inquestionáveis benefícios ambientais que o gás natural apresenta frente a outras opções fósseis.

Neste mesmo sentido, a aplicação das tecnologias do hidrogênio é considerada por muitos especialistas como uma alternativa à utilização dos atuais combustíveis fósseis nos transportes, já que se trata de uma opção que apresenta baixíssimos impactos ambientais locais. Entretanto, o hidrogênio não é encontrado na natureza na forma livre, devendo ser produzido por algum processo, uma vez que ele se encontra normalmente ligado a algum outro elemento ou composto químico.

A utilização do hidrogênio como um vetor energético produzido a partir de biomassas e biocombustíveis (como o etanol) ou utilizando a energia elétrica produzida a partir de fontes renováveis (hidroelétrica, eólica e solar fotovoltaica), transformando eletricidade em energia transportável e armazenável, vem sendo avaliada como uma das formas mais eficientes e ambientalmente interessantes, principalmente quando associada à utilização de células a combustível para conversão do hidrogênio em energia elétrica.

Quanto aos combustíveis fósseis, o gás natural responde por 48% da produção mundial de H<sub>2</sub>, o petróleo por 30% e o carvão por 18% aproximadamente, diante da produção de 480 bilhões m<sup>3</sup>/ano de hidrogênio (Armor,1999). É importante lembrar

que, quando se utilizam combustíveis fósseis para produção de hidrogênio, o CO<sub>2</sub> é um importante subproduto e quanto maior o hidrocarboneto, maior é a produção relativa de CO<sub>2</sub>, que é o principal causador do efeito estufa. Portanto, entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado à produção de H<sub>2</sub> devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e também porque as reservas mundiais comprovadas de gás natural já excedem as de petróleo e, com crescimento contínuo, esta tendência deve ser mantida no século XXI (Lunsford, 2000).

A utilização do gás natural para geração de hidrogênio constitui o primeiro passo para a chamada “Economia do Hidrogênio” devido à ampla infra-estrutura de armazenamento e distribuição já existente, além da tecnologia de conversão econômica e tecnicamente viável. No Brasil, o gás natural tem tido uma participação discreta na matriz energética. Em 1998, sua produção foi de 32 milhões de m<sup>3</sup>/dia, representando menos de 3% do consumo total de energia primária. Desse total, cerca de 40% era reinjetado nos poços das reservas associadas para aumentar a extração de petróleo e outra grande parte queimada na boca do poço por falta de mercado (Turdera, 1997). Mas este cenário está mudando e o aquecimento do mercado de gás natural é visível, principalmente após a inauguração do gasoduto Brasil- Bolívia em dezembro de 1998.

O metano é o principal componente da maioria das reservas mundiais de gás natural. Quase todas as opções de transformação química do metano envolvem sua conversão inicial a gás de síntese. O gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produzidos pela reação catalisada entre um hidrocarboneto e água. O gás de síntese pode ser produzido a partir de qualquer fonte de carbono, variando-se de gás natural, produtos de óleo a carvão e biomassa.

A conversão de gás natural em gás de síntese gera hidrogênio que, além de ser matéria-prima fundamental nas unidades de hidrotreatamento e hidrocrackeamento das refinarias e das indústrias petroquímicas (Dry, 1984) é um combustível ideal para a tecnologia de células a combustível, que promete ser uma alternativa estratégica para a conversão de energia, devido à alta eficiência energética e baixa poluição.

Outro fator relevante é a conversão do gás natural em combustíveis líquidos, na faixa da gasolina e diesel, sendo chamada tecnologia GTL (gas-to-liquid), onde se utiliza o gás de síntese como matéria-prima na síntese de Fischer-Tropsch (FT), para a produção de líquidos.

Hoje o gás natural é fonte preferencial para H<sub>2</sub> e gás de síntese. Existem várias rotas catalíticas para a produção de gás de síntese a partir do gás natural, incluindo: (a)

Reforma do metano com vapor, a qual usa uma reação catalítica endotérmica entre gás natural e vapor d'água (expressa mais de 50% da produção de  $H_2$  hoje); (b) Reforma autotérmica que é uma combinação da oxidação parcial e da reforma a vapor do metano que produz uma razão  $H_2/CO$  entre 2 e 1 no gás de síntese resultante (razão preferencial para aplicações GTL, para síntese de Fischer-Tropsch); (c) Oxidação parcial catalítica, reação entre o gás natural e  $O_2$  sobre um catalisador que permite a combustão parcial a  $H_2$  e  $CO$ ; (d) Reforma com  $CO_2$  (reforma seca), reação atrativa para a geração de gás de síntese, contudo, os problemas são substanciais incluindo a necessidade de se purificar freqüentemente o  $CO_2$  impuro (Armor, 2005). Este trabalho focalizará, principalmente, o desempenho dos catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reação de reforma seca do metano.

## I.2 - JUSTIFICATIVAS

Do ponto de vista ambiental, o processo de reforma seca do gás natural torna-se relevante, uma vez que o CO<sub>2</sub> é um dos responsáveis pelo efeito estufa. No Brasil, o dióxido de carbono é proveniente de várias fontes, destacando-se as destilarias de álcool, termelétricas, e unidades de regeneração do craqueamento catalítico (FCC), suscitando assim, o interesse em sua utilização para a reforma do gás natural com vistas à produção de gás de síntese.

No entanto, o principal problema na geração de gás de síntese e hidrogênio é relativo ao catalisador. Entre outros requerimentos o catalisador deve ser eficiente, deve possuir estabilidade razoável durante um longo período de tempo, ser resistente a depósitos de carbono e a temperatura (Schmal, 2005). A escolha adequada do catalisador terá conseqüências diretas nos custos do processo de produção de gás de síntese. Desta forma, a utilização de sistemas catalíticos mais eficientes e/ou a otimização do desempenho dos mesmos em processos tradicionais passam a ser de fundamental importância, que é a base deste estudo. Portanto, o desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio via reforma com CO<sub>2</sub>. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, além, de um baixo grau de desativação. Desta forma, faz-se também importante, a questão do aproveitamento da biomassa, o que pode resultar em catalisadores eficientes e de baixo custo.

A atual crise no abastecimento de energia traz novamente à discussão a necessidade da introdução de novas fontes de energia primária na Matriz Energética Nacional. Neste contexto, a utilização de fontes dispersas de energia, em particular a biomassa, aparecem como uma oportunidade de singular importância, por colaborar na oferta de energia do sistema interligado do País. Trata-se de geração descentralizada e próxima aos pontos de carga, com equipamentos e combustível nacional (resíduos de processo). Existem várias formas de conversão da biomassa em energia, sendo que as mais utilizadas são a combustão direta, a gaseificação e a pirólise.

A questão ambiental, com a necessidade de minimização das emissões globais de CO<sub>2</sub>, é um ponto favorável ao uso da biomassa, pois quando esta é queimada, CO<sub>2</sub> é liberado na atmosfera; entretanto, esse gás que havia sido absorvido pelas plantas durante a fotossíntese, mantendo constante a sua quantidade na atmosfera.

Vantagens como estas, fazem com que a biomassa seja uma opção estratégica para o País, só dependendo de políticas adequadas para sua viabilização. Vale ressaltar

que os distintos cenários apresentados nas macrorregiões do país influenciam diretamente nos parâmetros de utilização da biomassa como fonte de energia.

De maneira geral, a biomassa assim empregada enquadra-se perfeitamente no conceito do desenvolvimento sustentável, pois permite a criação de empregos na região, dinamiza as atividades econômicas, reduz os custos relativos à distribuição e transmissão da energia gerada e, quando utilizada de forma sustentável, não agride o meio ambiente.

Além de ser um dos alimentos mais consumidos no mundo, o arroz é uma fonte excepcional de biomassa: sua casca, que hoje é praticamente descartada, representa 25% do peso de todo o material colhido. A produção de casca de arroz no mundo chega a 80 milhões de toneladas por ano. Isto representa, por exemplo, na Índia, a produção de 22 milhões de toneladas anuais, gerando  $200 \times 10^9$  MJ de energia (Natarajan et al., 1998).

O resíduo resultante do processo de geração de energia da casca de arroz, ou seja, a cinza da casca de arroz (CCA) pode ter diversas aplicações, pois sua constituição

final consiste na sílica amorfa, material muito utilizado como suporte para catalisadores, dentre outras aplicações, dependendo das características obtidas. A sílica proveniente das cinzas de casca de arroz apresenta uma elevada área específica, ponto de fusão elevado e alta porosidade. A CCA amorfa comumente é extraída por lixiviação ácida, pirólise e processo de remoção de carbono (Tsay, 2000).

Assim, esta dissertação será dividida em duas partes: na primeira, abordaremos os catalisadores de óxido de níquel suportados em cinza de casca de arroz (CCA) e, na segunda parte, os catalisadores de óxido de níquel suportados em alguns suportes tradicionais, como alumina e sílica industrial, entre outros menos tradicionais, como:  $\text{La}_2\text{O}_3$ , MCM-41. Os catalisadores serão preparados a partir da impregnação dos respectivos suportes com nitrato de níquel hexa hidratado.

A ênfase geral do trabalho consiste na obtenção de hidrogênio a partir do processo de reforma a seco do metano, este último constituindo-se no principal composto do gás natural. Do ponto de vista ambiental, o processo de reforma seca de metano torna-se relevante, uma vez que o  $\text{CO}_2$  é um dos responsáveis pelo efeito estufa.

## **I.3 - OBJETIVOS**

### **I.3.1 - Objetivo Geral**

A tese tem como objetivo geral desenvolver catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz, valorizando este tipo de rejeito proveniente da cultura do arroz, abundante em território nacional. Esses materiais serão empregados na reação de reforma seca do metano visando a produção de hidrogênio e gás de síntese. O estudo se completa pela comparação desses catalisadores com outros catalisadores de níquel suportados em outros tipos de suporte, tais como: sílica, alumina, MCM-41 e  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

### **I.3.2 - Objetivos Específicos**

Visando atingir o objetivo geral, podem-se destacar os seguintes objetivos específicos:

- 1) Caracterizar os catalisadores através das técnicas: Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD), Termogravimetria (TG) e adsorção de nitrogênio.
- 2) Incorporar o níquel nos vários tipos de suportes, através do método de impregnação.
- 3) Caracterizar os catalisadores de níquel suportados através das técnicas: Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD), Termogravimetria (TG) e Redução a Temperatura Programada (RTP).
- 4) Verificar o efeito da variação do suporte na atividade catalítica de reforma seca do metano.
- 5) Testar os catalisadores na desidrogenação do cicloexano para avaliar a atividade dos catalisadores.

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1 - PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio é um dos elementos mais abundantes do planeta. Mas, contrariamente aos hidrocarbonetos, não existe jazidas que permitam sua extração direta. Na realidade, este elemento se encontra na natureza quase que sistematicamente; assim, como oxigênio no caso da água e ao carbono no caso do gás natural. Para sua produção é necessário a presença de uma fonte, como gás natural, biomassa, etc., além de uma fonte de energia. As fontes de hidrogênio e de energia podem se confundir, como no caso da produção a partir do gás natural, ou serem completamente distintas, como no caso da produção de hidrogênio pela eletrólise da água. Atualmente o hidrogênio é produzido em 96% a partir da fonte fóssil (Figura 1), e o gás natural se constitui na principal matéria prima utilizada (Hydrogen, 1995).

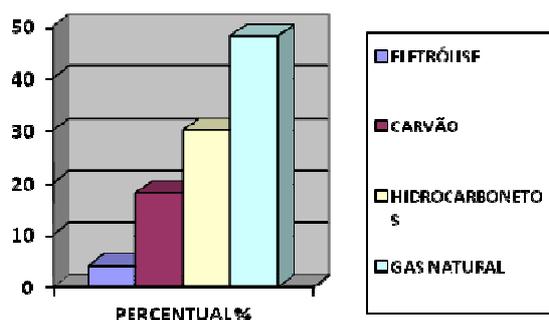


Figura 1: Fontes Principais de produção de hidrogênio no mundo.

A escolha dos métodos de produção de hidrogênio muda segundo a disponibilidade da matéria prima de base ou da fonte, da quantidade exigida e da pureza desejada. Os pesquisadores das indústrias desenvolvem um processo para produção de hidrogênio de maneira econômica e ecologicamente satisfatória. A produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, em particular da biomassa, estimula a curiosidade dos pesquisadores. Isto é devido ao fato que esses processos são duráveis, com baixas emissões de gases causadores do efeito estufa e baixo consumo de energia. (Santos, 2003). A Figura 2 ilustra as vias mais comuns de produção de hidrogênio.

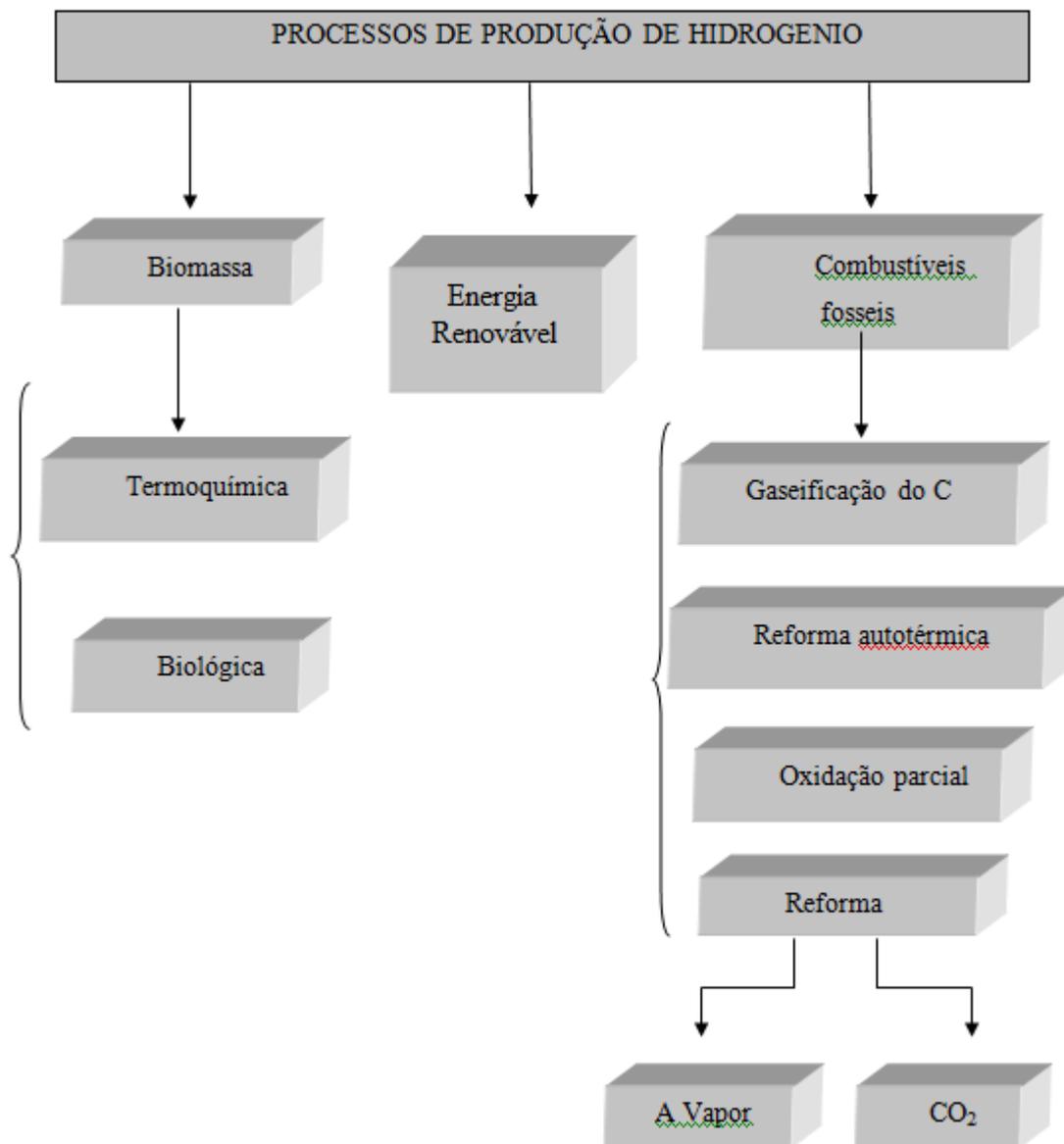


Figura 2: Processos de produção de hidrogênio.

Para produzir hidrogênio, várias possibilidades estão sendo examinadas. Algumas dessas possibilidades já alcançaram a maturidade tecnológica, enquanto outras se encontram ainda em estado de desenvolvimento (Conte et al., 2001):

- A partir de combustíveis fósseis por reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma seca com CO<sub>2</sub>. O combustível preferencial é o gás natural, mas a utilização de outros hidrocarbonetos também é possível.
- A partir da Energia Nuclear - Notadamente reatores de quarta geração deverão estar prontos em 2030 – 2040.

- A partir da eletrólise da água. Para isto a eletricidade utilizada poderá vir das energias renováveis.
- A partir da biomassa.
- A partir das algas verdes ou bactérias.

Três opções se apresentam para infra-estrutura da produção:

- ✓ Uma produção centralizada de hidrogênio, seguida de uma distribuição aos utilizadores por gasodutos, caminhões.
- ✓ Uma produção de hidrogênio descentralizada, pela eletrólise da água ou por reforma com um consumo no próprio local ou nas proximidades.
- ✓ Uma produção integrada nas células a combustíveis com uma reforma interna à partir de gás natural, metanol, gasolina, etanol, etc.

### **II.1.1 - A partir de Combustíveis fósseis**

A produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis é atualmente o método mais difundido. Mas não constitui uma solução definitiva, já que todos os seus combustíveis têm um tempo de vida limitado. Ela poderia se constituir em uma solução no início para as pequenas quantidades. Sua eficiência é de 85-90%, além de gerar CO<sub>2</sub>.

Através de razão adequada de CO e H<sub>2</sub> obtida, é possível aplicá-la às próximas etapas industriais como: produção de metanol, reações de FT, entre outros. Diferentes processos de obtenção de gás de síntese resultam em diferentes razões de CO/H<sub>2</sub>, dentre os possíveis, podemos citar: (i) Reforma a Vapor do Gás Natural; (ii) Reforma Seca do Metano ou com dióxido de carbono ; (iii) Reforma Oxidativa e (iv) Reforma Autotérmica, que estão descritos na Tabela 1 (Ruckenstein & Hu, 1999).

Tabela 1 – Processos de Reforma de Metano.

PROCESSO	REAÇÃO	$\Delta H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
(i) Reforma a Vapor	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}$	206
(ii) Reforma com dióxido de carbono	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + 2 \text{CO}$	247
(iii) Reforma Oxidativa	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$	-38
	$\text{CH}_4 + \frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	-520
(iv) Reforma Autotérmica	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_2 + \text{CO}$	206

### II.1.1.1 - A Reforma a Vapor do Gás Natural

O gás natural é composto em sua maior parte de metano, mas contém também  $\text{CO}_2$  e enxofre. Este último devendo ser retirado inicialmente através da dessulfurização. O processo de reforma a vapor se divide em duas reações, a primeira é a reação do metano com a água, produzindo CO e hidrogênio, a segunda é a reação de “Water Gas Shift” (WGS) entre água e CO (Rostrup-Nielsen, 1984):



A primeira reação de reforma a vapor acontece sob catalisadores à base de níquel em uma faixa de temperatura de 800<sup>0</sup> - 900<sup>0</sup>C para uma pressão de 25 bar, obtendo-se um gás rico em CO e H<sub>2</sub>, contendo também CO<sub>2</sub>.

Para eliminar o CO utiliza-se as reações de Shift de baixa e alta temperatura, conhecidas respectivamente como reações LTS (Low Temperature Shift) e HTS (High Temperature Shift), nas temperaturas respectivas de 200<sup>0</sup> e 400<sup>0</sup>C. Obtém-se assim, um gás contendo essencialmente H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, um pouco de CO e de CH<sub>4</sub>.

Esta etapa é seguida de uma etapa de purificação do gás, que pode ser feita por adsorção, obtendo-se hidrogênio com 99,9999%. Pode-se também realizar a purificação por processos criogênicos, seja por resfriamento nos trocadores e condensação do CO, o que permite obter hidrogênio com 2 a 5% de CO, seja por metanação. Neste último, inicialmente elimina-se uma grande parte de CO<sub>2</sub>, fazendo-o reagir com uma solução de

NaOH, o CO<sub>2</sub> se dissolve formando íons carbonatos. O CO e CO<sub>2</sub> restantes, em seguida reagem com H<sub>2</sub> e formando metano.

### II.1.1.2 - Reforma com dióxido de carbono

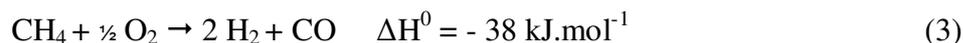
A reforma do metano com dióxido de carbono, ou reforma seca, como também é conhecida, consiste em uma rota alternativa para a produção de gás de síntese. A viabilidade deste processo depende da disponibilidade de CO<sub>2</sub>, em termos de custo e de pressão na fonte. A disponibilidade de CO<sub>2</sub> em algumas reservas de gás natural constitui um incentivo extra para a realização desse tipo de reação, sem a necessidade de separar o CO<sub>2</sub> do metano (Lercher et al., 1999; Cheng et al., 2001; Rostrup-Nielsen & Sehested, 2002).

Neste processo, o metano reage com CO<sub>2</sub> produzindo o gás de síntese, CO e H<sub>2</sub>. A razão H<sub>2</sub>/CO produzida neste caso é igual a 1, sendo adequada à produção de compostos oxigenados e monóxido de carbono com alta pureza. Entretanto, há um maior risco de depósito de carbono tanto sobre o suporte quanto da fase ativa quando comparado à reforma a vapor (Rostrup-Nielsen, 1984; Lercher et al., 1999; Cheng et al., 2001).

O processo de Reforma a seco foi escolhido para estudo e aplicação neste trabalho, visto que é um processo alternativo à reforma a vapor, porém possui vantagens como, ter baixa razão dos produtos H<sub>2</sub>/CO, o que indica a sequência dos processos do tipo Fischer-Tropsch; além de ser um processo que contribui para o meio ambiente já que utiliza em suas reações os principais gases causadores do efeito estufa, o metano e o CO<sub>2</sub>.

### II.1.1.3 - Reforma Oxidativa

A reforma oxidativa é uma reação de combustão do CH<sub>4</sub> apresentada na reação (5).



A combinação da reação de oxidação parcial com uma reação endotérmica, reforma a vapor ou com CO<sub>2</sub>, pode levar a solução para o problema da reação de reforma de CO<sub>2</sub>, tendo em vista que a reforma consumirá o calor gerado pela oxidação parcial, já que esta reforma oxidativa é usada para minimizar problemas energéticos da reação de reforma e para reduzir a formação do carbono (Dissanayake et al., 1991).

#### **II.1.1.4 - Reforma Autotérmica**

A reforma autotérmica é uma combinação dos dois processos precedentes, já que, o combustível é misturado com ar e água. A oxidação parcial é exotérmica e o calor liberado é fornecido a reação de reforma a vapor, que é endotérmica. A mistura produzida deve ser purificada de CO, graças às reações de Shift água-gás. Este processo permite obter boa eficiência e pode ser utilizado para vários combustíveis (Rostrup-Nielsen, 1984).

#### **II.1.1.5 - A gaseificação do carvão**

Esta técnica foi fonte principal de H<sub>2</sub> antes da reforma, mas não é mais utilizada ultimamente, exceto em países como a África do Sul e a China. Ela só é competitiva em lugares onde o petróleo é muito caro. Ela permite a obtenção de eletricidade, além de sub produtos como o hidrogênio (Soares, 2003).

## **II.2 - OUTRAS FORMAS DE OBTENÇÃO DO HIDROGÊNIO**

### **II.2.1 - Eletrólise**

Fala-se frequentemente em eletrólise ligada à utilização das energias renováveis, tais como energia eólica e energia solar. Isto seria interessante na medida onde a produção de eletricidade por este meio não acontecesse simultaneamente com as necessidades. Outra possibilidade seria a utilização da eletricidade gerada pelas centrais nucleares. O hidrogênio permitiria estocar eletricidade sob forma química e de reutilizar mais tarde o hidrogênio (USDE, 2001). Poucos países trabalham atualmente com esta técnica: França, USA, Japão, Brasil e Argentina, Coreia do Sul, Canadá, África do Sul, Suíça. A eficiência da eletrólise é de 65%, podendo chegar teoricamente a 85%, mas com um custo muito superior que a reforma, em razão do custo da eletricidade, seria preciso uma eletricidade mais barata. Ao considerar-se a reação, ela é contrária aquela que se passa nas pilhas. É preciso água muito pura para evitar que as impurezas perturbem o funcionamento da eletrólise (Souza, 2003).

### **II.2.2 - Biomassa**

A conversão catalítica de fontes de biomassa tais como açúcar e álcoois constituem um meio para produção de hidrogênio através de fontes renováveis de energia. Entretanto, devido ao custo mais elevado da biomassa em relação aos

combustíveis fósseis, exige que a conversão da biomassa seja altamente eficiente, requerendo assim, alta produtividade e alta seletividade. As fontes de biomassa tendem a formar resíduos carbonados durante sua conversão em produtos gasosos, ocasionando uma redução no rendimento em hidrogênio.

A reação de reforma em fase aquosa permite que uma grande variedade de biomassa possa ser processada. Contudo, para obtenção de alta produtividade, a seletividade para obtenção de hidrogênio pode ser prejudicada. Reatores convencionais de reforma a vapor de leito fixo representam uma abordagem efetiva para a produção de hidrogênio, mas limita a utilização da biomassa, devido à dificuldade em volatilizar açúcares, açúcares hidroxilados e outros tipos de biomassa. A combinação dessas duas tecnologias pode fornecer um novo sistema para uma alta produtividade e seletividade em hidrogênio (Barbir, 2008).

### **II.2.3 - A partir de Algas e bactérias**

Processos biológicos e fotobiológicos utilizam algas e bactérias para produzir hidrogênio. Sob condições específicas, os pigmentos em certos tipos de algas absorvem energia solar. As enzimas na célula de energia agem como catalisadores para decompor as moléculas de água. Algumas bactérias também são capazes de produzir hidrogênio, mas diferentemente das algas necessitam de substratos para seu crescimento. Os organismos não apenas produzem hidrogênio, mas também podem limpar poluição ambiental (Hydrogen, 1995).

## **II.3 - APLICAÇÕES POTENCIAIS PARA O HIDROGÊNIO**

Os setores de transporte, industrial e residencial nos Estados Unidos têm utilizado o H<sub>2</sub> há muitos anos. No início do século XIX muitas pessoas utilizaram um combustível denominado “gás da cidade”, que era uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Muitos países, incluindo o Brasil e a Alemanha, continuam distribuindo este combustível. Aeronaves (dirigíveis e balões) usam hidrogênio para transporte. Atualmente, algumas indústrias utilizam hidrogênio para refinar petróleo, e para produzir amônia e metanol. As naves espaciais utilizam hidrogênio como combustível para seus foguetes (Santos, 2007).

Com pesquisas futuras, o hidrogênio pode fornecer eletricidade e combustível para os setores residenciais, comerciais, industriais e de transporte, criando uma nova economia energética.

Quando armazenado adequadamente, o hidrogênio combustível pode ser queimado tanto no estado gasoso quanto líquido. Os motores de veículos e os fornos industriais podem facilmente ser convertidos para utilizar hidrogênio como combustível.

Desde a década de 1950, o hidrogênio abastece alguns aviões. Fabricantes de automóveis desenvolveram carros movidos a hidrogênio. A queima de hidrogênio é 50% mais eficiente que a da gasolina e gera menos poluição ambiental. O hidrogênio apresenta uma maior velocidade de combustão, limites mais altos de inflamabilidade, temperaturas de detonação mais altas, queima mais quente e necessita de menor energia de ignição que a gasolina. Isto quer dizer que o hidrogênio queima mais rapidamente, mas traz consigo os perigos de pré-ignição e flashback.

Apesar de o hidrogênio apresentar suas vantagens como combustível para veículos, ainda tem um longo caminho de desenvolvimento a percorrer antes de poder ser utilizado como um substituto para gasolina.

As células a combustível utiliza um tipo de tecnologia que usam o hidrogênio para produzir energia útil. Nestas células, o processo de eletrólise é revertido para combinar o hidrogênio e o oxigênio através de um processo eletroquímico, que produz eletricidade, calor e água. O Programa Espacial dos Estados Unidos tem utilizado as células de energia para fornecer eletricidade às cápsulas espaciais há décadas. Células de energia capazes de fornecer eletricidade para mover os motores de automóveis e ônibus têm sido desenvolvidas. Muitas companhias estão desenvolvendo células de energia para usinas estacionárias (Souza, 2003).

### **II.3.1 - Células a combustível**

Uma célula a combustível é um dispositivo de conversão de energia eletroquímica, que converte hidrogênio e oxigênio em eletricidade, calor e água. Ao contrário de uma bateria, uma célula a combustível não necessita de ser carregada e produzirá continuamente energia desde que seja fornecido o combustível (hidrogênio).

Uma célula a combustível consiste em dois eletrodos separados por um eletrólito. O hidrogênio é alimentado no ânodo (-) e o oxigênio (ou ar) entra na célula a

combustível através do cátodo (+). Através da acepção de um catalisador (platina), a molécula de hidrogênio é decomposta em prótons e elétrons, que seguem caminhos diferentes para o catodo. O esquema é demonstrado na Figura 3, onde de uma maneira simplificada, é demonstrado o esquema de uma membrana eletrolítica polimérica (PEM) de célula a combustível, em que a membrana é condutora de prótons e separa o ânodo do catodo (Hydrogen, 1995).

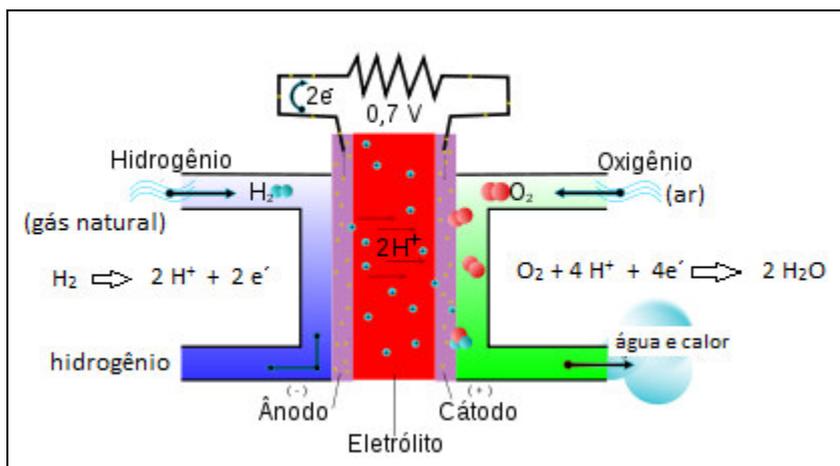
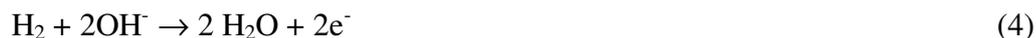


Figura 3: Esquema de uma célula a combustível.

Os prótons são conduzidos através do eletrólito para o cátodo e os elétrons são levados através do ânodo, percorrem seu caminho através do circuito externo (fazendo trabalho útil, como o de colocar um motor em funcionamento) e voltam para o lado do cátodo na célula a combustível. Enquanto isso, no lado do cátodo da célula a combustível, o gás oxigênio (O<sub>2</sub>) está sendo forçado através do catalisador e acaba formando 2 átomos de oxigênio. Cada um desses átomos tem uma forte carga negativa. Essa carga negativa atrai 2 íons de H<sup>+</sup> através da membrana, que combinam com um átomo de oxigênio e com 2 dos elétrons do circuito externo para então formar uma molécula de água (H<sub>2</sub>O) (Wendt et al., 2000).

A voltagem de uma única célula é cerca de 0,7 Volts. Quando as células são empilhadas em série a tensão global do sistema aumenta 0,7 Volts multiplicada pelo número de células empilhadas. O combustível pode ser proveniente de um grande número de fontes: metano, etano, ou etanol (todos combustíveis orgânicos) e hidrogênio ou hidrazina (compostos inorgânicos). Com o hidrogênio na célula, pode-se descrever a química das células através das seguintes reações:

O anodo, onde ocorre a oxidação do combustível a semi-reação é:



O catodo, onde ocorre a redução do oxigênio, a semi-reação é:



Combinando-se as duas equações tem-se a reação de oxi-redução da pilha:



#### II.4 - O ARMAZENAMENTO DO HIDROGÊNIO

Para se utilizar o hidrogênio em larga escala de maneira segura, sistemas práticos de estocagem devem ser desenvolvidos, especialmente para os automóveis. Apesar de o hidrogênio poder ser estocado no estado líquido, este é um processo difícil porque deve ser resfriado a  $-253^\circ\text{C}$ . A refrigeração do hidrogênio a esta temperatura utiliza o equivalente a 25 ou 30% de sua energia total, e requer materiais e manipulação especiais. Para resfriar aproximadamente 0,5kg de hidrogênio são necessários 5kWh de energia elétrica (Santos, 2007).

O hidrogênio também pode ser armazenado como gás, que utiliza menos energia que aquela necessária para fazer hidrogênio líquido. Sendo estocado no estado gasoso, deve ser pressurizado para se estocar uma quantidade razoável. Para utilização em larga escala, o gás pressurizado pode ser estocado em cavernas ou minas. O gás hidrogênio pode então ser encanado e levado às residências da mesma maneira que o gás natural. Apesar desta técnica de estocagem ser útil para a utilização do hidrogênio como combustível de aquecimento, não o é para utilização em veículos porque os tanques de metal pressurizados necessários para estocar o hidrogênio são muito caros.

Um método de estocagem de hidrogênio potencialmente mais eficiente é na forma de hidretos. Os hidretos são compostos químicos formados por hidrogênio e um metal. As pesquisas atuais estão focando o hidreto de magnésio. Certas ligas metálicas como as de magnésio-níquel, magnésio-cobre e ferro-titânio, absorvem hidrogênio e o liberam quando aquecidos. Os hidretos, entretanto, estocam pouca energia por unidade de massa. As pesquisas atualmente procuram um composto que seja capaz de armazenar uma grande quantidade de hidrogênio com uma elevada densidade energética, liberar o

hidrogênio como combustível, reagir rapidamente e possuir um custo acessível. Atualmente surge uma nova perspectiva com a descoberta dos nanotubos.

## **II.5 – ENERGIA E MEIO AMBIENTE**

A questão de energia e meio ambiente é um assunto que afeta a vida de todos hoje e podem ser percebidos diversos problemas que se agravarão ou surgirão no futuro não muito distante. De uma forma ou de outra, todas as atividades humanas sobre a Terra provocam alterações no meio ambiente. Muitos destes impactos ambientais são provenientes da geração, manuseio e uso da energia.

A emissão de dióxido de carbono está projetada para subir de 29 bilhões de toneladas em 2006 para 33,1 bilhões de toneladas em 2015 e 40,4 bilhões de toneladas em 2030 (EIA, 2006).

Os estudos realizados em escala global para reduzir-se a taxa de crescimento dos teores de GHG “Greenhouse Gases” na atmosfera têm apontado para uma série de procedimentos de curto, médio e longo prazo, que vão desde a substituição de combustíveis fósseis (muitos países estão implementando a estratégia de substituir o uso de carvão e/ou derivados de petróleo pelo gás natural, procurando reduzir também a emissão dos demais poluentes associados a estes energéticos), passando pela introdução de medidas que tornam mais eficiente o uso da energia e pela criação progressiva de medidas legislativas de contenção de emissões nas grandes cidades (como as da Califórnia, USA) (Woestman, 1995), até investimentos pesados no desenvolvimento das fontes renováveis de energia (como a energia eólica e a solar) e na produção de combustíveis denominados "limpos" (como aqueles derivados da biomassa e o hidrogênio), com baixa emissão de poluentes e/ou nenhuma liberação de CO<sub>2</sub>.

O objetivo fundamental das pesquisas em andamento relacionadas à energia é garantir o suprimento adequado de energia necessário para o funcionamento de sociedades modernas, enquanto mantém os danos ambientais no mínimo possível. O primeiro problema é a questão do efeito estufa e de diversas outras formas de deterioração ambiental. Há sintomas de aumento do efeito estufa e estão sendo discutidas e implementadas medidas para diminuir a emissão do dióxido de carbono.

Os gases que contribuem para o Efeito Estufa (também são chamados de Greenhouses – GHG) são: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), clorofluor carbonos (CFC's) que, em excesso, aumentam a temperatura na

superfície do globo terrestre. De acordo com estimativas do relatório de emissões de gases de efeito estufa, de acordo com o uso de energia, realizadas pela EIA, 2009, nos EUA, onde há os maiores índices de emissões de GHG, o metano corresponde a 9 % , enquanto o CO<sub>2</sub> 82% originado de combustível fóssil, e N<sub>2</sub>O representa 5% das emissões.

Porém, a demanda mundial de energia continua crescendo e o uso dos combustíveis fósseis continuará. Estão sendo pesquisadas e desenvolvidas tecnologias para a utilização mais limpa e eficiente e também para o seqüestro do carbono, apesar de que há problema no suprimento dos combustíveis também. Embora sejam grandes as reservas conhecidas dos combustíveis fósseis, os recursos convencionais de petróleo e gás natural serão esgotados futuramente, em algumas décadas. O segundo problema é como garantir o suprimento adequado de energia, especialmente de combustíveis líquidos para transportes.

A opção imediata será a intensificação do uso do carvão e de combustíveis fósseis não convencionais, como o óleo de xisto, agravando o efeito estufa. No futuro mais distante serão esgotados o carvão e outros fósseis também. O terceiro problema é como suprir a energia para a civilização humana após o esgotamento dos fósseis (EIA, 2006). As únicas fontes disponíveis para usos em escala significativa serão as energias solar e nuclear. As únicas formas conhecidas e praticáveis de combustível portátil para transportes são o álcool, outros óleos produzidos a partir de biomassa e o hidrogênio.

Algumas das estratégias pesquisadas atualmente referentes aos problemas citados, principalmente ao efeito estufa, são:

- Melhora de eficiência na utilização de recursos de energia;
- Descarbonização dos combustíveis fósseis e seqüestro de CO<sub>2</sub>;
- Introdução do hidrogênio como combustível juntamente com célula a combustível;
- Maior utilização da biomassa;
- Outras possibilidades pesquisadas, como aumento de captura do CO<sub>2</sub> no ciclo natural de carbono e produção de combustíveis a partir do CO<sub>2</sub>.

## **II.6 - BIOMASSA**

O uso da biomassa como fonte de energia tem sido bastante ampliado e discutido, visto que possui origem animal ou vegetal, ou seja, é extraída da natureza. Ao utilizar a biomassa para obter energia, ocorre um balanço de emissões de carbono, chegando até

ser nulo, pois o carbono que é liberado de sua queima é retornado à natureza, não sendo considerado como emissão causadora de Efeito Estufa.

Os combustíveis mais comuns da biomassa são os resíduos agrícolas, madeira e plantas como a cana-de-açúcar, que são colhidos com o objetivo de produzir energia. O lixo municipal pode ser convertido em combustível para o transporte, indústrias e mesmo residências.

Os recursos renováveis representam cerca de 20% do suprimento total de energia no mundo, sendo 14% proveniente de biomassa e 6% de fonte hídrica. No Brasil, a proporção da energia total consumida é cerca de 40% de origem hídrica e 25% de origem em biomassa, significando que os recursos renováveis suprem algo em torno de 2/3 dos requisitos energéticos do País (Armor, 1999).

Embora grande parte do planeta esteja desprovida de florestas, a quantidade de biomassa existente na terra é da ordem de dois trilhões de toneladas; o que significa cerca de 400 toneladas *per capita*. Em termos energéticos, isso corresponde a mais ou menos 3.000 EJ por ano, ou seja, oito vezes o consumo mundial de energia primária (da ordem de 400 EJ por ano) (Ramage & Scurlock, 1996). De acordo com os dados preliminares do Balanço Energético Nacional – BEN, documento produzido pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE, a oferta de energia não renovável no país sofreu redução de quase 6% entre 2008 e 2009. As fontes renováveis apresentaram queda dez vezes menor (0,6%), o que contribuiu para um perfil ainda mais renovável da matriz nacional. A fonte cuja participação registrou maior retração na comparação dos dois últimos anos foi o carvão mineral (-19,4%), muito em função da queda da atividade do setor siderúrgico – fortemente afetado pela crise econômica do ano passado.

As fontes renováveis (produtos da cana-de-açúcar, hidroeletricidade, biomassa) responderam por 47,3% de toda a energia da matriz energética brasileira em 2009. É o maior índice desde 1992, quando o uso da lenha e do carvão vegetal ainda era mais intenso no país.

Uma das razões para o alto percentual de renováveis é significativa redução da geração termelétrica. Além disto, a retração da atividade industrial em setores como siderurgia e pelletização foi determinante para o menor consumo de alguns energéticos, como o gás natural e o carvão metalúrgico.

Uma das principais vantagens da biomassa é que, embora de eficiência reduzida, seu aproveitamento pode ser feito diretamente, por intermédio da combustão em fornos,

caldeiras etc. Para aumentar a eficiência do processo e reduzir impactos sócio-ambientais, tem-se desenvolvido e aperfeiçoado tecnologias de conversão mais eficientes, como a gaseificação e a pirólise, também sendo comum a co-geração em sistemas que utilizam a biomassa como fonte energética.

### **II.6.1 - Casca de arroz como fonte de biomassa**

A casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura e altamente silicosa. Na sua composição encontram-se 50 % de celulose, 30 % de lignina e 20 % de sílica, em base anidra (Silveira et al., 1996).

É considerada fonte de biomassa importante, pois é obtida de indústrias de processamento de arroz, e, a partir daí, não possui utilidade, podendo ser beneficiada, depois da retirada parcial da umidade contida na casca, para que possa ser então armazenada e utilizada para obtenção de energia.

No Brasil, participa consideravelmente para obtenção de energia, representando o nono lugar no ranking mundial em relação a sua disponibilidade em toneladas comparada a energia de barris de petróleo equivalente (Amato, 2002).

A cinza de casca de arroz (CCA), obtida pela combustão direta da casca de arroz, ainda possui algumas impurezas. Seu aproveitamento pode ser máximo, se ela for utilizada direta ou indiretamente, desde que sai da lavoura, com destino para algum fim comercial ou industrial, pois o farelo, o gérmen e demais partes já possuem outras utilidades no mercado (Folleto, 2005). Torna-se, portanto, muito importante o aproveitamento deste resíduo, pois a cinza gerada da combustão da casca possui um carbono residual, que pode provocar poluição grave de solos, quando descartada no meio ambiente; outro fator é seu teor considerável de sílica, matéria-prima nobre, que é empregada em diversas áreas, tais como: eletrônica, construção civil, cerâmica, indústria química, entre outros.

#### **II.6.1.1 – Usos diversos para os resíduos da casca**

Um grande número de usos para esses resíduos beneficiados tem sido relatado na literatura, como por exemplo:

i) *Produção de Sílica Pura:*

A cinza de casca de arroz pode ser obtida a partir de diferentes métodos, a partir da lixiviação, seguida de pirólise e remoção do carbono (Tsay & Chang, 2000).

ii) *Carga em polímeros:*

Utilizada como reforços de borracha natural, com objetivo de melhorar o perfil do material em vários aspectos, como, tensão, dureza, alongação e acréscimo de massa (Foletto, 2005).

iii) *Obtenção de diferentes tipos de Silicato:*

A sílica e a sílica gel (provenientes das cinzas da casca de arroz) são utilizadas para síntese de glicolatos reativos e silicatos de catecolatos, por serem fontes acessíveis e baratas de silício. (Chandrasekhar, 1998).

iv) *Adsorventes:*

Um dos adsorventes mais conhecidos é o carvão ativado, que pode ser substituído pela cinza de casca de arroz. Pode ser usado no lugar do cianeto para lixiviar ouro (Nakbanpote, 2000 *apud* Folleto 2005) e também para adsorção de chumbo e mercúrio de águas residuárias (Feng (2004) *apud* Folleto (2005)).

v) *Produção de Cimento e Uso em Concreto:*

A cinza de casca de arroz pode substituir a sílica na produção de cimento e concreto, diminuindo altamente os custos para indústria civil (Folleto 2005).

vi) *Uso de cinza como suporte de catalisadores metálicos:*

Chang e cols (2001) e vários outros autores utilizaram a cinza de casca de arroz como suporte para preparação de catalisadores à base de níquel.

vii) *Síntese de zeólitas:*

A zeólita é um material que possui como base  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Alguns autores sintetizam a zeólita a partir da cinza de casca de arroz (Dalai, 1985; Prasetyoko et al., 2005).

viii) *Produção de Carbetos de Silício:*

O uso da cinza para síntese de compostos de SiC (carbetos de silício), materiais usados para aumentar a resistência de peças cerâmicas e metálicas (Krishnarao et al. (1995) *apud* Foletto (2005)).

### **II.6.1.2 – Alguns métodos para obtenção das cinzas de casca de arroz, para fins de reações catalíticas**

O objetivo do tratamento da casca de arroz para obter as cinzas, é obter um material mais puro, dos outros óxidos ( $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , e muitos outros) e também com área de específica próxima ou maior que a sílica comercial.

A casca de arroz foi tratada por Ahmed & Adam (2007) com ácido nítrico de concentração 1,0 mol/L por 24 horas e lavado com água destilada até obter pH

constante. As cinzas foram obtidas por calcinação a 800<sup>o</sup>C. Às cinzas foi incorporado o metal índio, para reação de benzilação do benzeno e seus substitutos.

Chang et al. (2003) desenvolveram catalisadores de CCA impregnados com cobre para reações de desidrogenação do etanol. Para obtenção das cinzas, a casca permaneceu sob refluxo por 1 hora a 100<sup>o</sup>C, numa solução 3,0 mol/L de HCl e após lavada e seca, foi pirolisada num reator de quartzo tubular em atmosfera de N<sub>2</sub> por 1 hora a 900<sup>o</sup>C.

MCM-41, um dos suportes escolhidos para o presente trabalho, também pode ser preparado a partir da CCA. Siriluk & Yuttapong (2005) prepararam o material CCA-MCM-41 usando silicato de sódio preparado da CCA e silicato de sódio comercial como fonte de sílica, e o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABR) como agente direcionador orgânico. A mistura foi agitada por 48 horas e calcinada a 550<sup>o</sup>C. A CCA foi primeiro pirolisada num reator de leito fluidizado e depois tratada com HCl 1 mol/L, a 80<sup>o</sup>C, por 1 hora. Por fim o material ainda foi calcinado a 650<sup>o</sup>C.

Della et al. (2006) obtiveram a CCA com tratamento de HCl 10% em volume; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% em volume; e a mistura de HCl 10% em volume com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% em volume e as calcinações foram de três horas, a temperatura de 600<sup>o</sup>C e 700<sup>o</sup>C.

Chang et al. (2001) produziram suportes de óxidos de CCA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por impregnação pelo método de troca iônica de CCA com solução de sulfato de alumínio sendo então preparados catalisadores de níquel suportados para reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub>. O teste de reatividade mostrou que a reação é dependente do tamanho dos cristais de níquel dos catalisadores.

Chang (2002) preparou CCA lixiviando em uma solução 3 N de HCl em refluxo por 1 hora e impregnou em solução de sulfato de alumínio formando CCA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras foram secas a 100<sup>o</sup>C por 24 h e calcinadas a 850<sup>o</sup>C por 2 h. A impregnação foi por troca iônica, em solução de nitrato de níquel. Obteve-se o catalisador com níquel a 4%.

## **II.7 – REFORMA SECA DO METANO**

### **II.7.1 – Histórico da reação de reforma do metano com CO<sub>2</sub>.**

A adição de dióxido de carbono como alimentador na reforma tem sido empregada na indústria por anos. Fischer & Tropsch, 1928 fizeram o uso para a

fabricação de gás de síntese para química do carbono e fabricação de gases para redução direta de minério de ferro.

Em 1984, Rostrup-Nielsen, realizou a reforma de  $\text{CO}_2$  em um reator tubular na forma de vapor convencional reforma. A reforma de  $\text{CO}_2$  é mais endotérmica do que a reação de reforma a vapor e isso significa que mais combustível deve ser utilizado em um reator para a mesma produção de gás de síntese ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ). O calor transferido no reformador de  $\text{CO}_2$  é 15% maior do que no reformador a vapor.

O valor do aquecimento do produto gasoso é ligeiramente mais elevado para reforma de  $\text{CO}_2$ , mas o produto gasoso contém menos energia química por mol de  $\text{CH}_4$  do que a de reforma a vapor.

## II.7.2 - Reatividade

Em 1967, Bodrov & Apel'baum, descreveram a cinética de reação de Reforma.



Realizaram a reação com um filme de níquel e descobriram que os dados poderiam ser apresentados por uma expressão cinética obtida para a reforma a vapor em semelhantes condições (Brodov et al., 1964).

Bodrov & Apel'baum (1967) sugeriram um modelo, que consiste numa sequencia de reações, para descrever a reação seca de reforma em que \* indica o sítio ativo na superfície do catalisador,  $\rightarrow$  indica reação lenta e irreversível, e  $\longleftrightarrow$  indica uma reação quase equilibrada:



Na reação 7, o metano é dissociado a  $\text{CH}_2^*$  e  $\text{H}_2$ , e depois, através da reação de WGS ocorre produção de  $\text{H}_2\text{O}$  (reações 8 e 9). O metano derivado de espécies  $\text{CH}_2^*$  é reformado com  $\text{H}_2\text{O}$  para produzir 2  $\text{CO}$  e 2  $\text{H}_2$  (reações 10 e 11). Se houver remoção das etapas 9 e 10, então, o que ocorre é apenas o mecanismo simples de reforma a vapor, com formação do produto na proporção 1:3 de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ . Dado que a reação WGS

é considerada rápida em relação a primeira etapa de ativação e decomposição do metano, pode-se esperar que a cinética seja aproximadamente a mesma para reforma de  $\text{CO}_2$  como para reforma a vapor de metano. Desde então o mecanismo proposto Bodrov & Apel'baun forma o modelo inicial para estudos posteriores para reações de reforma.

Vários catalisadores de níquel foram testados por Jens Rostrup-Nielsen (1972) para o estudo do equilíbrio da decomposição de metano e a decomposição do monóxido de carbono na faixa de temperatura de 450-750°C. Verificou-se que as constantes de equilíbrios da dismutação de CO e das reações de decomposição de metano, influenciados por catalisadores de níquel, resultando num equilíbrio deslocado para a formação de CO e  $\text{CH}_4$ , mais do que as reações usando grafite como catalisador. A temperaturas mais baixas, o desvio é maior, tornando-se menos pronunciado com o aumento da temperatura. O equilíbrio experimental correlaciona-se com tamanho de cristal no catalisador, para reações de grafite, os maiores desvios observados foram relativos a catalisadores de níquel com cristais pequenos.

A estrutura de carbono formada, em forma de fibras, contribui também para um desvio do cálculo termodinâmico de grafite. Como o tamanho deste carbono/fibra está relacionado com o tamanho do cristal de níquel, o tamanho do cristal Ni afeta a formação de carbono. Os desvios foram menores para a decomposição de  $\text{CH}_4$  do que para a reação de dismutação do CO.

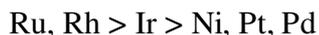
Estudos das décadas de 1980 e 1990, sobre as reações de deposição de carbono sobre catalisadores de níquel foram realizadas por Rostrup-Nielsen. O principal problema resultante da substituição de vapor com  $\text{CO}_2$ , é que os limites de carbono são atingidos quando o dióxido de carbono é adicionado no processo (Rostrup-Nielsen, 1992; Rostrup-Nielsen, 1988).

O desafio é encontrar soluções que diminuam a formação de carbono neste processo; algumas soluções podem ser a aplicação de metais nobres, catalisador de níquel enxofre passivado ou reforma autotérmica com adição de  $\text{CO}_2$ .

Entre os metais que são utilizados para reforma, o níquel apresenta maior tendência para a decomposição de metano (Rostrup-Nielsen, 1994). Uma explicação é a capacidade que o níquel possui de dissolver os átomos de carbono adsorvidos no cristal de níquel, enquanto os outros metais nobres não possuem essa capacidade (Rostrup-Nielsen, 1994; Alstrup, 1988).

A reforma de CO<sub>2</sub> também tem sido estudada com vários metais nobres (Richardson & Paripatydar, 1990; Perera et al., 1991; Vernon et al., 1992; Rostrup-Nielsen, 1994).

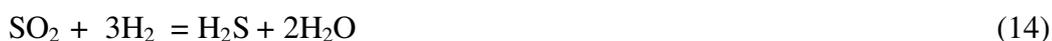
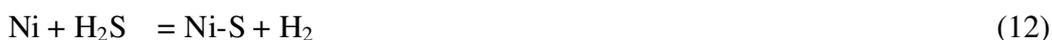
A ordem decrescente de reatividade dos metais para reação de reforma de CO<sub>2</sub> é mostrada abaixo, que também pode ser considerada para Reforma a Vapor (Dibbern et al., 1986).



Porém, se for o caso da Reforma a Vapor, ao invés de Reforma com CO<sub>2</sub>, o resultado será uma diminuição da atividade, dependendo do metal (Rostrup-Nielsen, 1994). Para o metal níquel, comparando os dois processos, não há muita diferença nos resultados, de acordo com as observações do Bodrov & Apel'baum (1964) em relação aos metais nobres, o que significa que a superioridade de ródio e rutênio é menor e que para este caso, os metais ródio e rutênio não são superiores ao níquel.

Estudos feitos para amenizar a formação de carbono foram obtidos através de testes de reações de reforma passivada com enxofre. A reação de Reforma realizada com um catalisador parcialmente envenenado com enxofre possibilita uma formação menor de carbono na superfície do catalisador, pois assim os sítios de níquel são bloqueados para nucleação do carbono. Esse efeito pode ser obtido com adição de enxofre na alimentação do processo (Dibbern et al., 1986 e Undengaard et al., 1992).

Reações do enxofre (Rostrup-Nielsen, 2007):



### II.7.3 - Processos de conversão do gás natural via Síntese de Fischer-Tropsch

Além da geração do gás de síntese (H<sub>2</sub> + CO) existem dois outros processos para conversão do metano em produto líquido (GTL):

#### II.7.3.1 - Conversão do gás de síntese

Para essa conversão existem dois métodos utilizados atualmente: o processo FT a baixa e a altas temperaturas. O primeiro consiste na produção de ceras que serão convertidas em nafta ou óleo diesel, e o segundo é empregado para produção de gasolina e alfa-olefinas.

### II.7.3.2 - Hidroprocessamento

Processo de conversão do gás de síntese utilizado para o tratamento de cera produzida no processo de FT a baixa temperatura. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento da cera, são realizados na etapa de Hidroprocessamento, para produção de nafta e óleo diesel.

O processo geral de Fischer-Tropsch é ilustrado na Figura 4.

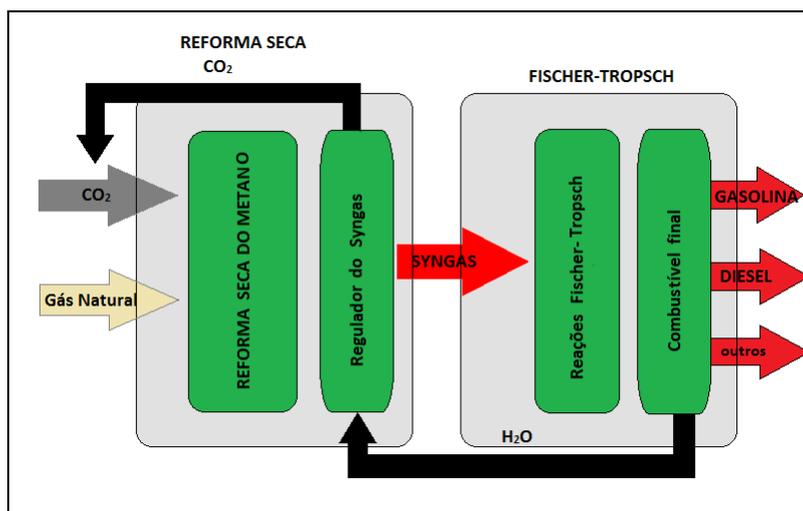


Figura 4 - Reforma do metano seca com aplicação no processo de Fischer-Tropsch (Aasberg-Petersen et al., 2003)

## II.8 – CATALISADORES DE REFORMA DE METANO COM CO<sub>2</sub>

Os metais do Grupo VIII, com exceção do ósmio, têm sido estudados numa variedade de suportes para a reação de reforma (Vernon et al., 1992). Industrialmente, o metal escolhido para catalisador é o níquel, devido a sua disponibilidade e menor custo, em comparação a outros metais. Entretanto, devido ao fato da reação de reforma ser muito endotérmica, as condições de equilíbrio exigem altas temperaturas e, sob tais condições de reação, é possível verificar na literatura metais suportados em alumina, que o níquel tende mais a formação de coque do que os metais nobres. Apesar disso, o custo e a disponibilidade restringem o uso de catalisadores de metais nobres em escala industrial, ou seja, é mais viável investir no metal níquel para as reações de reforma.

Mittasch & Schneider em 1912 obtiveram a primeira patente para catalisadores suportados em níquel na reação de reforma seca do metano.

Alguns estudos foram realizados com objetivo de testar os efeitos dos suportes, se eles possuem efeito significativo sobre o mecanismo das reações, atividade e desativação

de catalisadores impregnados com ródio. Enquanto alguns estudos têm sugerido que a atividade é maior em óxidos irredutíveis que em óxidos redutíveis, outros estudos não mostram influência do suporte nas reações de reforma a seco.

Em 1996, Zhang et al. descobriram que a atividade específica de catalisadores de Rh diminui com relação ao transportador na ordem de ítria estabilizada de zircônia (YSZ) >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  >  $\text{TiO}_2$  >  $\text{SiO}_2$  >  $\text{La}_2\text{O}_3$  >  $\text{MgO}$ , enquanto que a desativação diminuiu na ordem:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  >> YSZ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ . Os testes puderam também mostrar que a desativação diminuiu com o aumento de tamanho de partícula de ródio, o que conflita com estudos anteriores de desativação de catalisadores de níquel. Além disso, o estudo mostrou que a atividade aumenta com a dispersão, ou seja, com redução do tamanho do cristal de ródio.

Recentemente, Wei & Iglesia (2004) realizaram estudos sobre Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Rh/ $\text{ZrO}_2$ , medindo a energia de ativação para a reforma a vapor e a seco do metano. Este estudo concluiu que as taxas de reação eram dependentes da dispersão, mas não do tipo de suporte.

Mais recentemente, foram estudados catalisadores Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3$  para reforma seca, sugerindo um mecanismo dependente do suporte (Munera et al., 2006). Oxicarbonatos foram detectados através de espectroscopia Raman, em que foi proposto que há dois passos limitantes, incluindo a decomposição do  $\text{CH}_4$  em C e 2  $\text{H}_2$ , e a reação de C na superfície com oxicarbonatos presentes no catalisador de trabalho.

Suportes mesoporosos são muito utilizados na preparação de catalisadores para reforma seca de metano. Hou et al. (2003) tiveram ótimos resultados com catalisadores de níquel suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , além da boa resistência ao coque que estes catalisadores apresentam, frente a outros tipos de suportes, como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ .

Os efeitos dos suportes e aditivos na formação do coque e a estabilidade de catalisadores de níquel foram investigados por Ruchenstein & Hu (1997) através dos catalisadores de níquel em óxidos de metais alcalinos-terrosos, como o NiO/ $\text{MgO}$ , e constataram que possuem boa resistência ao coque também e alta conversão do metano, assim, como Roh et al. (2002), com catalisadores de níquel suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para reforma seca de metano, variando o teor do metal no suporte.

Catalisadores com mais de um tipo de metal, suportados em materiais como óxido de titânio, foram estudados por Takanabe et al. (2005), constatando a estabilidade e alta atividade deste catalisador na reação de reforma. Nos testes do catalisador Ni-Co/ $\text{TiO}_2$  na reação de reforma seca do metano, constatou-se que a proporção ideal de Ni-Co evita

a formação de carbono e ao mesmo tempo, a oxidação do metal, devido às características dos metais: do cobalto, devido a sua afinidade com espécies de oxigênio, e do níquel com espécies de carbono.

Bradford & Vannice (1996) testaram alguns catalisadores de níquel para a reforma: Ni/SiO<sub>2</sub>; Ni/C; Ni/TiO<sub>2</sub> e Ni/MgO. A conversão de CH<sub>4</sub> entre eles foi comparada para os trinta minutos iniciais, da reforma, a temperatura de 723 K: Ni/TiO<sub>2</sub> > Ni/SiO<sub>2</sub> > Ni/C > Ni/MgO. Kroll et al. (1997) também investigaram a atividade do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>, usando como precursor o Ni(NH<sub>3</sub>)NO<sub>3</sub> e calcinados a temperatura de 750<sup>o</sup>C.

O catalisador de níquel suportado ao óxido de lantânio estudado por Zhang (1996) na reação de reforma seca apresentou ótima estabilidade frente a outros catalisadores de níquel, apesar da baixa dispersão de níquel e pequena deposição de coque.

Catalisadores impregnados com metais do tipo ferrosos, como o cobalto, foram testados para a reação de reforma seca. Ji et al. (2001) utilizaram o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial e alumina preparada pelo método sol-gel, impregnados com cobalto. Para ambos os casos, foi possível obter boa reatividade dos catalisadores para conversão do CH<sub>4</sub>, com a temperatura de reação a 700<sup>o</sup>C, senda que a temperatura de calcinação dos catalisadores foi de 600<sup>o</sup>C.

Metais nobres também foram testados na reação por Mark & Mayer (1996). Neste estudo, vários parâmetros foram comparados como, tipo de precursor, tipo de suporte, teor de metal e temperatura de reação. A atividade destes catalisadores foi relacionada com a área metálica, ou seja, um aumento na área metálica do catalisador levou a um aumento na conversão a CH<sub>4</sub>. A área metálica acessível foi considerada, nas condições de reação, o parâmetro mais importante para obtenção do catalisador mais ativo.

Erdohelyi et al. em 1993, usaram catalisadores de ródio em suportes diferentes. Constatou-se a dissociação de CH<sub>4</sub> em ródio à temperatura de 423 K, produzindo H<sub>2</sub> e pequenas quantidades de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Constatou-se também que a espécie intermediária, sem dúvida, seria o CH<sub>3</sub>, que rapidamente se decompõe em átomos de carbono e hidrogênio, tanto que nenhuma espécie CH<sub>3</sub> ou CH<sub>x</sub> foram identificados. Com relação à decomposição de CH<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o melhor suporte para o ródio, seguido por TiO<sub>2</sub>, MgO e SiO<sub>2</sub>. A quantidade de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> também diminuiu nesta ordem. O mesmo estudo mostrou que a dissociação de CO<sub>2</sub> foi ajudada pela adição de CH<sub>4</sub>, ou seja, o hidrogênio formado na decomposição do CH<sub>4</sub> promove a dissociação de CO<sub>2</sub>. Erdohelyi et al. constataram que a dissociação do CH<sub>4</sub> é facilitada pelos átomos de oxigênio adsorvidos formados na

decomposição de  $\text{CO}_2$ , ativando o  $\text{CH}_4$ . Esse acontecimento entraria em conflito com os estudos de Rostrup-Nielsen sobre catalisadores de níquel, onde os átomos de oxigênio apenas afetam a quimissorção de  $\text{CH}_4$  a quantidade restrita de sítios disponíveis. Erdohelyi et al. Obtiveram, para a reação de reforma a seco, a proporção de  $\text{CO}:\text{H}_2$  maior do que um, indicando a presença de processos secundários.

Rostrup-Nielsen & Hansen (1993) estudaram a termodinâmica da decomposição do metano, da dismutação do  $\text{CO}$ , e reforma com o níquel incluindo o uso de metais nobres como catalisadores, e publicaram num relatório. As constantes de equilíbrio para a decomposição de metano foram encontrados menores para os metais nobres em relação ao níquel, desviando mais para o equilíbrio do grafite. A  $500^\circ\text{C}$ , a ordem de taxa de formação de carbono através da decomposição de metano encontrada foi:  $\text{Ni} >> \text{Rh} > \text{Ir}, \text{Ru} > \text{Pt}, \text{Pd}$ , enquanto a  $650^\circ\text{C}$ , a ordem foi  $\text{Ni} > \text{Pd}, \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Pt} > \text{Ru}$ . Os estudos para reforma a seco conduzidos na faixa de temperatura de  $550\text{-}600^\circ\text{C}$ , a atividade seguiu a ordem de  $\text{Ru}, \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}$ . A tendência da atividade dos catalisadores para reforma a seco seguiu uma tendência semelhante para a reforma a vapor, mas para reforma a seco taxas menores e com diferença menos pronunciada entre níquel e os metais nobres. Além disso, não houve diferença significativa na energia de ativação entre reforma a seco e reforma a vapor.

## II.9 - SUPORTES CATALITICOS

Os suportes catalíticos são materiais que sustentam a fase ativa em um catalisador suportado, possuindo alta área específica e porosidade, sendo, normalmente, pouco ativo na reação. Os efeitos químicos do suporte no catalisador não são desprezíveis, sendo as interações entre eles mais complexas do que se imaginava. O suporte pode afetar o tempo de vida, a seletividade, sensibilidade ao envenenamento, entre outras propriedades do catalisador. A utilização de suportes nos catalisadores conduz à diversas vantagens. Eles proporcionam uma elevada área específica da fase ativa, o que é particularmente importante no caso de metais de alto custo, como ouro ou ródio, além de garantir uma distribuição mais uniforme das espécies ativas. Os suportes também melhoram a estabilidade do catalisador, evitando a sinterização da fase ativa por efeito da alta temperatura. Eles facilitam a transferência de calor em reações fortemente exotérmicas, como nas oxidações, evitando a acumulação de calor e o aumento de temperatura. Além disso, também melhoram as características mecânicas das pastilhas nos leitos catalíticos industriais, evitando a sua desintegração e garantindo uma vida útil

prolongada. Os suportes podem ainda melhorar a atividade ou seletividade do catalisador, assim como a resistência ao envenenamento. Em alguns casos, a interação entre o suporte e o material ativo pode resultar na formação de compostos superficiais ou complexos que podem ter efeitos catalíticos mais eficientes que o próprio componente ativo. A tabela 2 apresenta alguns resultados, mostrando a estabilidade dos suportes em função da temperatura

Tabela 2 – Ponto de fusão de alguns suportes (Stiles, 1987).

<b>Suportes</b>	<b>Ponto de Fusão (<sup>0</sup>C)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2318
SiO <sub>2</sub>	1973
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2588

### **II.9.1 - Tipos de suporte**

Neste trabalho, além das cinzas de casca de arroz, há interesse também em outros tipos de suportes, alguns, clássicos da catálise heterogênea, com é o caso da alumina e da sílica, além de outros, menos clássicos mas de grande importância catalítica, como a peneira molecular MCM-41 e o óxido de lantânio.

#### **II.9.1.1 – MCM-41**

Vistas de um aspecto histórico, as peneiras moleculares microporosas, em geral, as zeólitas, eram importantes catalisadores e adsorventes. Mesmo ainda sendo um material utilizado em larga escala, sua utilização, no entanto, estava restrita a processos em que moléculas pequenas estavam envolvidas devido ao tamanho de seus poros, de até cerca de 16Å (Gerces, 1996). Esse tamanho de poros era suficiente para acomodar um grande número de moléculas pequenas de grande interesse tecnológico. Contudo, a necessidade de materiais que pudessem suportar moléculas grandes, como os hidrocarbonetos de alto peso molecular ou os polímeros, ainda era grande. Essa barreira foi quebrada em 1992 com a descoberta por um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Co. (Kresg et al., 1992) de uma família de materiais que possuíam propriedades peculiares em relação às peneiras moleculares sintetizadas até ali. Essa família ficou conhecida como M41S e possuía três membros, a MCM-41, que apresentava um arranjo

hexagonal de poros; a MCM-48, que possuía um sistema cúbico com seus canais interconectados; e a MCM-50, que possuía característica laminar (Biz, et al., 1998). Dentre as suas características, a área específica acima de  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  e os tamanhos de poros de 20 a  $100 \text{ \AA}$  foram os principais elementos inovadores, abrindo, assim, uma nova classe de materiais, as peneiras moleculares mesoporosas. Dentre esses membros da família M41S, a MCM-41 é a mais estudada, devido à sua estabilidade térmica e à sua facilidade de síntese.

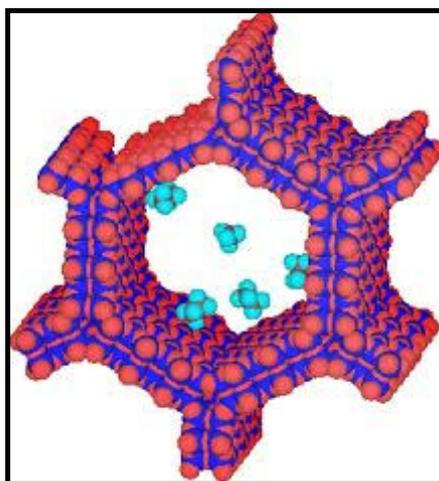


Figura 5: Arranjo hexagonal de poros do MCM-41 (Gusev et al., 1996).

A estrutura da MCM-41 é obtida através de um mecanismo de modelagem de cristal líquido, ou LCT (Liquid Crystal Templating) (Figura 6). Nessa síntese é utilizado um agente surfactante que moldará a estrutura em forma de micelas (Beck et al., 1992). Diferentes surfactantes podem ser usados, e o diâmetro desses poros irá variar de acordo com a parte apolar do surfactante. São materiais que, após secagem e calcinação, apresentam forma amorfa e arranjos ordenados de poros (Figura 5).

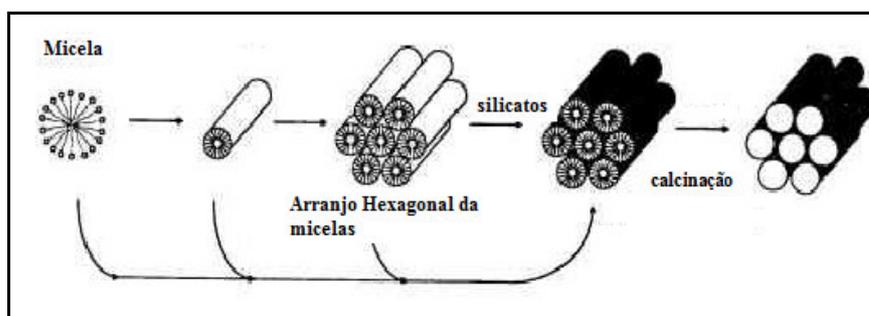


Figura 6 - Mecanismo de formação da MCM-41 pelo método LTC (Ciesla & Schuch, 1999).

A MCM-41 vem sendo aplicada em diversas reações: acilação, alquilação, rearranjo de Beckmann, ligação C-C (Diels-Alder, Heck, Pauson-Khand, etc), epoxidação, esterificação, hidrodessulfurização, remoção de NO<sub>x</sub>, craqueamento, hidrocraqueamento, etc. Estudos indicam a viabilidade da utilização de misturas de MCM-41 e zeólita Y no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Foi demonstrado que a adição de MCM-41 à zeólita Y aumenta o tamanho de poro e a área específica do catalisador, que ajuda no aumento do rendimento de gasolina e diesel e a diminuição de produtos gasosos e deposição de carbono no catalisador. Acredita-se que o bom desempenho dessa mistura de catalisadores se deve ao ajuste da acidez e ao aumento do tamanho de poro.

Liua et al. (2009) estudaram o emprego deste material em reforma seca de metano impregnado com níquel, e obtiveram atividade catalítica boa, alta estabilidade e proporção razoável dos produtos CO/H<sub>2</sub>.

### II.9.1.2 – Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

O óxido de alumínio ou alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um composto covalente de cor branca, que apresenta propriedades anfóteras. Existem várias formas de alumina, todas obtidas em fases diferentes em diferentes temperaturas. As formas mais empregadas em catálise são a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. São materiais utilizados como suportes, uma vez que são inertes, o que é muito importante do ponto de vista catalítico, e por isso aplicados a diversos processos industriais, inclusive em cerâmicas, como a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é altamente estável termicamente, ou seja, não pode ser transformada em nenhuma outra forma cristalina através de variações temperatura (Figueiredo & Ribeiro, 1989; Marturano et al., 1999). Seu ponto de fusão é de aproximadamente 2000<sup>o</sup>C, além de apresentar elevada resistência mecânica e baixo custo. Além de ser utilizada como suporte, pode servir também como catalisador ou como co-catalisador, porém, o mais comum é como suporte, diluindo, suportando e dispersando metais e evitando, assim, processos de aglomeração e sinterização de espécies cataliticamente ativas, que se encontram dispersas em sua superfície.

A  $\gamma$ -alumina possui a área específica mais elevada que a  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e muito comum seu uso como catalisador. Sua forma estrutural é chamada de espinélio (Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (Figura 7), onde os átomos de magnésio são substituídos por átomos de alumínio e o arranjo é o cúbico de corpo centrado (ccc). Os átomos de alumínio ocupam os sítios

octaédricos e tetraédricos conforme se pode observar na figura 7 de uma célula unitária do tipo espinélio da  $\gamma$ -alumina (Ionescu et al., 2002).

Os sítios básicos e ácidos de Lewis são formados na superfície de sua estrutura, devido aos átomos de oxigênio e alumínio possuírem neste local, menor número de coordenação do que no interior do sólido que adsorvem os grupos hidroxil ou moléculas de água. Ao serem aquecidos, são liberados, formando átomos de oxigênio e alumínio insaturados coordenativamente, o que explica a acidez ou basicidade da alumina.

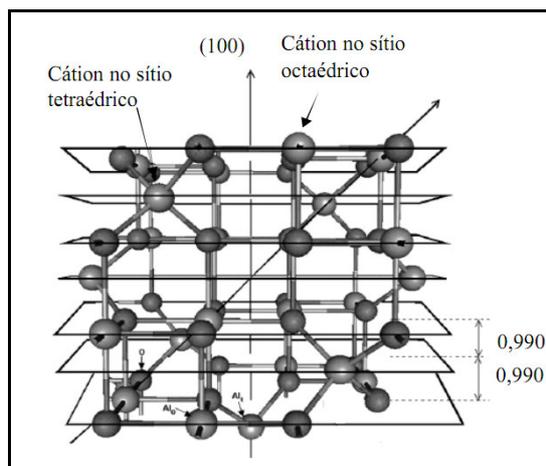


Figura 7 - Célula unitária tipo espinélio da  $\gamma$  – alumina (Ionescu et al., 2002).

### II.9.1.3 – Óxido de lantânio

O lantânio foi descoberto em 1839 por Carl Gustaf Mosander, em Estocolmo, na Suécia, a partir da decomposição parcial de uma amostra de nitrato de cério, aquecendo e tratando o sal com ácido nítrico diluído. Da solução resultante foi isolado uma terra-rara nova, denominada de "lantana". Foi isolado na forma relativamente pura em 1923. O elemento químico lantânio é um metal pertencente ao grupo 3 da tabela periódica da família de transição interna, da série dos lantanídeos. Seu número atômico é 57 e massa atômica 138,9 u. Possui aparência física de cor branca prateada, é dúctil e sólido a temperatura ambiente e estrutura hexagonal. O lantânio é encontrado principalmente em alguns minerais, associado com o elemento cério, elemento de transição interna também, conhecido como terras-raras. O elemento é muito reativo, principalmente quando exposto ao ar (Lee, 1996).

O óxido de lantânio tem importância ambiental quando aplicado em automóveis, diminuindo as emissões poluentes. São utilizados também como catalisadores em processos de craqueamento de petróleo.

A reação de reforma de metano com CO<sub>2</sub>, Martinez et al. (2004) estudaram um sistema catalítico Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido com lantânio (4%, 8% e 12% em massa) e verificaram uma melhor dispersão da fase metálica, com melhores resultados para conversão de metano e diminuição dos depósitos carbonáceos.

## **II.10 - AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR**

### **II.10.1 - Desativação**

O catalisador aplicado em uma determinada reação e sob condições específicas de pressão e temperatura, tende, com o tempo de reação, à diminuição de sua atividade inicial. As possíveis causas que afetarão, em maior ou menor grau, uma ou mais propriedades do catalisador, são: o envenenamento, a formação de coque e a sinterização do catalisador (Figueiredo & Ribeiro, 1987). Segundo os autores, os tipos possíveis de desativação podem provocar:

- Diminuição da seletividade da reação principal;
- Redução de conversão, devido à perda de atividade intrínseca do catalisador por diminuição da área ativa e/ou do número de centros ativos por limitações à transferência de massa resultantes do bloqueio dos poros (por exemplo, devido à deposição de coque);
- Aumento da queda de pressão em reatores de leito fixo e má estabilidade das condições de escoamento nos leitos fluidizados;

### **II.10.2 - Causas e mecanismos de desativação de catalisadores**

Envenenamento e volatilização de componentes são fenômenos de natureza essencialmente química, enquanto que sinterização e deposição de coque tem natureza física. A catálise heterogênea envolve basicamente as seguintes etapas de processo: i) adsorção de reagentes na superfície do catalisador e ii) reação e dessorção dos produtos. Segundo Afonso (1990), existem quatro mecanismos básicos de desativação, os quais estão citados a seguir.

#### **II.10.2.1. Envenenamento**

Define-se envenenamento como uma quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios cataliticamente ativos. O veneno bloqueia os sítios por onde se

liga, mas também induz mudanças na superfície ou ainda acarreta a formação de compostos quimicamente definidos.

Certas espécies podem atuar como venenos em algumas reações e não em outras, dependendo da competitividade das espécies nos sítios catalíticos (Twigg, 1997; Bartholomew, 1984; Fulton, 1988). Desta maneira, o envenenamento de catalisadores é um dos maiores problemas associados à sua aplicação industrial, pois muitas vezes existem impurezas nas alimentações tecnicamente e/ou economicamente impossíveis de serem removidas que podem ser adsorvidas de modo irreversível nos centros ativos, em competição com as espécies reagentes, traduzindo-se esta situação numa diminuição da atividade, que pode levar à necessidade de substituir o catalisador ao fim de um tempo muito curto, já que a regeneração é usualmente impraticável (Figueiredo & Ribeiro, 1987). Segundo Figueiredo & Ribeiro (1987), os processos também podem sofrer modificações de seletividade, sendo as várias reações afetadas de modo diferente pela adsorção do veneno no catalisador. Isto é especialmente freqüente nos catalisadores multifuncionais, onde a adsorção dessas impurezas não é energeticamente igual nos vários tipos de centros ativos, cada um associado a uma determinada reação. As alterações de seletividade referidas podem ter efeitos globalmente benéficos, ainda que à custa de uma menor atividade do catalisador.

#### **II.10.2.2 Deposição de coque**

É definido como sendo a deposição física de espécies da fase fluida (líquida ou mais comumente gasosa) para a superfície do catalisador (tanto suporte como fase ativa), acarretando com isso o bloqueio de poros e de sítios ativos. A continuidade deste processo pode levar à desintegração da partícula e entupimento do reator. Cumpre ressaltar que espécies que agem como venenos catalíticos podem estar também envolvidas. Eventualmente, há referência a um efeito de envenenamento por carbono; mas restringe-se aos sítios onde ele se deposita, através de efeito de modificação da densidade eletrônica.

As definições de “carbono como um sólido” e de coque são um tanto quanto arbitrárias, sendo relacionadas às origens do material (Fitzer et al., 1995). O átomo de carbono como resultado do desproporcionamento do CO é depositado sob superfície do catalisador (Erdohelyi et al., 1993), enquanto coque é produzido na decomposição ou condensação de matérias primas hidrocarbônicas (Rostrup-Nielsen, 1997).

A cinética de deposição de coque é um fenômeno rápido no início, atingindo um equilíbrio segundo as condições experimentais. É seguramente esta a razão, nos processos envolvendo compostos de carbono, que explica a desativação inicial dos catalisadores (Afonso, 1990). A Figura 8 apresenta o comportamento do percentual de formação de coque *versus* tempo.

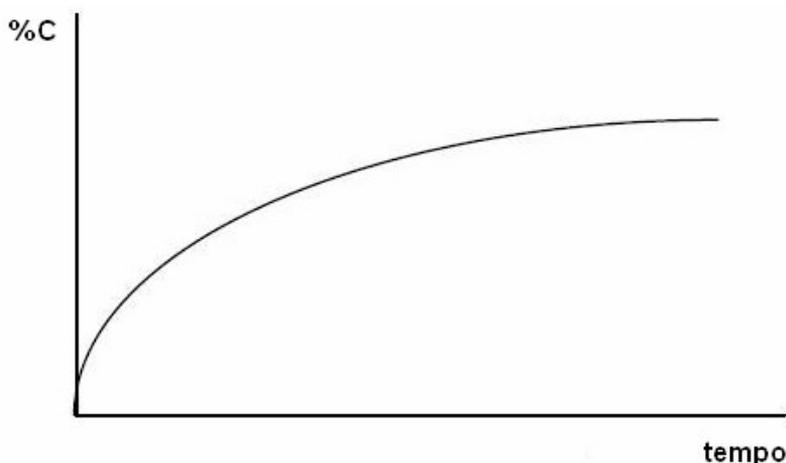


Figura 8 – Percentual de coque formado x tempo de processo (Afonso, 1990).

Contudo, apesar do equilíbrio, a razão atômica H/C, que dá uma ideia da aromaticidade do coque, evolui constantemente; ela cai com o tempo, empobrecendo-se em hidrogênio e tornando o coque mais refratário, o que dificultará mais tarde o processo de regeneração. Isto se dá através de nucleação aromática dos ciclos hidrocarbônicos formados. A presença de heteroátomos (N, S, O), com pares de elétrons disponíveis, favorece a formação de coque (reação de coqueificação) via adsorção sobre os sítios ácidos do catalisador. Contudo o coque pode também servir como moderador de envenenamento. O envenenamento de catalisadores de hidrotratamento por sais de Ni e V pode ser minimizado se o coque é depositado antes dos metais. O filme de coque protege o catalisador e, durante eventual regeneração, o metal é fisicamente removido.

Assim, se o coque é formado, ele pode originar-se de diversas fontes. Devido às elevadas temperaturas de reação, o coqueamento é resultante de reações na fase gasosa que passam por intermediários carbonosos que se condensam na superfície. As reações envolvem polimerização de radicais livres. A formação do carbono na fase mássica ocorre na superfície do catalisador, onde os hidrocarbonetos se dissociam na superfície do níquel para produzir espécies de carbono mais reativas como o  $C\alpha$ , que é provavelmente um carbono atômico. A maioria dos  $C\alpha$  pode ser gaseificado, mas alguns

são convertidos a  $C\beta$ , provavelmente por polimerização ou rearranjo do  $Ca$ . O carbono pode ser gaseificado, encapsulado na superfície ou se dissolver no cristalito de níquel, para se nuclear e precipitar na parte inferior do cristalito (Bartholomew, 1984).

A continuidade deste processo leva à formação do carbono tipo *whisker* ou filamentar, que eleva o cristalito de níquel para a superfície do catalisador, resultando, eventualmente, na fragmentação do catalisador. Este é um dos poucos casos no qual a formação de coque não resulta na desativação do catalisador, em que fragmentos de pequenas porções de encapsulados originam-se de carbono em fase gasosa ou traços de  $C\beta$ . A formação de carbono filamentar pode resultar em um aumento da pressão no leito do catalisador como resultado da fragmentação do catalisador e do coqueamento. O aumento de pressão torna necessária a substituição do catalisador (Trimm, 1997). Bartholomew (1984) mostrou as reações de formação de carbono e coque nos metais expostos a CO ou hidrocarbonetos.

### **II.10.2.3 - Sinterização do suporte/fase ativa**

A desativação dos catalisadores induzida pelo calor é o resultado da perda da área catalítica devido ao crescimento de cristais da fase ativa, bem como da queda da área do suporte devido ao colapso do mesmo (por exemplo, a transformação da alumina a partir de  $800^{\circ}\text{C}$ ). Tais fenômenos são chamados de sinterização.

Afora a óbvia queda da atividade catalítica, as propriedades texturais e de quimissorção são reduzidas. Outro efeito térmico é a transformação de fases cataliticamente ativas em outras não ativas como, por exemplo, a transformação de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  em  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (aluminato de níquel). Aqui, ocorre uma segregação de fases na superfície via mobilidade de espécies, seguida de reação entre elas.

Os processos de sinterização normalmente ocorrem em altas temperaturas, acima de  $500^{\circ}\text{C}$ , e são geralmente aceleradas em presença de vapor d'água. O tempo de exposição e a composição da atmosfera a qual submete-se o catalisador (oxidante/redutora) também têm a sua importância.

## **CAPÍTULO III**

### **ASPECTOS DA METODOLOGIA**

### **III – ASPECTOS DA METODOLOGIA**

A metodologia será dividida em três partes. Na parte I, serão apresentados a síntese dos catalisadores, os suportes pré-selecionados, a síntese de alguns suportes, citando os reagentes utilizados na preparação destes materiais. Na parte II, serão apresentadas as análises utilizadas para caracterização dos catalisadores empregados na reação de reforma seca do metano. Na parte III, os catalisadores preparados e caracterizados serão avaliados nas reações de desidrogenação do cicloexano e reforma seca do metano.

## PARTE I – SÍNTESE DOS CATALISADORES

### III.1 – Materiais e reagentes

Os reagentes abaixo listados foram utilizados na obtenção das cinzas de casca de arroz, na síntese dos catalisadores e análises de caracterização.

#### III.1.1 – Lista de reagentes

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : alumina – DEGUSSA

$\text{SiO}_2$ : sílica – DEGUSSA

$\text{La}_2\text{O}_3$ : óxido de lantânio – VETEC

HCl concentrado (P.A.): ácido clorídrico – VETEC

$\text{HNO}_3$ : Ácido nítrico – VETEC

$\text{H}_2\text{SO}_4$ : Ácido sulfúrico – VETEC

NaOH : hidróxido de sódio – VETEC

CTABr : brometo de cetil trimetil amônio – ALDRICH

TEOS: tetraetoxisilano – ALDRICH

$\text{NiNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  : Nitrato de níquel hexaidratado – VETEC

Gás  $\text{N}_2$ : Gás nitrogênio (White Martins) pureza: 99,999%

Gás  $\text{H}_2$ : Gás hidrogênio (White Martins) pureza: 99,999%

Gás Ar Sintético: (White Martins) pureza: 99,999%

Mistura de gases ( $\text{H}_2$ : $\text{N}_2$ ): White Martins

Mistura de gases ( $\text{H}_2$ : $\text{N}_2$ : $\text{CH}_4$ ): White Martins

#### III.1.2 – O Suporte

O suporte confere ao catalisador porosidade, resistência mecânica e térmica. Do ponto de vista catalítico, o suporte pode apresentar atividade ou não (Figueiredo e Ribeiro, 1997).

Os suportes utilizados foram: CCA;  $\text{SiO}_2$ ; MCM-41;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ . A CCA e o MCM-41 foram sintetizados no laboratório de Catálise – CCT, UENF. Enquanto os outros suportes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  são comerciais. Os dois primeiros são procedentes da DEGUSSA, e os últimos da VETEC.

### III.1.2.1 – Síntese da Cinza de Casca de Arroz (CCA)

A casca de arroz utilizada para obtenção das cinzas de casca de arroz tem origem da cidade de Pancas, no estado do Espírito Santo.

A casca foi lavada por diversas vezes em água destilada, a fim de remover os resíduos mais grosseiros, além da poeira. Após secar em estufa a 100°C, por 12 horas, realizou-se o processo de lixiviação, proposto por Tsay (2000) para remover, então, os demais metais e sais indesejáveis para as cinzas da casca de arroz.

Em um becker de 1000 mL, colocou-se 60,0 gramas de casca de arroz; 500 mL de solução de HCl 10% v/v e deixou-se por 1,0 hora com temperatura de 100°C. Após este período, secou-se a solução e obteve-se cascas de arroz na cor preta. Esse material foi então lavado com água destilada em abundância, até obter o pH em torno de 5,0 ou 6,0. Esse material foi deixado na estufa, a 100°C, secando por 24 horas. A partir daí, as amostras de cascas de arroz lixiviadas foram calcinadas a uma temperatura escolhida fixa de 700°C, sob atmosfera de ar atmosférico, durante todo o trabalho. Na figura 9 são apresentadas fotos das amostras de cinza de casca de arroz submetidas a diferentes tipos de pré-tratamento.



Figura 9 - Processo de preparação das CCA: a) casca de arroz lavada em água destilada e seca a 100°C; b) casca de arroz lixiviada e seca a 100°C; c) cinzas de casca de arroz calcinada a 700°C.

As CCA foram passadas na peneira (MESH 200) e reservadas para posterior impregnação. A Figura 10 apresenta um esquema descrevendo resumidamente o processo de preparação dos catalisadores de CCA.

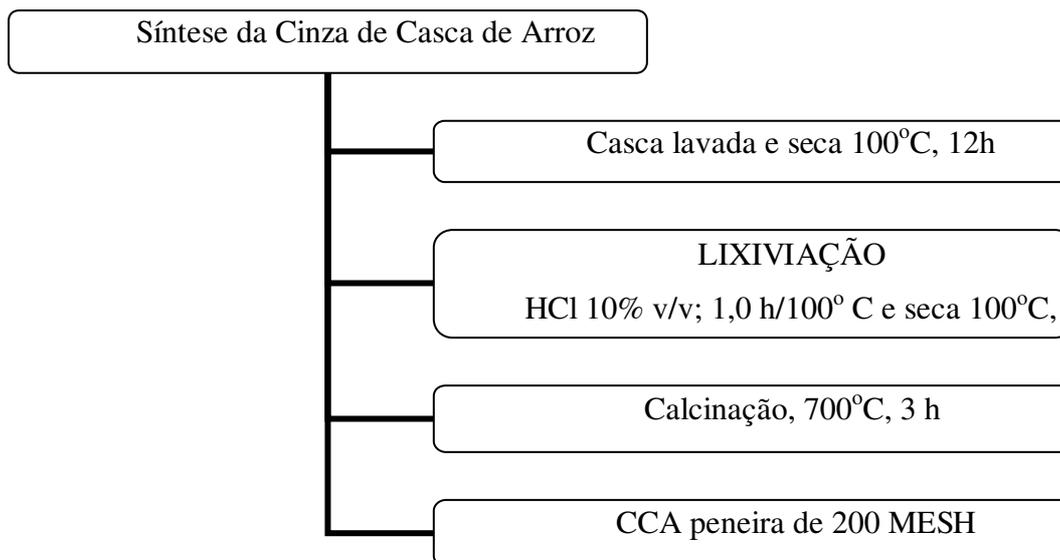


Figura 10 – Fluxograma organizacional da preparação dos catalisadores de CCA.

### III.1.3 – Síntese do MCM-41

O suporte MCM-41 foi sintetizado em laboratório de acordo com o método proposto por Cai et al. (1999). Foram utilizados os reagentes a seguir e as respectivas proporções molares: H<sub>2</sub>O (615): NaOH (0,32) : CTABr (0,125) : TEOS (1) a temperatura ambiente e com agitação. No Becker adicionou-se 4,0 L de H<sub>2</sub>O destilada e dissolveu-se 1,065g de NaOH e, então, adicionou-se 4 g CTABr aproximadamente. Cerca de 20 mL de TEOS foram adicionados lentamente durante a agitação da mistura dos reagentes. Manteve-se sob agitação por duas horas, depois filtrou-se a vácuo, lavando com auxílio de água até obter pH 8,0 e depois secou-se na estufa a 100°C na estufa. O sólido obtido foi macerado e calcinado a 550°C por três horas. Obteve-se área específica de 844 m<sup>2</sup>/g.

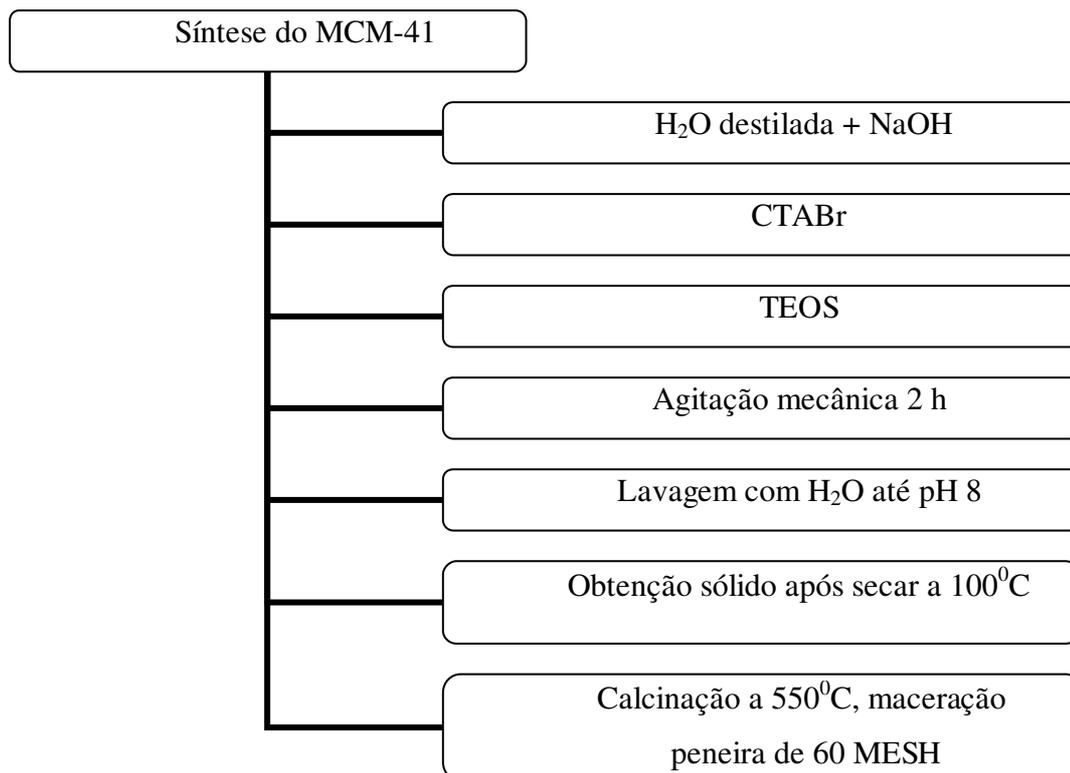


Figura 11 – Fluxograma organizacional da síntese do MCM-41.

### III.1.4 – A Fase Ativa

O precursor utilizado foi  $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , para todos os tipos de suportes utilizados, porém em concentrações diferentes. Para as CCA, a impregnação desejada variou de 1 a 20% de níquel em peso.

### III.1.5 - Impregnação dos catalisadores de CCA.

A preparação dos catalisadores baseou-se no método de impregnação úmida (solução em excesso) para todos os suportes. Para isso, foi utilizado o sal nitrato de níquel hexa hidratado ( $\text{NiNO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ), onde, uma quantidade desse sal, relativa a obtenção de 10% em peso de níquel sobre o catalisador, foi colocada em solução e posta em contato com o suporte, sob agitação constante.

Para cada processo de impregnação foi deixado sob agitação, a CCA com a solução em excesso do sal de níquel, por 12 horas. Secou-se o excesso de água do material em temperatura de 70<sup>0</sup> C, a vácuo, no rota-evaporador. A amostra foi seca em estufa por mais 12 horas, e depois calcinada a 700<sup>0</sup> C por duas horas.

### III.1.6 - Impregnação dos outros suportes

O método escolhido para impregnação dos outros catalisadores, relativos aos suportes MCM-41, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o mesmo aplicado aos catalisadores de CCA, exceto as temperaturas de calcinação, que foi diferente para cada um e, portanto, está relacionada na tabela 3 para todos os catalisadores. Alguns catalisadores como os de suportes SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, já estavam pré-preparados para serem utilizados e, só havia disponível seus catalisadores na forma reduzida. Portanto suas análises físico-químicas foram realizadas somente para os mesmos na forma reduzida.

Tabela 3 – Temperaturas de calcinação dos catalisadores.

<b>Catalisadores</b>	<b>Temperatura de calcinação (°C)</b>
<b>CCA PURA</b>	700
<b>Ni/CCA</b>	700
<b>Ni/SiO<sub>2</sub></b>	550
<b>Ni/MCM-41</b>	500
<b>Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	500
<b>Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	550

Os catalisadores preparados foram caracterizados por técnicas físico-químicas, depois testados na reação superficial de desidrogenação de cicloexano. Em seguida, procedeu-se o acompanhamento do desempenho dos catalisadores na reação de reforma seca do metano. Na figura 12 encontra-se um esquema simplificado do procedimento experimental.

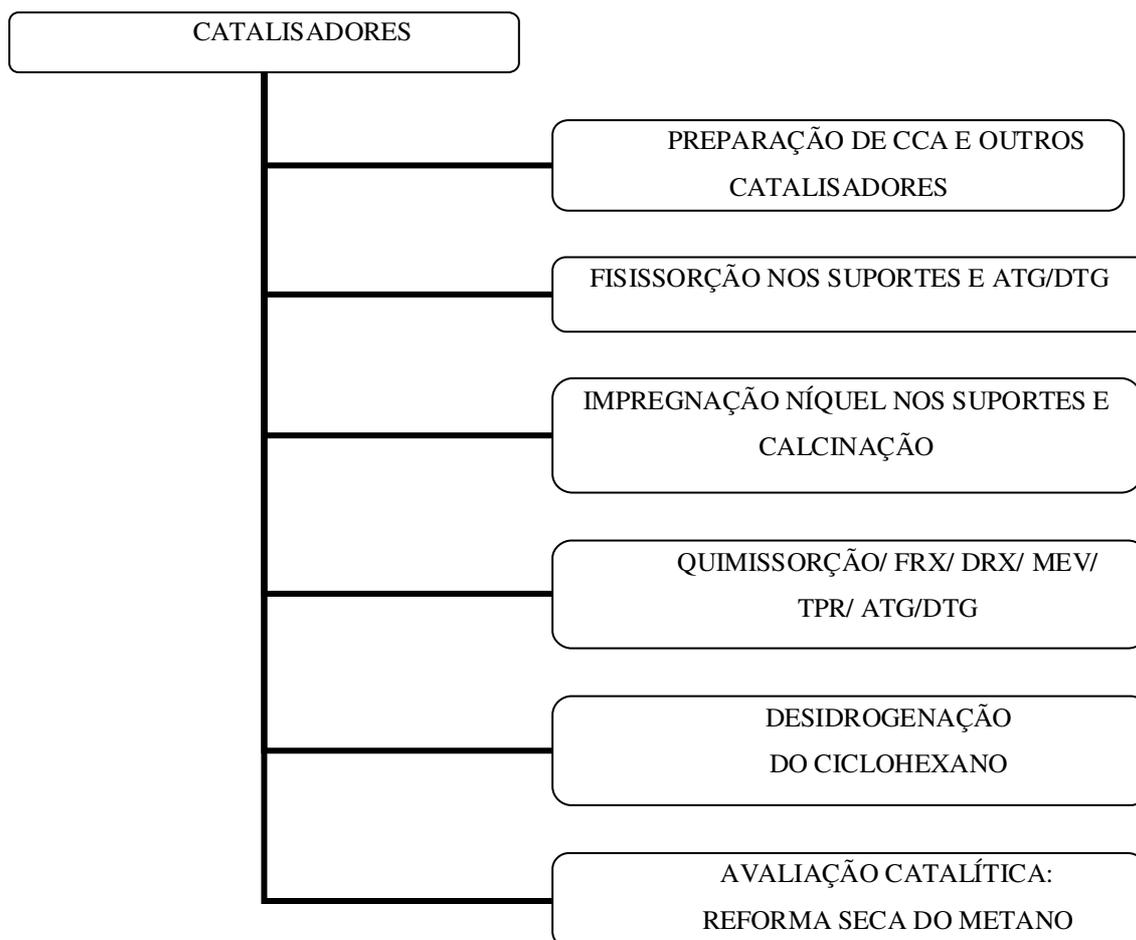


Figura 12 - Fluxograma organizacional da preparação dos catalisadores, caracterizações e emprego na avaliação catalítica.

## **Parte II – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA**

Os catalisadores obtidos foram testados através de ensaios de caracterização Físico-Química para análise estrutural e morfológica.

### **III.2 - ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (ATG E DSC)**

Na área catalítica, a ATG é usada para se estudar o caminho detalhado das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias, objetivando estabelecer a faixa de temperatura, na qual o material adquire composição química definida ou as temperaturas, onde se inicia os processos de decomposição, sinterização, mudança cristalina etc. Desse modo, as curvas de variação de massa em função da temperatura, obtidas a partir de uma termobalança, permitem obter algumas conclusões sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição do composto formado após aquecimento.

Na curva de ATG se avalia a variação da massa em função da temperatura e do tempo de modo que podem ser produzido tanto perda como ganho de massa. Essas variações de massa são características das reações químicas que se produzem durante o experimento. A curva derivada termogravimétrica (DTG) mostra informações sobre a velocidade de perda ou ganho de massa em função do tempo e temperatura. O gráfico permite identificar com maior facilidade as alterações de massa, especialmente quando as perdas são muito pequenas ou também quando existem processos químicos com temperaturas muito próximas.

As curvas de TG foram feitas sob atmosfera de ar sintético (99,999%), com fluxo de 30 mL/min, com rampa de aquecimento 10°C/min, da temperatura ambiente até 850°C, utilizando cerca de 10 mg da amostra em um cadinho de alumina. O equipamento utilizado para as análises TG foi TGA - 50H da SHIMADZU.

DSC é a técnica pela qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura a uma programação controlada de temperatura.

A DSC é uma técnica derivada da DTA, por isso, são consideradas técnicas semelhantes e complementares, pois permitem avaliar as variações entálpicas que ocorrem com uma dada substância durante um processo de aquecimento ou resfriamento.

A palavra “diferencial” enfatiza as medidas que envolvem tanto a própria substância como o material de referência (termicamente estável). A definição dessas duas técnicas foi aprovada pela IUPAC. Assim como a TG/DTG, as técnicas de ATG e DSC vêm sendo amplamente utilizadas na área de fármacos e medicamentos para o desenvolvimento dos mais variados tipos de estudos.

A análise da pureza por DSC é uma técnica bem consolidada, sendo que a metodologia empregada está descrita na Norma ASTM E 928-03 (“Standard test method for purity by differential scanning calorimetry”). O método avalia a pureza do composto por meio de uma análise do pico de fusão obtido, aplicando a lei da depreciação do ponto de fusão de Van't Hoff (que prevê a depreciação do ponto de fusão do composto puro devido à presença de impurezas) (A VAN DOOREN, 1984).

A lei assume algumas considerações, e dessa forma, esta somente é válida quando: o material fundido é uma solução ideal na qual as impurezas são solúveis; o conteúdo das impurezas é inferior a 2,5 % mol; o processo de fusão ocorre em condições de quase-equilíbrio termodinâmico; a capacidade térmica do sólido é igual à do líquido; as impurezas são insolúveis no estado sólido; o composto não se decompõe ou não reage com atmosfera e/ou com as impurezas; não existem transições próximas da temperatura de fusão; a entalpia de fusão é independente da temperatura; o sólido é totalmente cristalino (A VAN DOOREN, 1984).

As curvas de DSC foram feitas sob atmosfera de nitrogênio (99,999%), com fluxo de 30 mL/min, com rampa de aquecimento 10<sup>0</sup>C/min, da temperatura ambiente até 600<sup>0</sup>C, utilizando cerca de 8 mg da amostra em um cadinho de alumina realizando ensaio vazio do cadinho. O equipamento utilizado para as análises TG foi TGA - 50H da SHIMADZU. As curvas de termogravimetria derivada foram obtidas pela diferenciação das curvas de TG.

### **III.3 – DIFRAÇÃO DOS RAIOS - X (DRX)**

Os raios-X são ondas eletromagnéticas consideradas radiações ionizantes. Os raios são gerados a partir de elementos que emitem determinada quantidade de fótons que são colimados e direcionados sobre o material a ser caracterizado, que então os difrata em determinado ângulo; estes raios-X difratados são detectados e transformados em sinais. Esses sinais, no caso de identificação de materiais, são comparados com a literatura, de forma que se confirma a presença da fase desejada e/ou a presença de

outras fases. Os sinais emitidos são representados como um gráfico de intensidade, cuja unidade é expressa em contagens por segundo (cps), em função do ângulo de varredura ( $2\theta$ , conhecido como ângulo de Bragg) (Bish & Reynolds, 1989). As principais aplicações dessa técnica na caracterização de materiais sólidos são identificar se determinado material é ou não cristalino, verificar a pureza desse material (se a fase desejada e/ou quanto dela se encontra no material) determinar a cristalinidade desse material com relação a outro considerado como padrão (Atkins, 2001). Para determinar os parâmetros da cela unitária é necessário primeiro conhecer as distâncias interplanares do cristal. A distância interplanar é determinada pela lei de Bragg, a qual é dada pela equação de Scherrer (Kenkel, 2003):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \text{sen } \theta_{(hkl)} \quad (3.1)$$

Onde:

$n$  = ordem de difração (normalmente considera-se  $n=1$ )

$\theta_{(hkl)}$  = ângulo de difração em graus

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente (Å)

$d_{(hkl)}$  = distância interplanar para os conjuntos de planos  $hkl$

Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos em um equipamento Shimadzu, X ray Spectrometer XRD - 7000, utilizando radiação, Cu-K $\alpha$  (comprimento de onda=1,540 Å). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 20° a 120°, usando um passo de 0,04° e um tempo de contagem de três segundos por passo.

As fases presentes nas amostras foram identificadas com a ajuda do banco de dados JCPDS - Joint Committee on powder Diffraction Standards (Jenkins, 1986).

O tamanho dos cristalitos ( $L_{hkl}$ ) foi determinado usando a Equação de Scherrer, com os valores de largura a meia altura (FWHM – full width at half maximum, em graus) do pico referente ao plano cristalográfico  $hkl$ .

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos(\theta_{hkl}) \cdot \Delta 2\theta_{hkl}} \quad (3.2)$$

K é a constante de Scherrer e depende da forma do cristalito, sendo admitida  $K = 0,893$  (BOND, 1987) para partículas cúbicas.

$\Delta 2\theta_{(hkl)}$  é a largura à meia altura do pico de difração, em radianos, ou seja:

$$\Delta 2\theta_{hkl} = \frac{FWHM \cdot \pi}{180} \quad (3.3)$$

### III.4 – MEDIDA DE ÁREA ESPECÍFICA – MÉTODO B.E.T

O método científico utilizado para cálculo da área foi elaborado por Braunauer, Deming e Teller (B.E.T.) (Bélgica, Patente nº 635.426, 1964) e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de  $N_2$  ( $V_m$ ) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido. A equação proposta é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação polimolecular, levando-se em conta a energia de condensação envolvida (Ciola, 1981):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P_0}{P} \quad (3.5)$$

Na equação linear B.E.T.:

$V$  = Volume de  $N_2$  adsorvido à pressão relativa  $P/P_0$ ;

$V_m$  = Volume de  $N_2$  para cobrir o adsorbato com uma camada monomolecular ;

$P_0$  = pressão de saturação do  $N_2$  líquido;

$C$  = uma constante na qual intervém a energia de condensação.

Representação:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.6)$$

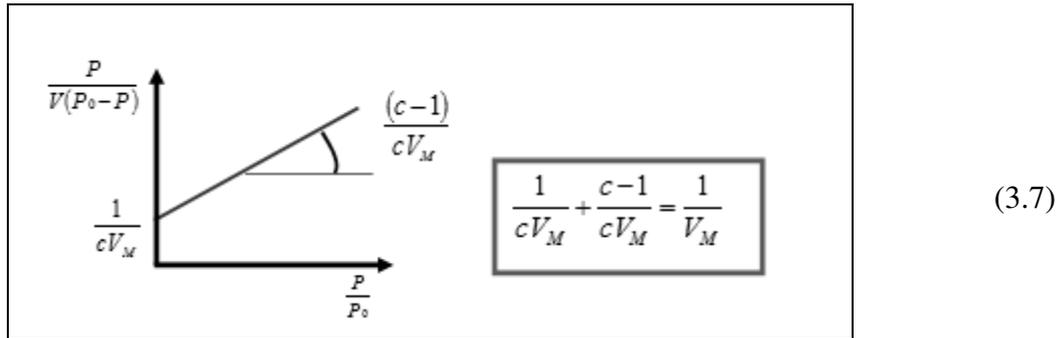


Figura 13 – Método experimental aplicado à equação de B.E.T..

- Observações a respeito do método B.E.T.:

$V_m$ : volume de gás adsorvido para formar uma monocamada

Aplicando  $PV = nRT$

Determinamos  $n_m$ : número de mol de gás correspondendo à  $V_m$ . Como as medidas foram feitas para uma massa exata de sólido (g):

$n_m$ : número de mol/g; para formar a monocamada

Conhecendo  $a_m$ : área ocupada por uma molécula adsorvida:

$S$ : valor da área específica da amostra

$$S = n_m \cdot N \cdot a_m \quad (3.8)$$

$$[S] = \text{m}^2/\text{g}$$

$N$ : número de Avogadro =  $6,02 \times 10^{23}$

Para  $N_2$ ,  $T = 77 \text{ K}$

$$a = 0,162 \text{ nm}^2$$

B.E.T. aplica-se geralmente para  $0,05 < P/P_0 < 0,3$ .

Uma característica importante dos sólidos porosos em relação à adsorção física é a falta de coincidência entre as curvas de adsorção e dessorção. Observa-se experimentalmente que depois de haver sido completada a curva de adsorção e uma vez alcançada a pressão de saturação do gás ( $P/P_0=1$ ), ao se reduzir gradualmente a pressão e efetuar o caminho inverso, os valores do volume adsorvido não seguem a curva

original. Esta falta de coincidência entre as curvas recebe o nome de histerese (Droguett, 1983).

O teste foi realizado à temperatura de nitrogênio líquido, de ponto de ebulição - 196<sup>o</sup> C, à pressão 1 atm, com o equipamento Quantachrome Instruments, modelo Autosorb - 1C. As isotermas de adsorção foram medidas a 77 K, variando a pressão relativa ( $P/P_0$ ) de  $1,0 \times 10^{-7}$  a 1,0.

### III.5 – MEDIDA DA SUPERFÍCIE ATIVA POR QUIMISSORÇÃO

A quimissorção seletiva de gases é uma técnica bastante utilizada para obtenção da área específica metálica de catalisadores. A técnica se baseia na quantificação da área metálica em catalisadores mono ou bi metálicos, normalmente realizados por meio de quimissorção seletiva de gases específicos ( $H_2$ , CO e  $O_2$ ). A partir da quantidade de gás adsorvido quimicamente na superfície metálica e do fator de adsorção entre o gás e o metal, pode-se determinar tanto a área quanto a dispersão do metal sobre a superfície do suporte.

A adsorção química de  $H_2$  (molécula de adsorbato) foi realizada para determinação da área metálica dos catalisadores de níquel suportados e dispersão metálica (número total do metal expostos) nos catalisadores. O objetivo primordial da técnica de quimissorção é determinar o número de sítios presentes na amostra. Na prática, o que é medido é a capacidade de quimissorção da amostra a diferentes pressões de gás hidrogênio. Através da quantidade de átomos de hidrogênio adsorvidos e da relação estequiométrica com os átomos de níquel, pode-se determinar a área metálica ativa.

A estequiometria de adsorção do metal e a molécula de adsorbato ( $Ni/H_2$ ) é 2 átomos por molécula (2:1), ou seja, cada molécula de  $H_2$  adsorve 2 átomos de níquel. O pré-tratamento da amostra foi realizado em célula de quartzo a uma temperatura de 373 K por duas horas para eliminação de água. Posteriormente realizou-se a medida de ativação catalítica a temperatura de 846,16 K e a análise a 306,33 K. A isoterma é obtida onde pode-se obter dados de dispersão metálica e área metálica do catalisador.

### III.6 - FLUORESCÊNCIA DE RAIOS - X (FRX)

A fluorescência de raios X é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente.

Na fluorescência de raios X usa-se uma fonte de radiação gama (ou radiação X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar. Os fótons gama emitidos pela fonte são absorvidos pelos átomos da substância através de efeito fotoelétrico, deixando esses átomos em estados excitados. Com elevada probabilidade, os elétrons arrancados ao átomo por efeito fotoelétrico situam-se nos níveis mais K ou L. Quando o átomo retorna ao seu estado fundamental, podemos observar fótons X correspondentes às transições eletrônicas  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow K$  ou  $M \rightarrow L$ . O espectro de energia correspondente a estas transições é único para cada tipo de elemento, permitindo fazer a sua identificação.

Os resultados da análise química proporcionam informações valiosas sobre a caracterização dos catalisadores. Entretanto, estes dados podem ser insuficientes se as características cristaloquímicas das espécies presentes, bem como as suas quantidades relativas, não forem conhecidas. Assim, os resultados das análises químicas devem ser analisados em paralelo com resultados provenientes da aplicação de outras técnicas, tais como: difração de raios-X, análises térmicas, microscopia eletrônica etc. A FRX é uma técnica que vem sendo cada vez utilizada na análise química de vários materiais, devido à sua simplicidade, rapidez e precisão.

Os equipamentos de que hoje se dispõe permitem analisar todos os elementos químicos com número atômico ( $Z$ )  $> 9$  em concentrações compreendidas entre 100% e poucos ppm. A base técnica deste método consiste em excitar todos os elementos químicos presentes numa espécie por um feixe policromático de raios X com energia conveniente, emitindo radiações características, secundárias ou de fluorescência. Estas radiações são dispersas por cristais adequados de modo que as radiações características dos elementos possam ser resolvidas e captadas por detectores.

No método do padrão interno, a intensidade da linha de fluorescência do elemento a quantificar é comparada com a linha de fluorescência de um elemento padrão interno que foi adicionado à amostra em quantidade conhecida e fundido conjuntamente (Lachance & Chaisse, 1995).

Como os métodos que empregam a FRX não são métodos analíticos absolutos, a concentração de um elemento é determinada por comparação entre a intensidade da linha característica respectiva e a intensidade da mesma linha na amostra referência que contém o elemento em quantidade conhecida.

A técnica de fluorescência de raios-X foi empregada na determinação da composição química dos catalisadores estudados. Na preparação da amostra para análise, fez-se uma pastilha do pó da amostra, de cerca de 300 mg, e esta foi analisada sem vácuo. Esta análise foi realizada no equipamento Shimadzu, X-ray Spectrometer EDX-900, instalado no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV/CCT) da UENF.

### **III.7 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) COM ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X**

Uma etapa importante no processamento de materiais porosos é a determinação da composição química, qualitativa e quantitativa, que pode ser feita por microscopia eletrônica de varredura, assim como o estudo da morfologia do pó e da distribuição do tamanho de partículas. Esta é uma técnica muito utilizada, pois permite a análise de superfícies rugosas e lisas e, dependendo do equipamento empregado, pode se obter aumentos altos, com resolução de imagem excelente. A microscopia eletrônica de varredura consiste em incidir um feixe de elétrons de alta energia na amostra, a fim de se obter uma imagem. O feixe de elétrons pode sofrer uma interação inelástica (quando há transferência de energia do elétron primário para os átomos da amostra) com a amostra, causando uma pequena mudança de direção e conseqüente perda de energia, originando-se um sinal de imagens por elétrons secundários (ES). Outro tipo de interação permitida entre os elétrons e a amostra também ocasiona mudança de direção sem, no entanto, perda de energia. Esta interação elástica dá origem à imagem por elétrons retro espalhados. Por fim, a interação inelástica produz raios X, que podem ser utilizados para a identificação analítica.

As amostras foram preparadas em um porta-amostra de aço revestido com cobre, que foi previamente limpo com acetona e metanol, sendo posteriormente afixada uma fita de carbono, onde a amostra na forma de pó foi depositada e metalizada com ouro, em um metalizador IC-50m ion-coater da Shimadzu, com corrente de ionização de 6 mA por 5 minutos. Os catalisadores foram analisados no equipamento de MEV da marca Shimadzu Modelo Super Scan SSX-550, com EDS acoplado (Energy Dispersive

Spectroscopy), que permite uma melhor compreensão da morfologia e composição dos sistemas analisados, através da obtenção das imagens de elétrons secundários (SE). Este equipamento está instalado no Laboratório de Materiais Avançados da UENF (LAMAV).

### **III.8 - REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)**

O método de redução à temperatura programada tem como fundamento a medida do consumo de hidrogênio (ou outro agente redutor) associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mistura gasosa de hidrogênio como agente redutor, diluído em gás inerte, o que permite a medida do consumo de hidrogênio mediante um detector de condutividade térmica.

Evidentemente, outros gases ou suas misturas, tais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos ou amônia podem, em casos específicos, ser utilizados como agentes redutores na aplicação da redução à temperatura programada (Cordero, 1995).

Esta técnica é muito empregada na caracterização de catalisadores metálicos, por ter diversas aplicações. Ela permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução das espécies metálicas no suporte, analisando a redutibilidade destas espécies. Esta técnica permite a análise de possíveis interações existentes entre metal e suporte, metal e promotor, além de metal e veneno (Passos, 1990; Agnelli et al., 1987).

O método de preparação dos catalisadores e os diferentes métodos de ativação podem provocar mudanças na natureza das espécies metálicas que podem ser observadas pela utilização da técnica de TPR.

Dependendo da redutibilidade dos compostos presentes na superfície do catalisador, um ou mais picos podem ser obtidos, associados a quantidades consumidas do redutor em temperaturas bem características.

O equipamento utilizado para as medidas de TPR foi montado com o auxílio do detector de condutividade térmica GCROM 8000 PC. A ele foi acoplado uma unidade de medição, como pode ser observado na figura 14. Esta unidade de medição contém um reator de aço de leito fixo, com lã de vidro para acomodar o catalisador, além de um sistema de gases, de 3% de H<sub>2</sub> em nitrogênio. O reator foi aquecido por um forno cerâmico, controlado por um programador linear de temperatura. A taxa de aquecimento foi monitorada por um termopar tipo K situado na parede do forno,

enquanto que a temperatura do reator foi medida por outro termopar tipo K, situado na parede externa do reator.

Para a realização das medidas, empregou-se cerca de 100 mg das amostras, que foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 800°C.

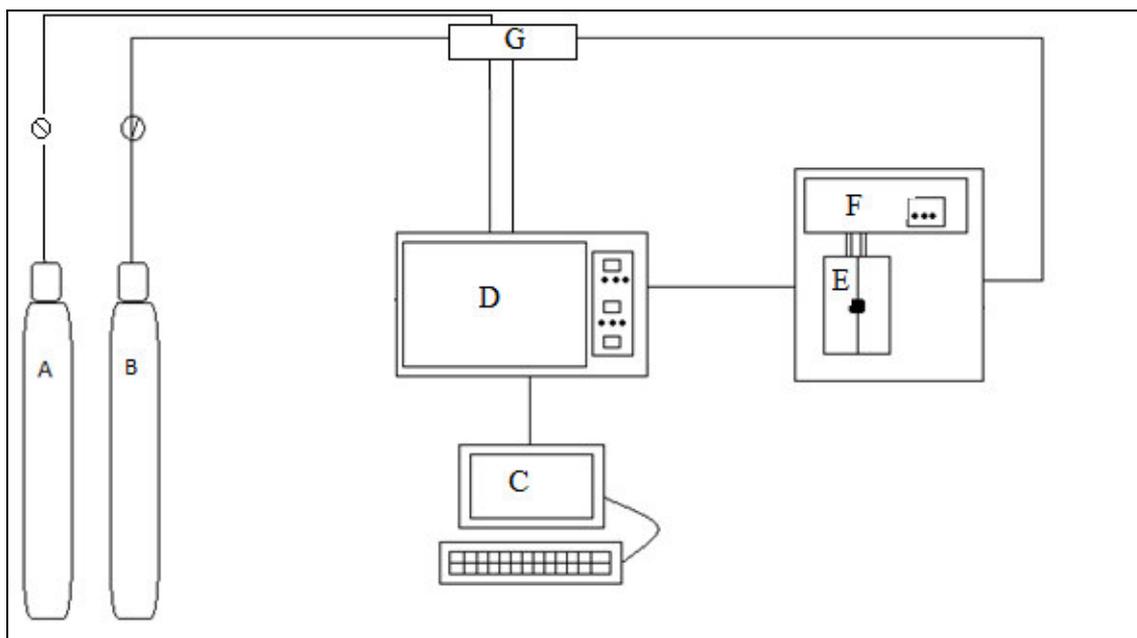


Figura 14 - Esquema da planta para análise de TPR. A = cilindro da mistura  $H_2 / N_2$ ; B = cilindro de gás nitrogênio; C = computador; D = cromatógrafo; E = forno; F = regulador de temperatura e taxa do aquecimento do forno; G = sistema de válvulas dos gases.

### PARTE III – AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES

Nesta parte do trabalho foram primeiramente quantificados os sítios metálicos, de maneira indireta, empregando uma reação insensível à estrutura, como é o caso da desidrogenação do cicloexano e, na segunda parte avaliar os catalisadores preparados e caracterizados na reação de reforma seca do metano, visando a produção de gás de síntese e hidrogênio.

### III.9 - DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO

A reação de desidrogenação do cicloexano vem sendo empregada como técnica auxiliar de caracterização, por ser insensível à estrutura da fase ativa de catalisadores de metal nobre suportado.



A desidrogenação do cicloexano é uma reação insensível à estrutura. Portanto, é função apenas do número de sítios ativos expostos na superfície do catalisador, e não da disposição dos átomos na superfície (Rothemberg 2008). Sendo assim, a taxa da reação é diretamente proporcional ao número de sítios ativos, sendo uma medida indireta da dispersão da fase ativa. Pode-se medir então, a eficiência de um catalisador através da taxa de reagente/catalisador que consiste na frequência de turnover (TOF), ou turnover number (número de turnover – TON). A frequência de turnover nessa reação pode fornecer informações valiosas sobre o número de sítios ativos e interações da fase metálica com o suporte.

A reação teste de desidrogenação do cicloexano foi realizada em um reator de aço, de leito fixo, preenchido com lã de vidro acima e abaixo do leito catalítico formado com 0,200g da amostra. A pressão do gás da reação foi de 1 atm, com fluxo de 30 mL/min, à temperatura de 300<sup>0</sup>C, com taxa de aquecimento de 10<sup>0</sup> C/min.

Para a primeira etapa de ativação da amostra foi utilizado gás H<sub>2</sub> com fluxo de 20 mL/min por 90 minutos, à temperatura de 500<sup>0</sup>C. A mistura gasosa reacional foi obtida pelo arraste de vapor de cicloexano contido num saturador, mantido à temperatura de 12<sup>0</sup>C, por onde passa uma corrente de H<sub>2</sub>. Neste saturador foi colocado 50,0 mL de cicloexano e adaptou-se ao sistema de resfriamento do banho termostático (Figura 16). A temperatura da água de resfriamento foi controlada pela utilização de um aparelho refrigerador da FLUXO TECNOLOGIA dotado de controlador eletrônico de temperatura.

O reator foi adaptado em uma unidade de avaliação catalítica, dotada de um sistema reacional, uma unidade de detecção e um cromatógrafo GCROM GERAÇÃO 8000 com detector FID para análise dos resultados (Figura 16), e utilizando o software WinCrom BL (02 canais) para aquisição de dados.

As temperaturas dos componentes do cromatógrafo foram: coluna: 80<sup>0</sup>C; detector: 150<sup>0</sup>C; injetor: 120<sup>0</sup>C.

A planta do esquema da reação de desidrogenação do ciclohexano é demonstrado na Figura 15.

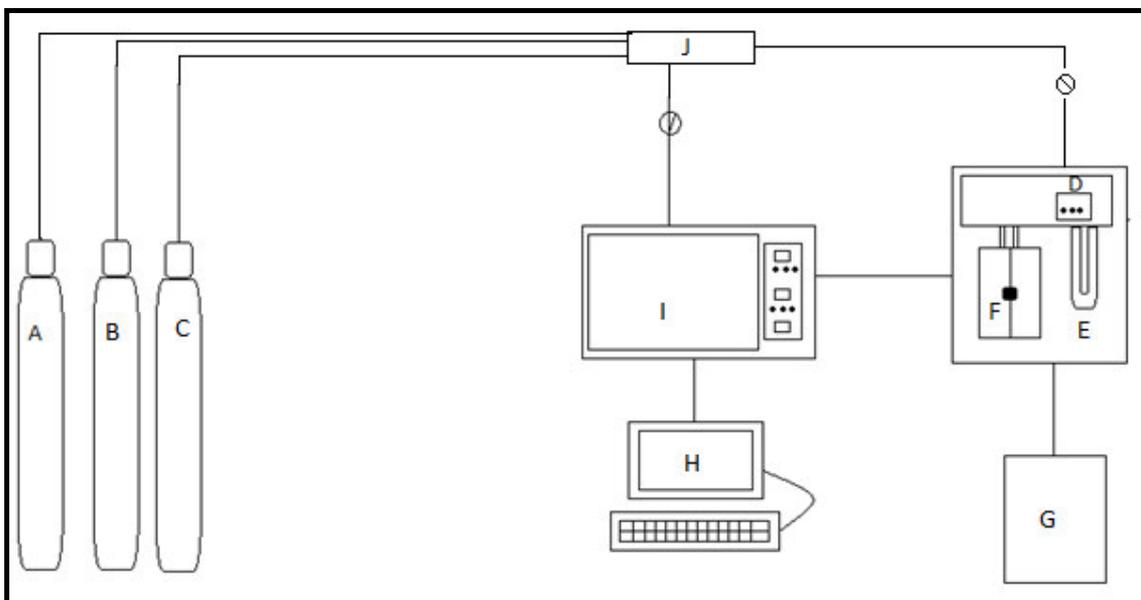


Figura 15 - Esquema da planta de reação da desidrogenação do ciclohexano. A = cilindro de gás  $N_2$ ; B = cilindro de gás  $H_2$ ; C = cilindro de gás Ar Sintético; D = regulador de temperatura e taxa de do aquecimento do forno; E = saturador contendo ciclohexano; F = forno; G = banho termostático; H = computador; I = cromatógrafo; J = sistema de válvulas dos gases.



Figura 16 - Foto ilustrativa do sistema de reação teste de desidrogenação do ciclohexano.

### **III.10 - REFORMA SECA DO METANO**

#### **III.10.1 - Redução das amostras**

A reação de reforma seca do metano foi realizada em um reator de aço, de leito fixo, preenchido com quartzo acima e abaixo do leito catalítico, formado com 0,100 g de amostra. Os catalisadores foram reduzidos a 500°C, sob fluxo de 30 mL/min de H<sub>2</sub> durante 1 hora, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

#### **III.10.2 - Teste catalítico**

Os testes catalíticos foram conduzidos nas temperaturas de 500°, 600° e 700°C, com fluxo da mistura de gás de 60 mL/min, e composição volumétrica de CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> na proporção 10:10:80, respectivamente. A reação ocorreu por 6 (seis) horas e o efluente foi analisado através da utilização de dois procedimentos diferentes, devido à composição do gás efluente. Utilizou-se um detector de condutividade térmica, componente do sistema cromatográfico de análise, e detecção por sistema de análise infravermelho, mostrado na figura 17 para os gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO. Nesse último caso, os gases eram recolhidos em sacos especiais e enviados ao sistema de análise por uma bomba de sucção acoplada ao sistema.

As temperaturas dos componentes do cromatógrafo foram: coluna 80°C; temperatura do detector: 150°C; temperatura do injetor: 120°C.

A planta do esquema da reação de desidrogenação do ciclohexano é demonstrado na Figura 18.

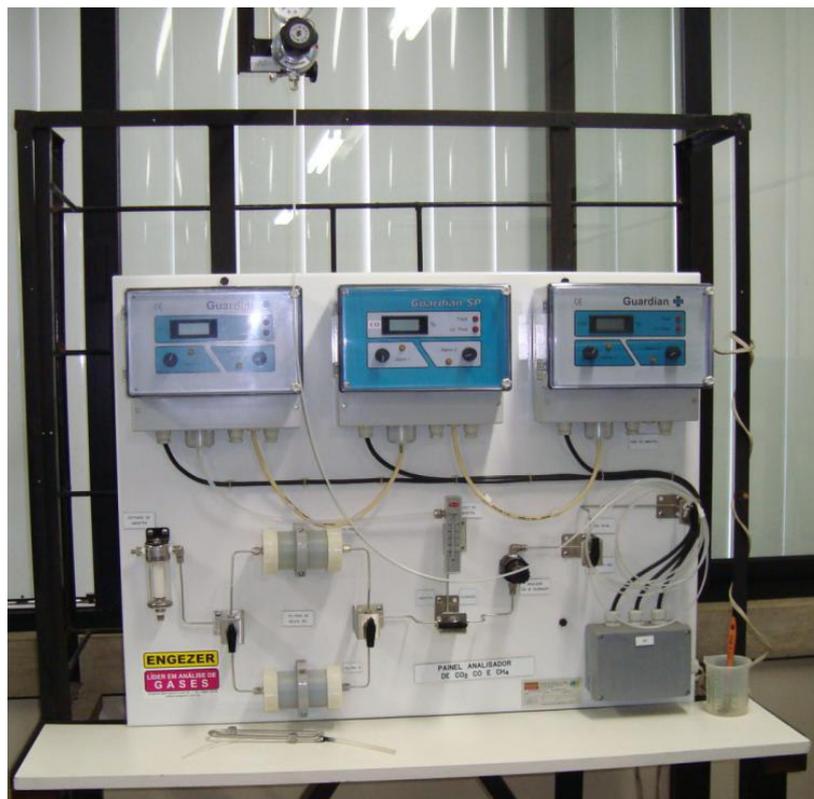


Figura 17 - Sistema de análise infravermelho para  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ .

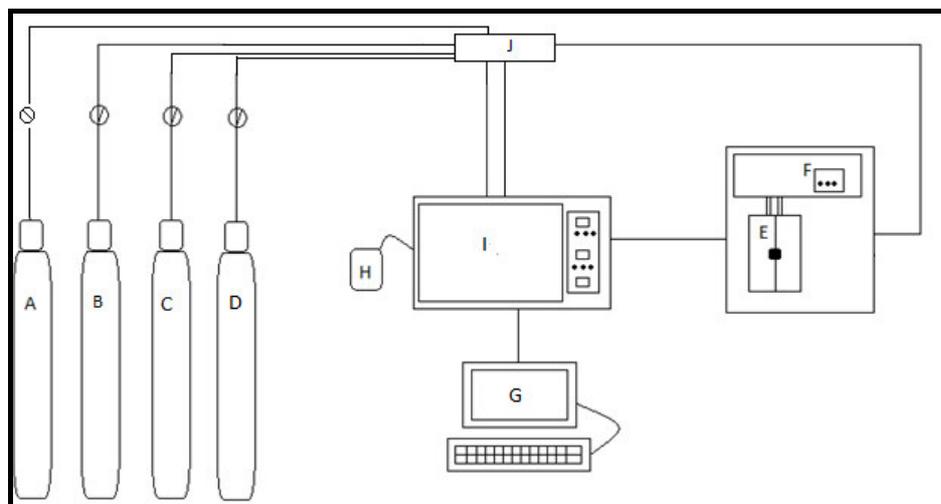


Figura 18 – Esquema da planta de reação de reforma seca do metano. A = cilindro de gás  $\text{N}_2$ ; B = cilindro de gás  $\text{H}_2$ ; C = cilindro de ar sintético; D = cilindro de mistura de gás da reação; E = forno; F = regulador de temperatura e taxa de aquecimento do forno; G = computador; H = saco coletor de gases; I = cromatógrafo; J = sistema de válvulas dos gases.

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### PARTE I – SÍNTESE DOS CATALISADORES

#### IV.1 – ESCOLHA DOS SUPORTES

Inicialmente, foi proposto o uso de suportes obtidos das cinzas de casca de arroz (CCA) para síntese dos catalisadores.

Pesquisas sobre o potencial dos resíduos como fonte de sílica estão fundamentadas no fato de que, extraída a matéria orgânica, os compostos alcalinos e alcalino-terrosos indesejáveis, cerca de 95% de sílica no estado amorfo pode ser obtida, além de ser possível a obtenção de material com elevada área específica (Della, 2006; Oda, 2003; Prasetyoko, 2006).

A sílica da casca de arroz pode ser obtida através do tratamento com solução de um ácido, processo chamado de lixívia, o qual extrai os metais existentes na casca, podendo variar o ácido e também as concentrações. Segue-se a lavagem com água destilada e queima da parte orgânica, eliminando o carbono da casca, pelo processo de calcinação na presença de oxigênio.

Para o processo de lixívia, foram testados diferentes ácidos como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$ . Dentre estes, o ácido escolhido para o processo de lixiviação foi o  $\text{HCl}$ . Considerou-se o fator de ser menos poluente, pois o íon cloreto poder ser lavável e descartado sem causar problemas ambientais, levando-se em conta que este obteve o rendimento de acordo com a literatura, de aproximadamente 95% (Houston, 1972).

O processo de calcinação da casca para obtenção das cinzas é muito importante, pois implica nas propriedades físico-químicas de um catalisador, como a área e distribuição de poros ideais para serem empregados na reação em questão. Quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, de acordo com Ciola (1981), melhor será a conversão nos produtos. Para isso foi necessário encontrar a temperatura e o tempo ideais de calcinação das amostras. O teste inicial de temperatura a  $500^\circ\text{C}$ , por duas horas, resultou numa CCA parcialmente calcinada, com coloração amarronzada. A  $600^\circ\text{C}$ , por duas horas, a CCA apresentou-se branca, porém com área relativamente menor e, enfim, a  $700^\circ\text{C}$ , foi possível obter uma área mais elevada com o tempo de duas horas de calcinação, sendo estas as condições escolhidas para serem empregadas no processo de preparação dos suportes de CCA.

Como meta de comparação, outros catalisadores de níquel já utilizados nesta reação de reforma, foram escolhidos também para este estudo, empregando alguns suportes típicos como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> comercial. O suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é utilizado frequentemente como suporte para catalisadores de reforma. A forma gama é mais estável termicamente e não diminui sua área específica tão facilmente como a alumina de forma eta, e também, nas reações catalíticas industriais (Edgar, 1983).

O suporte MCM-41 foi escolhido por possuir área específica de valor bem elevado, comparado à área dos outros suportes, tendo em sua composição somente a SiO<sub>2</sub>, com estrutura hexagonal de mesoporos. O suporte La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi utilizado neste trabalho, pois é um óxido muito ativo, utilizado na reforma a vapor do etanol, relatado por Fatsikostas et al. (2002), onde o NiLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por impregnação. Os resultados revelaram que o catalisador de NiLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou alta atividade e seletividade para produção de hidrogênio, conversão do metano e também apresentou grande estabilidade na reforma a vapor do metano.

#### IV.2 – ESCOLHA DO PRECURSOR

De acordo com estudos, é comum o preparo de catalisadores de materiais mesoporosos utilizando o precursor nitrato de níquel. O depósito do metal é realizado através do método de impregnação por via úmida. Existem outros precursores, como acetato de níquel ou citrato de níquel. O nitrato de níquel foi escolhido para o trabalho, pois além de apresentar bons resultados após tratamentos térmicos, também se concluiu que, somente a preparação deste catalisador por impregnação via úmida com precursor nitrato de níquel, é possível para se obter catalisadores com teores de níquel maiores que 5% (Ziolek et al., 1998 e Cui, et al., 1997). Estes catalisadores indicaram partículas de óxido de níquel de grande tamanho em resultados de difrações de raios-X, após calcinação, e um grande decréscimo da área específica e do também de volume de poro (Cui et al., 1997; Yue et al., 1997).

Existem outros métodos de impregnação já testados para este tipo de material, como síntese *in situ* e troca iônica (Junges et al., 1998). Resultados de fisissorção demonstraram que estes métodos não são ideais para estes materiais. O método escolhido para deposição do níquel em solução aquosa sobre a superfície dos suportes foi de impregnação. Esse processo ocorre quando certo volume de solução, contendo um precursor do elemento ativo do catalisador, entra em contato com o suporte sólido

(Schwarz,1995). O método de impregnação usando um excesso de solução é chamado de impregnação por via úmida, tendo sido aplicado neste trabalho.

## PARTE II – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### IV.3 - ANÁLISE QUÍMICA DOS CATALISADORES

Os teores metálicos dos vários catalisadores preparados foram determinados pela utilização da técnica de Fluorescência de Raios X. Os vários teores obtidos podem ser visualizados na tabela 4.

Tabela 4 – Teores de níquel nos catalisadores.

Catalisadores	Teor de Ni%
<b>CCA PURO</b>	-
<b>NiCCA1</b>	0,9
<b>NiCCA2</b>	4,5
<b>NiCCA3</b>	10,5
<b>NiCCA4</b>	15,0
<b>NiCCA5</b>	19,0
<b>Ni/SiO<sub>2</sub></b>	12,9
<b>Ni/MCM-41</b>	7,9
<b>Ni/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,6
<b>Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	17,5

### IV.4 - ANÁLISE TEXTURAL

As medidas de Área específica para cada suporte foram realizadas e seus valores listados na tabela 5.

Tabela 5 – Estudo da área específica dos suportes.

SUPORTES	ÁREA ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /g)
CCA	220
SiO <sub>2</sub>	140
MCM-41	844
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	156
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4

Os nomes pelos quais serão citados cada catalisador foram definidos e colocados na Tabela 6, assim como a respectiva temperatura de calcinação de cada um, teores de níquel obtidos por Fluorescência de raio-X, as áreas específicas obtidas por fisissorção e valores de volume de poros, obtidos pela aplicação do método DFT aos resultados de adsorção de N<sub>2</sub> a -196<sup>o</sup>C.

Tabela 6 – Área Específica, temperatura de calcinação teores de níquel, área específica e volume de poros para os catalisadores (e suporte de CCA) preparados.

Catalisadores	Temperatura de calcinação (°C)	Teor de Ni%	Área Especifica (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)
CCA PURO	700	-	220	0,23
NiCCA1	700	0,9	186	0,21
NiCCA2	700	4,5	173	0,21
NiCCA3	700	10,5	175	0,20
NiCCA4	700	15,0	143	0,17
NiCCA5	700	19,0	146	0,17
Ni/SiO <sub>2</sub>	550	12,9	192	0,52
Ni/MCM-41	500	7,9	205	0,61
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	4,6	123	0,32
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	550	17,5	13,7	0,12

Os catalisadores de CCA, apresentados na tabela 6, foram calcinados à temperatura de 700<sup>0</sup>C, assim como seu respectivo suporte. No caso dos catalisadores suportados em CCA, esses teores variam na seguinte ordem crescente: 0,9%, 4,5%, 10,5%, 15% e 19%. No caso dos outros catalisadores os teores obtidos foram: 4,6% para a alumina, 7,9% para o MCM-41, 12,9% para a sílica e 17,5% para o óxido de lantânio.

Pode se verificar, pela análise da tabela 6, que após impregnação, para os catalisadores de CCA, as áreas e volume de poros obtidos são menores que a do suporte respectivo sem impregnação. Este decréscimo da área pode ser atribuído a um aumento na densidade do material após a adição do níquel. Além disso, nem uma mudança da condensação capilar, ou diminuição significativa de tamanho de poro ocorre, o que indica que não há bloqueio de poros.

Pode-se ainda verificar, que o catalisador Ni/MCM-41 teve sua área específica muito diminuída, de acordo com o valor da tabela 4 ( $A = 844 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

#### **IV.4.1 - Isotermas de adsorção e distribuição de volume de poros**

##### **IV.4.1.1 - CCA e NiCCA**

As isotermas de adsorção e dessorção para os catalisadores de CCA PURO e NiCCA, com os teores de níquel variados, os perfis são muito similares entre si e, apresentaram-se como do tipo IV, que é característico de materiais mesoporosos (poros de diâmetro 2 – 50 nm), de acordo com a IUPAC (1976) nos quais ocorrem o fenômeno de condensação capilar, responsável pela presença de histerese nas isotermas de adsorção e desorção. O tipo de histerese relativo ao comportamento das isotermas de CCA é a do tipo H3, caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente à vertical ( $P/P_0 = 1$ ). Esta histerese está associada a agregados não rígidos de articular lamelares, originando poros em fenda (Figueiredo & Ribeiro; 1989).

O perfil das isotermas, que se mantém similar para diferentes teores de níquel indica que pode haver uma estabilidade na estrutura porosa as CCA. Os perfis dessas isotermas pode ser acompanhado de acordo com as figuras 19 a 24.

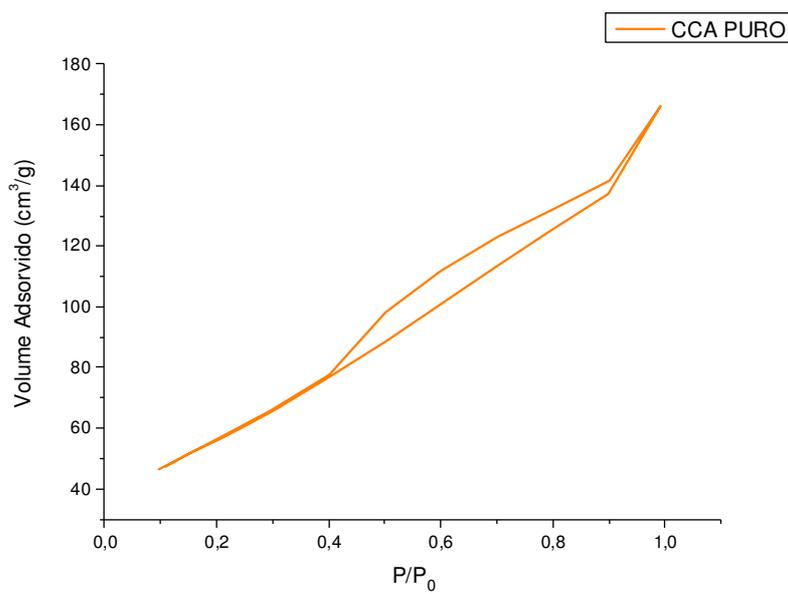


Figura 19: Isotermas de adsorção e dessorção para CCA PURO.

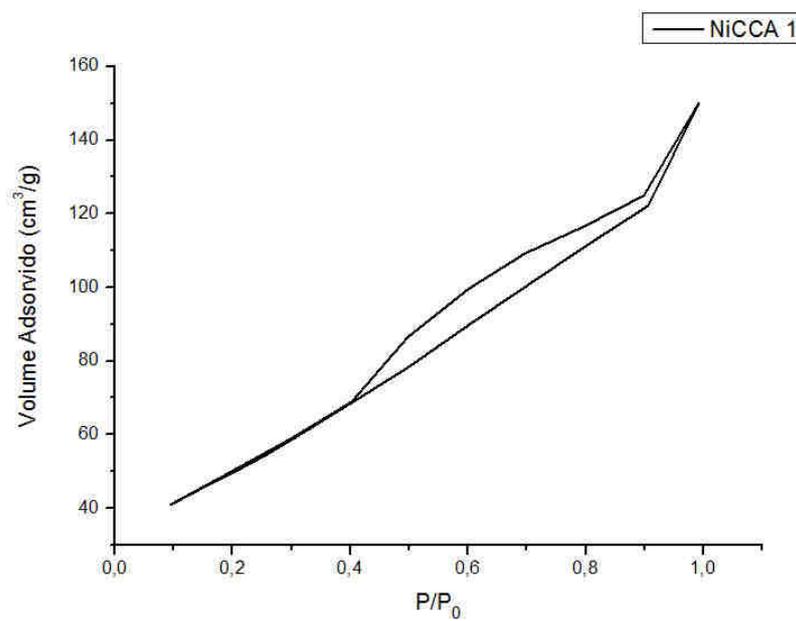


Figura 20: Isotermas de adsorção e dessorção para o catalisador NiCCA1.

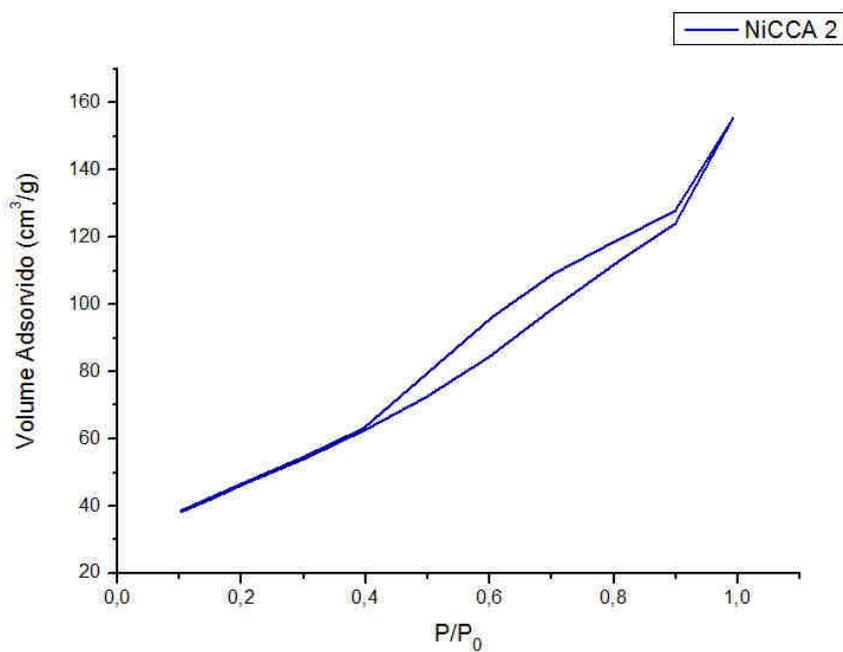


Figura 21: Isoterma de adsorção e dessorção para o catalisador NiCCA2.

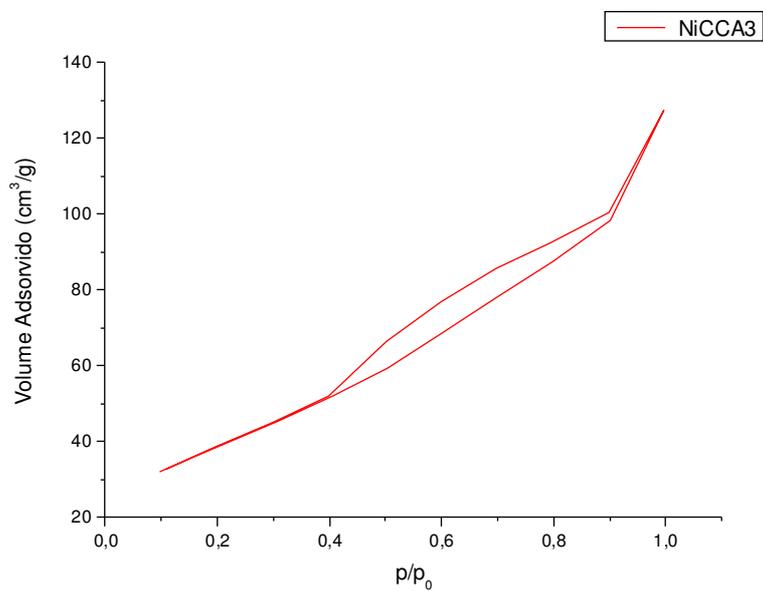


Figura 22: Isoterma de adsorção e dessorção para o catalisador NiCCA3.

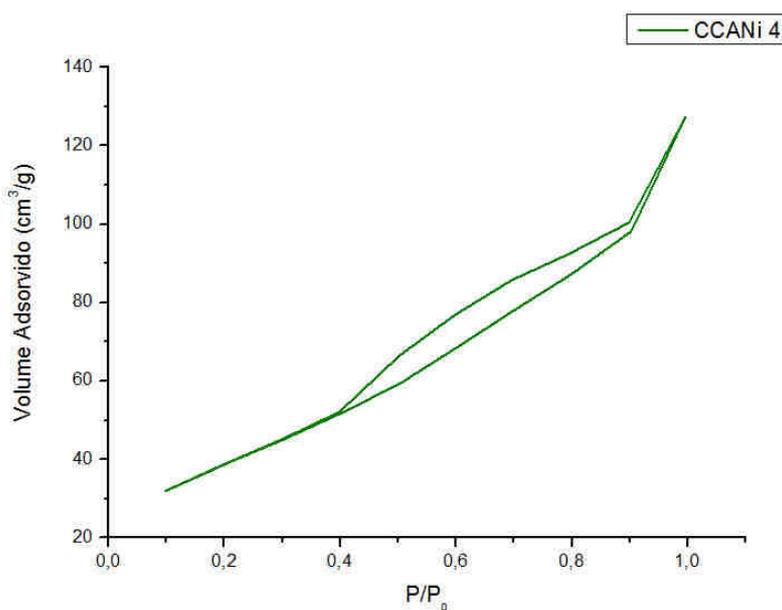


Figura 23: Isothermas de adsorção e dessorção para o catalisador NiCCA4.

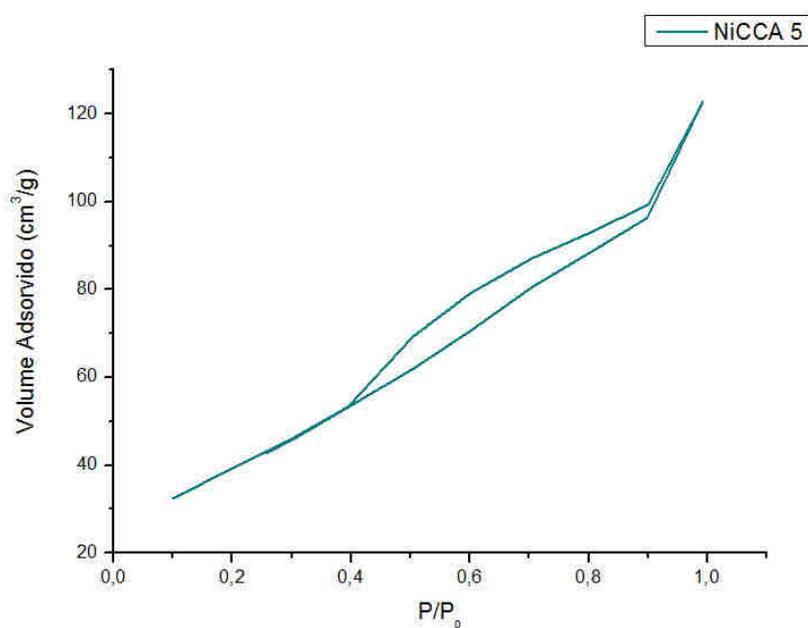


Figura 24: Isothermas de adsorção e dessorção para o catalisador NiCCA5.

As curvas de distribuição de poros, mostradas na figura 25, obtidas para catalisadores de CCA (diâmetro de poros x dessorção  $Dv(d)$  (m<sup>2</sup>/Á/g)) pelo método de DFT & Monte Carlo demonstram perfis muito similares entre si, o que pode indicar que

o acréscimo de teor de níquel não alterou na adsorção de nitrogênio à faixa de diâmetro de poros distribuídos na faixa de mesoporos.

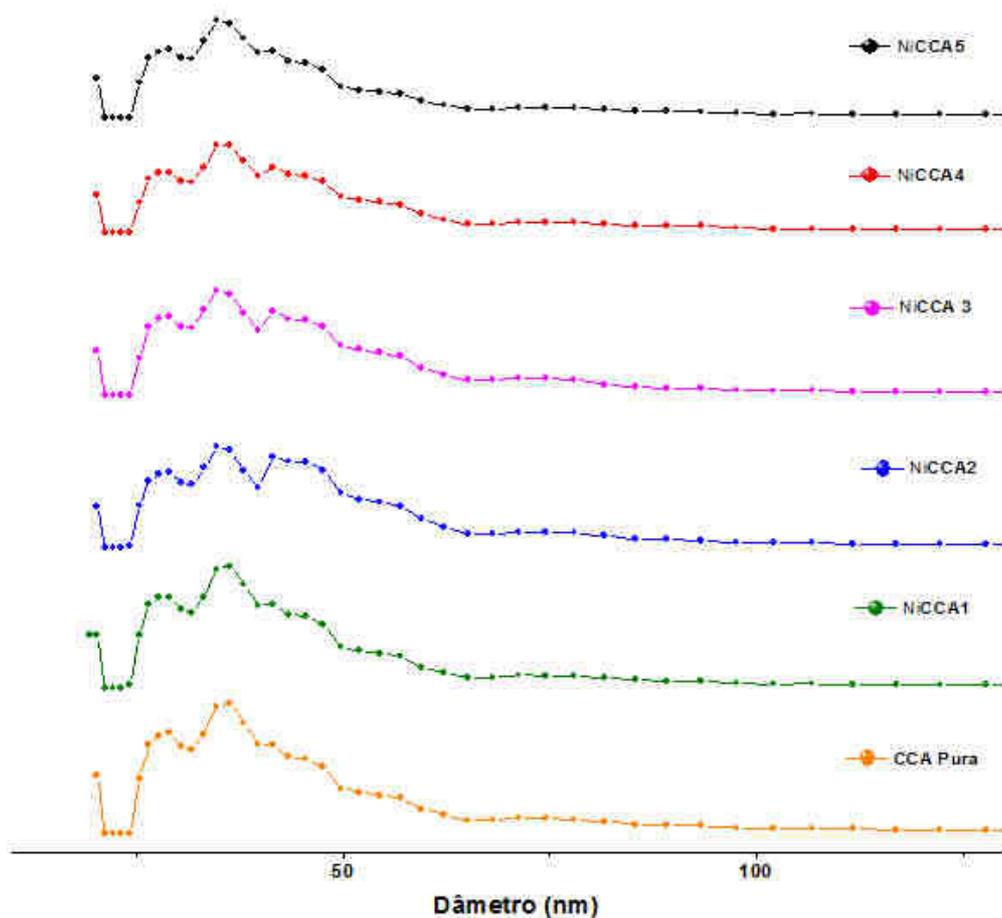


Figura 25 - Curvas de distribuição de poros para os catalisadores de CCA com teores de níquel de zero a 19%.

#### IV.4.1.2 - Catalisadores de níquel em outros suportes

A isoterma de adsorção e dessorção do catalisador de níquel em  $\text{SiO}_2$  (figura 26) apresenta-se como do tipo V, que é característica também de materiais mesoporosos. O tipo de histerese relativo ao comportamento das isotermas, de acordo com a IUPAC, (DISSERT. NARA) é do tipo H1, quando é notável a presença de dois ramos verticais paralelos pela ordenada. Um material poroso constituído por aglomerados rígidos de

partículas esféricas de tamanho uniforme e regularmente ordenadas. Resulta em uma distribuição de poros e é aceitável um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo do tamanho de poros (Adam & Ahmed, 2008; Liou, 2004).

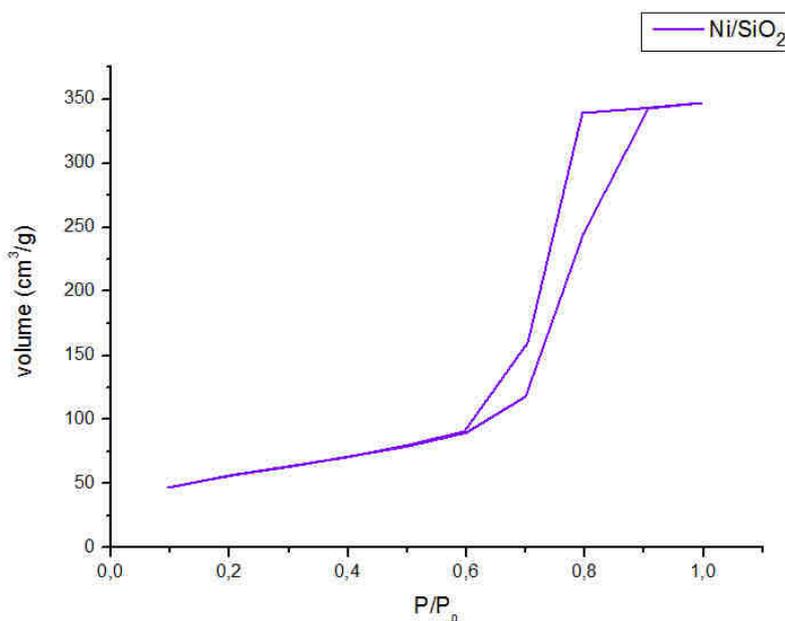


Figura 26 : Isothermas de adsorção e dessorção para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>.

A isoterma de adsorção e dessorção do catalisador de níquel em MCM-41 na figura 27 apresenta-se semelhante à de CCA, como do tipo IV. Apresenta o tipo de histerese também semelhante a esses catalisadores, do Tipo H3. Porém observa-se nesta isoterma uma diminuição da histerese e maior inflexão da curva, ou seja, maior volume de nitrogênio adsorvido em um pequeno aumento de P/P<sub>0</sub>.

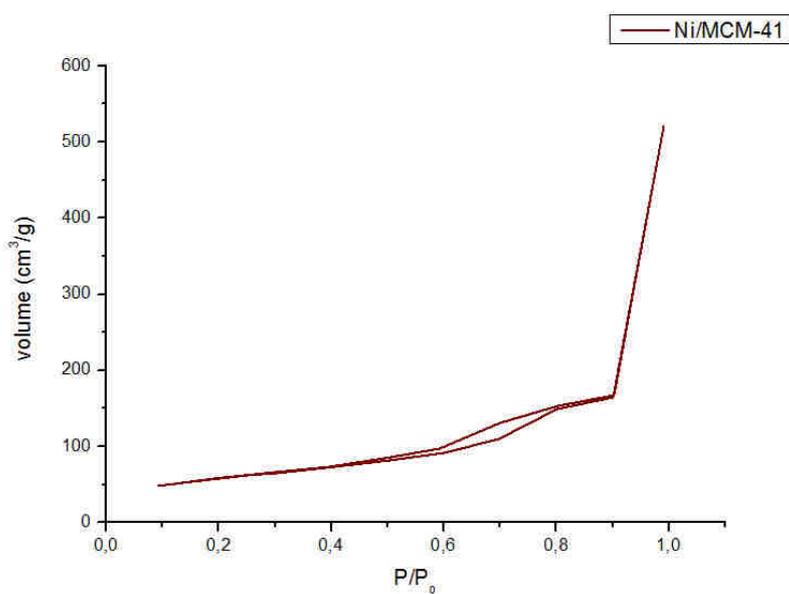


Figura 27: Isoterma de adsorção e dessorção para o catalisador Ni/MCM-41

A isoterma de adsorção e dessorção do catalisador de níquel em alumina na figura 28 apresenta-se, assim como a de SiO<sub>2</sub>, do tipo V, que é característica também de materiais mesoporosos. O tipo de histerese também é semelhante à da SiO<sub>2</sub>, do tipo H1.

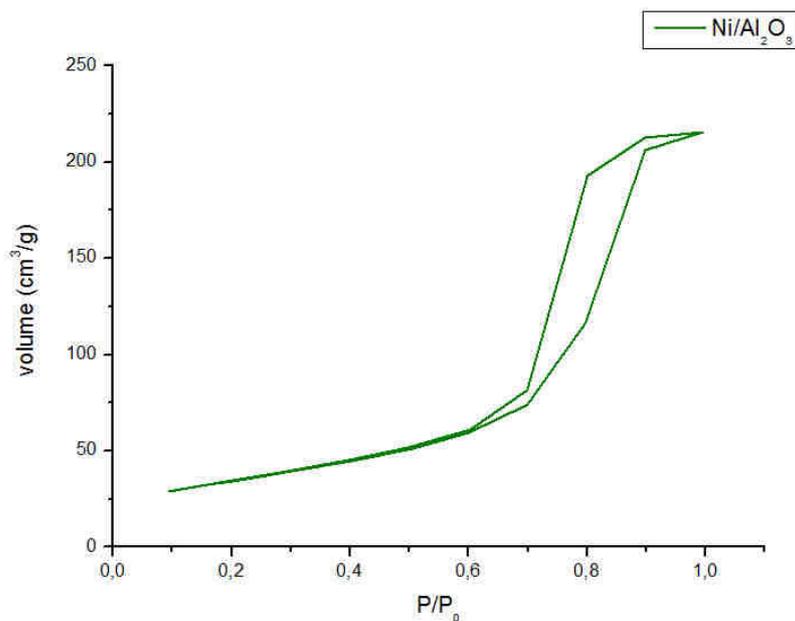


Figura 28: Isoterma de adsorção e dessorção para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A isoterma de adsorção e dessorção do catalisador de níquel em  $\text{La}_2\text{O}_3$  na figura 29 apresenta-se semelhante à de CCA, como do tipo IV. Apresenta o tipo de histerese também semelhante a esses catalisadores, do Tipo H3. Porém, observa-se nesta isoterma uma diminuição da histerese e maior inflexão da curva, ou seja, maiores volumes de nitrogênio adsorvido em um pequeno aumento de  $P/P_0$ .

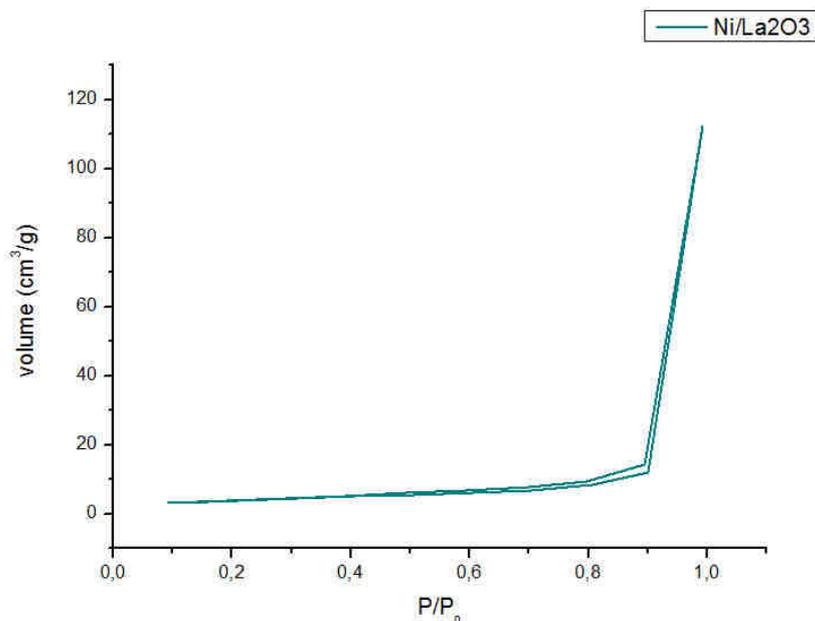


Figura 29: Isoterma de adsorção e dessorção do catalisador  $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ .

A distribuição de tamanhos de poros para os catalisadores a base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MCM-41 e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , podem ser visualizados nas figuras 30, 31, 32 e 33, onde destaca-se a um comportamento homogêneo para os catalisadores na região de 50 - 100 Å. Entretanto, este comportamento é alterado no caso do catalisador a base de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

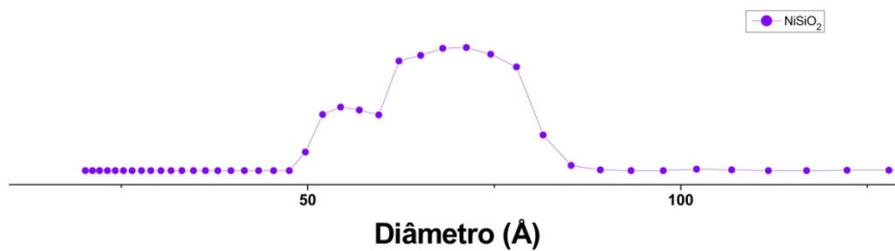
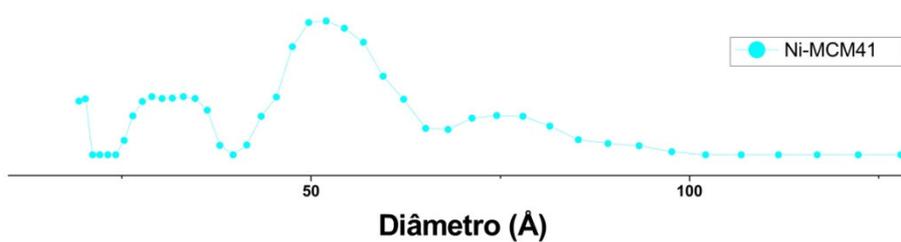
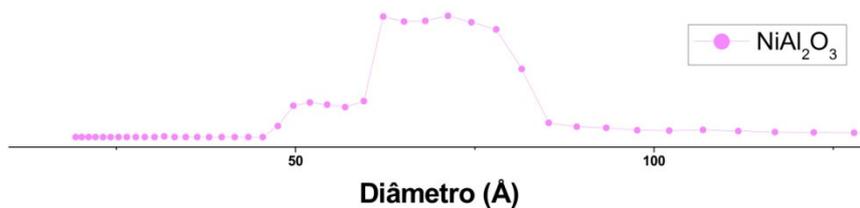
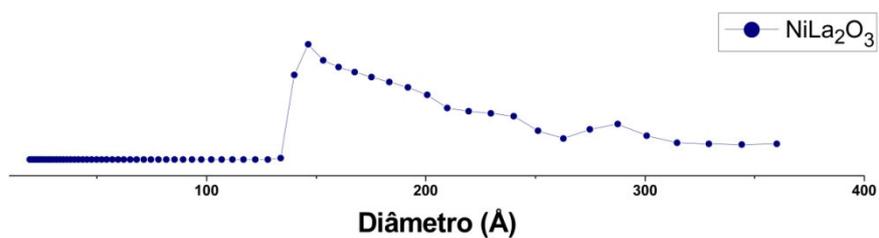
Figura 30 - Curvas de distribuição de poros para Ni/SiO<sub>2</sub>.

Figura 31 - Curvas de distribuição de poros para Ni/MCM-41.

Figura 32 - Curvas de distribuição de poros para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Figura 33 - Curvas de distribuição de poros para Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### IV.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS- X (DRX)

Os difratogramas de raios - X de catalisadores de CCA foram realizados com os respectivos materiais na forma de óxido, após calcinação a 700<sup>0</sup>C, por 3 horas. As análises com os catalisadores de CCA são exibidas entre os ângulos ( $2\theta$ ) de 5 a 90 graus.

O tamanho médio de cristalito (hkl) da fase de interesse foi determinado de acordo com a equação 3.2, para o pico referente ao plano cristalográfico hkl. Os resultados podem ser observados na tabela 7.

Tabela 7: Tamanho do cristalito, por DRX, para os catalisadores de NiCCA de acordo com ângulo  $2\theta$ .

CATALISADOR	TAMANHO DO CRISTALITO (Å)	$2\theta$ (°)
NiCCA1	116,7	43,2
NiCCA2	116,7	43,2
NiCCA3	175,0	43,2
NiCCA4	175,0	43,2
NiCCA5	175,0	43,2

Através da tabela 6 pode se observar o aumento do tamanho do cristalito com o aumento do teor de níquel, referente ao ângulo de Scherrer,  $2\theta$ . Entretanto, para os teores maiores que 10,5%, esses valores não sofrem alteração. Por outro lado, os difratogramas apresentados na figura 34 evidenciam os teores de níquel crescentes nos catalisadores NiCCA em função das intensidades dos picos cristalográficos referentes ao NiO.

O ângulo relativo à banda localizada na região de 21,8<sup>o</sup> corresponde à fase amorfa do suporte (sílica), como pode ser visto nos difratogramas da figura 34, que é similar ao ângulo encontrado na literatura, de acordo os resultados dos estudos de Della et al. (2006). Para os outros picos foi observada a presença da fase cristalina trigonal (JCPDS – 897390) em  $2\theta = 37,3^{\circ}$  ;  $43,2^{\circ}$  ;  $62,9^{\circ}$  ;  $75,4^{\circ}$  ;  $79,5^{\circ}$  . Estes ângulos são relativos à espécie NiO e são similares aos relatados por Tsay e Chang (2000), quando prepararam catalisadores de cinzas de casca de arroz suportados em níquel, pelo método de troca

iônica. Que nesse caso, foram observados a decomposição térmica de silicato, levando a uma redispersão de íons de Ni (II) anterior à formação de NiO para pequenos teores de níquel de tamanhos pequenos de cristais. Para teores mais elevados de níquel, Tsay e Chang observaram a formação de NiO devido à decomposição de silicatos e a redispersão não é observada.

Estes dados indicaram que os métodos de preparação empregado neste trabalho foram efetivos para os catalisadores de níquel suportados em CCA. É possível constatar também que as amostras mantiveram suas estruturas cristalinas características em relação a impregnação de teores crescentes de metais sob a superfície de CCA.

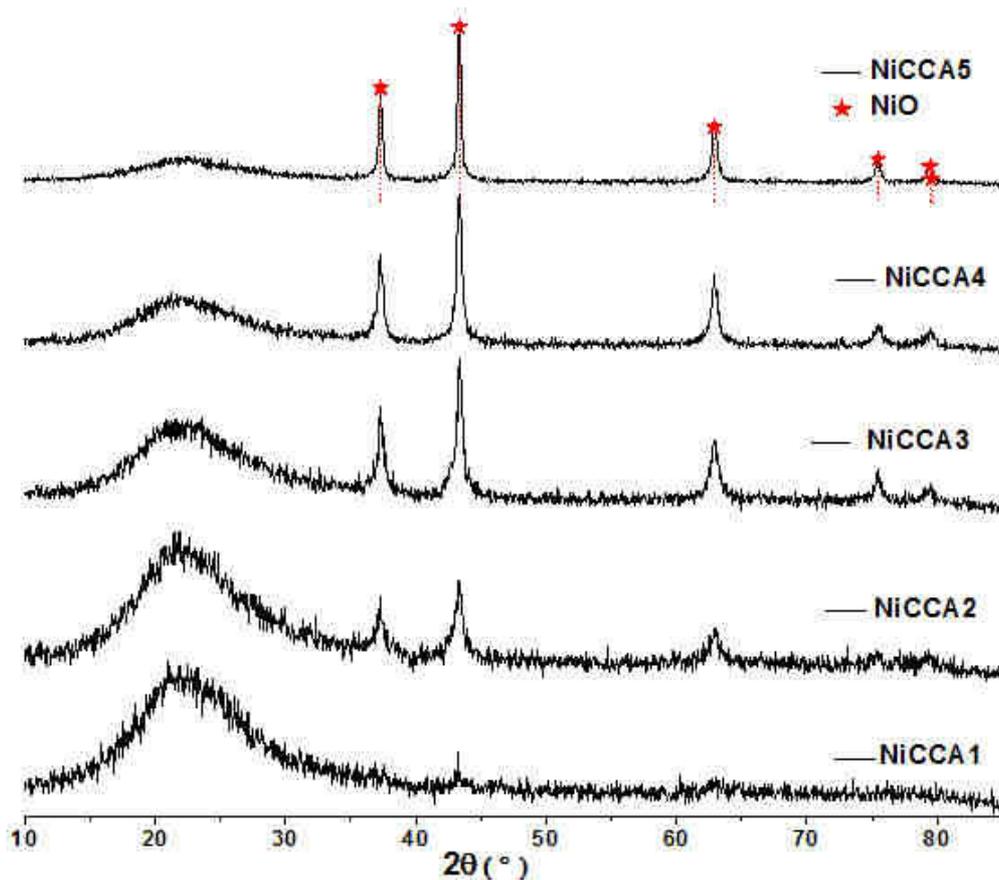


Figura 34 : Difratogramas de raios - X para os catalisadores de níquel sobre CCA.

Tabela 8: Tamanho médio dos cristalitos para os ângulos ( $2\theta$ ) dos catalisadores:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MCM-41 e  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

CATALISADOR	TAMANHO DO CRISTALITO (Å)
$\text{SiO}_2$	116,7 para $44,47^\circ$ 100,0 para $52,06^\circ$
MCM-41	116,7 para $43,69^\circ$ 350,0 para $63,11^\circ$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	24,0 para $36,94^\circ$
$\text{La}_2\text{O}_3$	87,5 para $32,85^\circ$

O difratograma de raios - X do catalisador Ni/ $\text{SiO}_2$  na figura 35 foi realizado com o material na forma reduzida, após reação com  $\text{H}_2$  a  $500^\circ\text{C}$ , por 3 horas. A análise é exibida entre os ângulos ( $2\theta$ ) de 5 a 90 graus.

Os ângulos do difratograma:  $44,43^\circ$ ;  $51,85^\circ$  e  $76,23^\circ$  na figura 35 indicaram a possibilidade da espécie Ni metálico, de fase cúbica, indicada pelo JCPDS – 010713740.

Para esta amostra, pelo fato de não existir o material  $\text{NiSiO}_2$  não reduzido, e não ter o mesmo material  $\text{SiO}_2$  suporte também, não foi possível realizar a análise de DRX deste material.

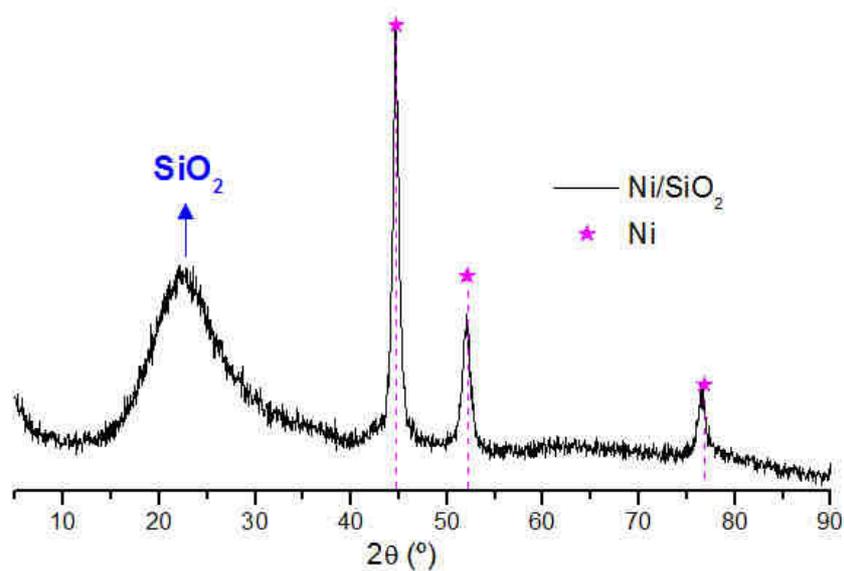


Figura 35: Difratoograma de raios-X para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub> após redução.

O difratograma de raios-X do catalisador MCM-41 demonstrado na figura 36 foi realizado com o material na forma de óxido, após calcinação a 700<sup>0</sup>C, por 3 horas. A análise de Ni/MCM-41 é exibida entre os ângulos ( $2\theta$ ) de 5 a 90 graus. Para o catalisador MCM-41, os picos observados são similares a alguns encontrados para os catalisadores de CCA, com presença da fase cristalina trigonal (JCPDS – 897390) em  $2\theta = 37,3^\circ; 43,2^\circ; 62,9^\circ; 75,4^\circ; 79,5^\circ$ , relativo também à espécie NiO.

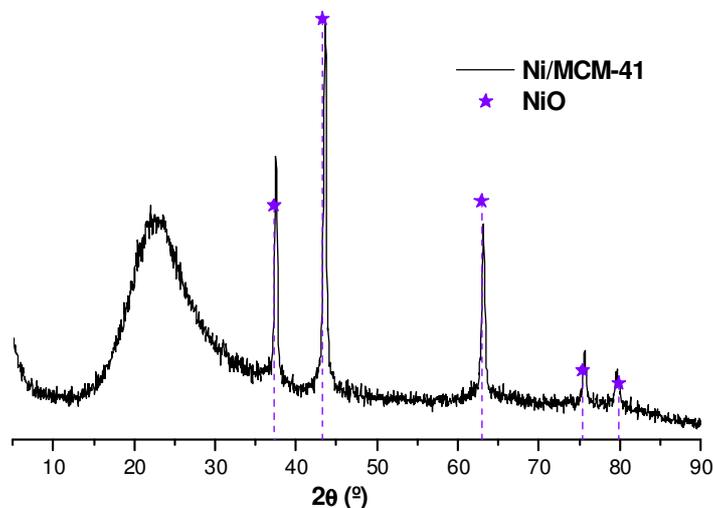


Figura 36: Difratoograma de raios-X para o catalisador Ni/MCM-41.

Na amostra de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram observados ângulos  $2\theta = 37,10^\circ$ ;  $45,03^\circ$ ;  $59,69^\circ$ ;  $66,14^\circ$ , para fase cristalina NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, demonstrados na figura 37.

Esses pontos podem ser relativos a espécie NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (aluminato de níquel) e à fase cristalina cúbica de face centrada (JCPDS N. 730239).

Como já foi mencionado anteriormente, em alguns catalisadores existem interações entre o metal e o suporte. No caso dos catalisadores de níquel suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o NiO, precursor da fase ativa, pode reagir com a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formando o aluminato de níquel de acordo com a seguinte reação:



Salhi et al. (2011) estudaram o efeito do composto NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel, em reações de reforma a vapor de metano para produção de gás de síntese. A presença de níquel no interior da estrutura spinel confere maior estabilidade e alta dispersão das partículas metálicas. Para esta estrutura, foi observado alta conversão de metano, alta seletividade para H<sub>2</sub> e CO, além de pouca formação de carbono.

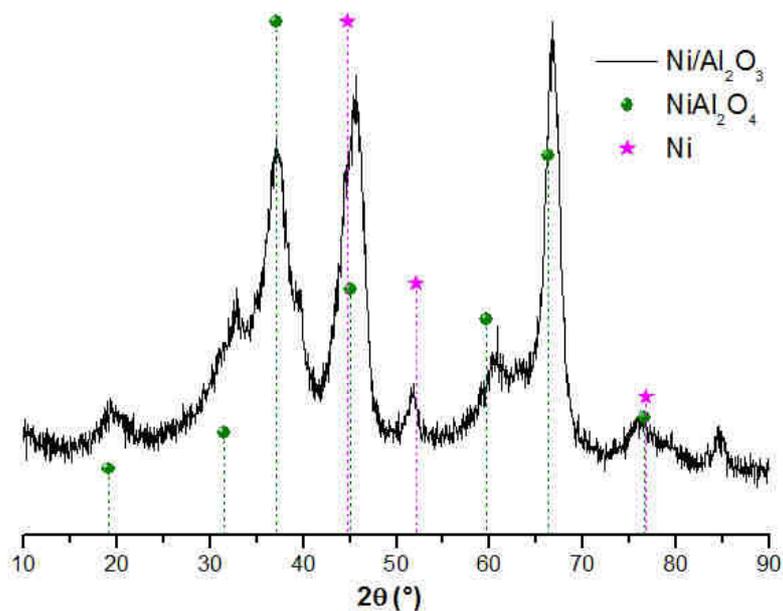


Figura 37: Difratoograma de raios-X para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A amostra de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi analisada no estado reduzido. Os picos demonstram possibilidade de interação com o suporte com formação de fases características.

As fases analisadas na figura acima foram referentes a  $2\theta = 32,79^\circ$ ;  $47,55^\circ$  e  $58,44^\circ$ . Esses ângulos são característicos da fase NiO como do trabalho para síntese de perovskitas (LaNiO<sub>3</sub>) de acordo com a literatura (Santos et al., 2011). Outros picos referentes à fase níquel metálico puderam ser observados também.

Para esta amostra, assim como no caso do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>, não havendo material na forma de óxido, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não foi possível preparar o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também, que não estivesse reduzido.

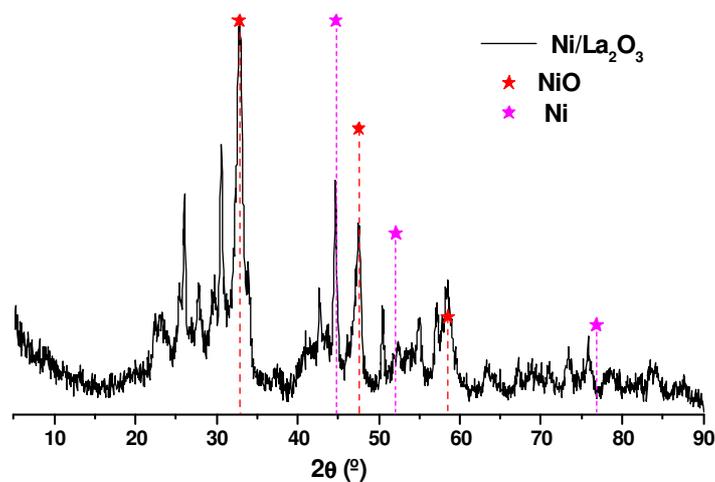


Figura 38 - Difratoograma de raios – X para o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após redução.

#### IV.6 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (ATG/DSC)

Para os resultados de ATG, as curvas demonstradas na figura 39, indicam que não houve nenhuma reação que pudesse indicar uma mudança na estrutura dos catalisadores, comparando a CCA pura com os outros catalisadores de NiCCA, ou seja, não houve reagente contaminante que poderia reagir com os catalisadores, pois a massa dos mesmos permanece constante, após a perda de água, por volta de 80<sup>o</sup> C, aproximadamente, até a temperatura de 900<sup>o</sup>C. A perda de água representou uma perda inicial de massa, que variou para cada catalisador. Para os resultados de DSC demonstrados na figura 40, essa perda de água pode ser observada em relação ao pico endotérmico, que ocorre na região de 0 a 100<sup>o</sup>C, relativo ao pico de ebulição da água. Por ser um único pico, sugere-se que são amostras estáveis.

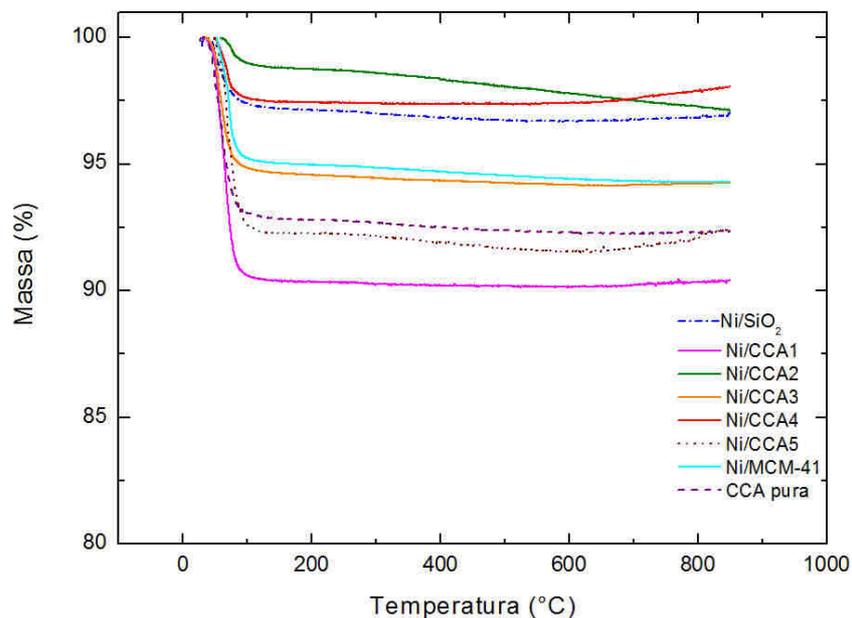


Figura 39 – Análise Termogravimétrica dos catalisadores de CCA, teores de 0 a 19%; Ni/MCM-41 e Ni/SiO<sub>2</sub>.

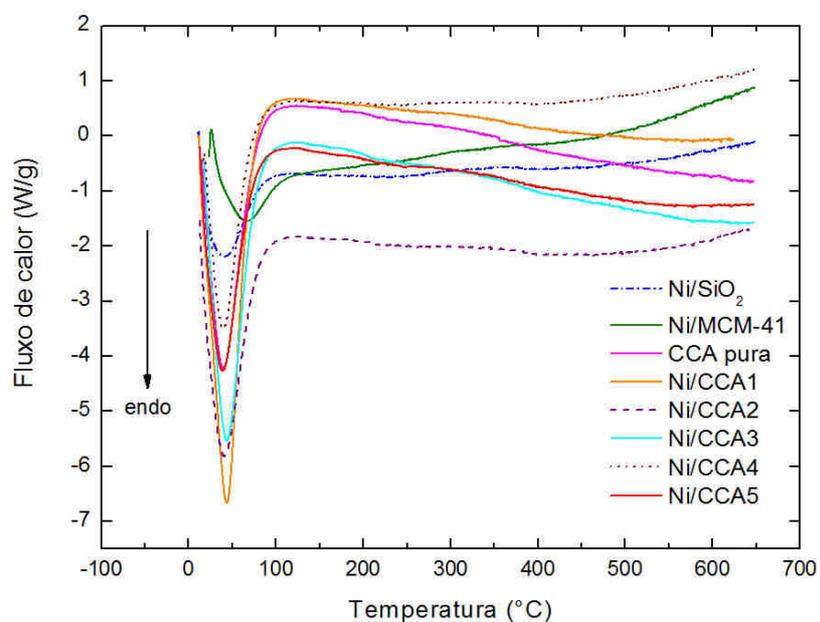


Figura 40 – Derivada calorimétrica exploratória dos catalisadores de CCA, teores de 0 a 19%; Ni/MCM-41 e Ni/SiO<sub>2</sub>.

#### IV.7 - ANÁLISES DOS CATALISADORES COM MEV COM ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (MEV/EDS)

Os vários catalisadores foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, como mostrado nas figuras 41 a 46, referentes às amostras de NiCCA. Na figura 41 a imagem do mapeamento de níquel por EDS mostra a dispersão do níquel sobre a superfície do suporte de CCA. Esta imagem foi colocada somente para este catalisador, como método demonstrativo, para se ter uma visão geral do espalhamento do metal sobre a superfície do catalisador. Através dessas análises, pode-se constatar que, as amostras com maiores teores de níquel, para NiCCA4 e NiCCA5, percebe-se um aumento do grau de aglomeração apresentado pelas partículas. Mas por outro lado, nota-se que as partículas não apresentam aspectos homogêneos, nem tamanhos de poros bem definidos.

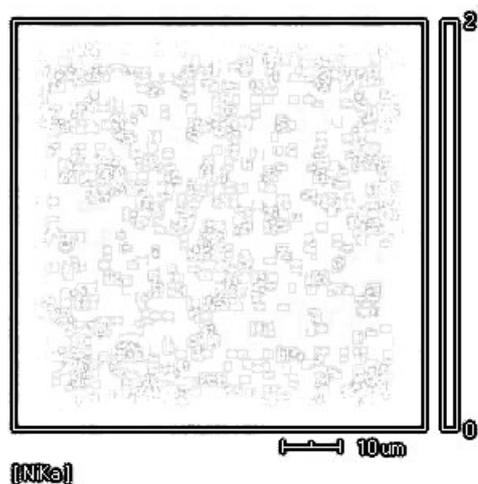


Figura 41 - Mapeamento de níquel para o catalisador NiCCA1 por EDS.

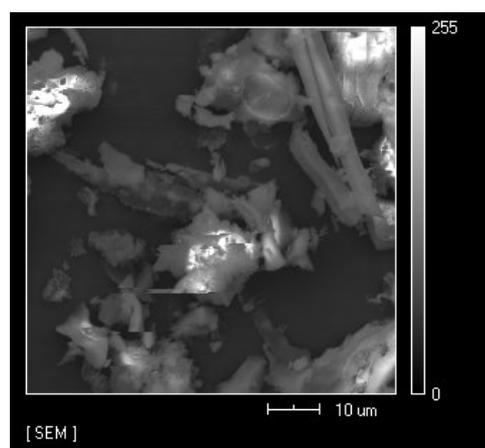


Figura 42 - Microscopia obtida por MEV para o catalisador NiCCA1.

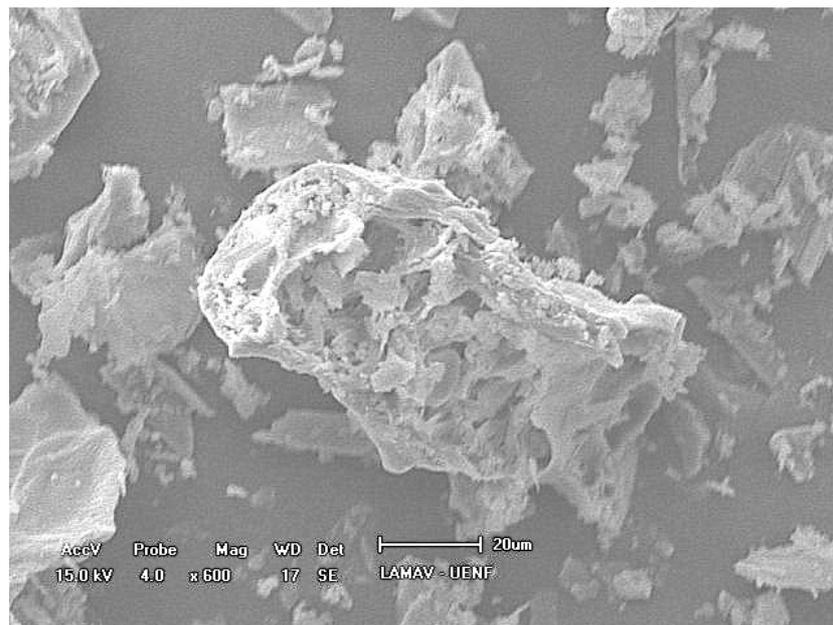


Figura 43 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador NiCCA2.

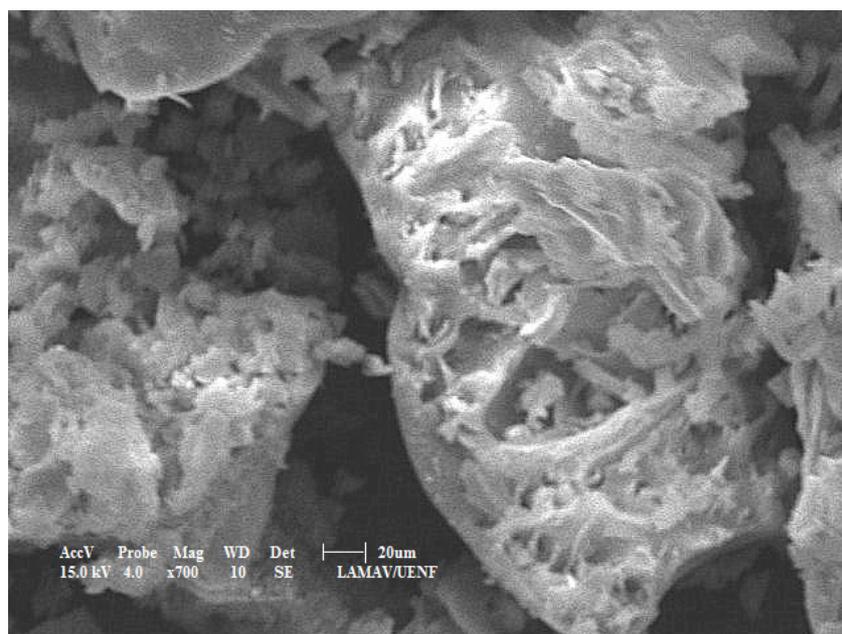


Figura 44 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador NiCCA3.

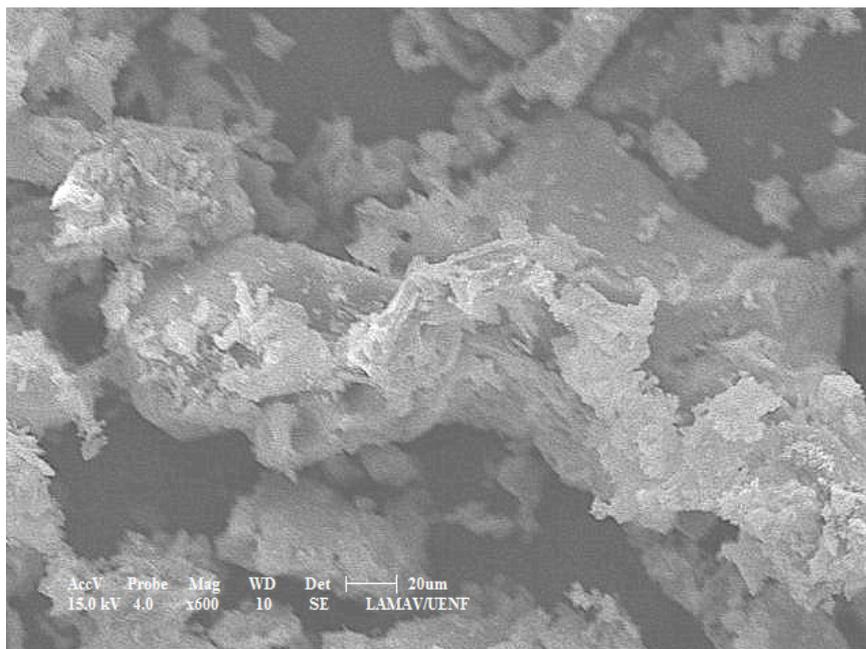


Figura 45 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador NiCCA4.

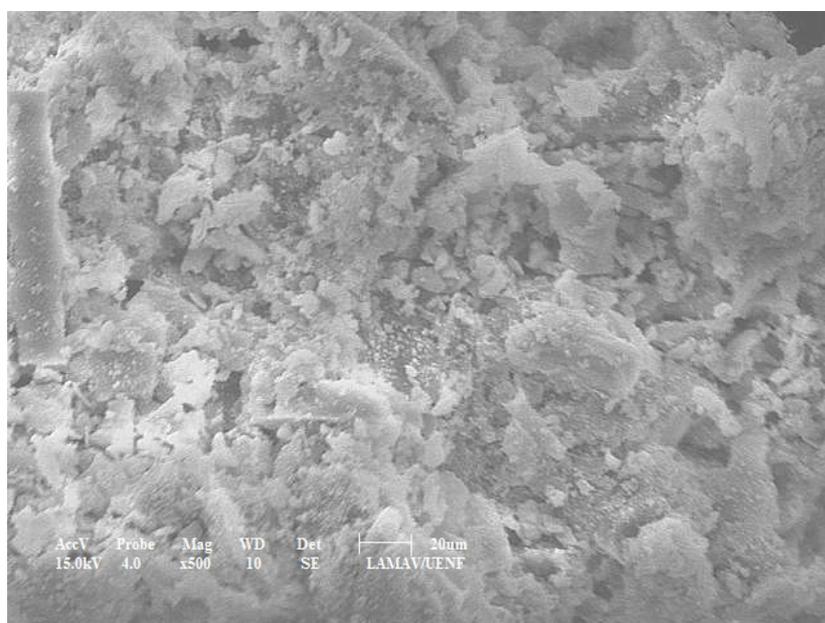


Figura 46 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador NiCCA5.

No caso das amostras de MCM-41,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , (figuras 47 a 50) se pode notar que as partículas metálicas são bem definidas e de tamanho heterogêneo. Entretanto, percebe-se, no caso das amostras de MCM-41 e  $\text{SiO}_2$ , uma melhor dispersão das partículas.

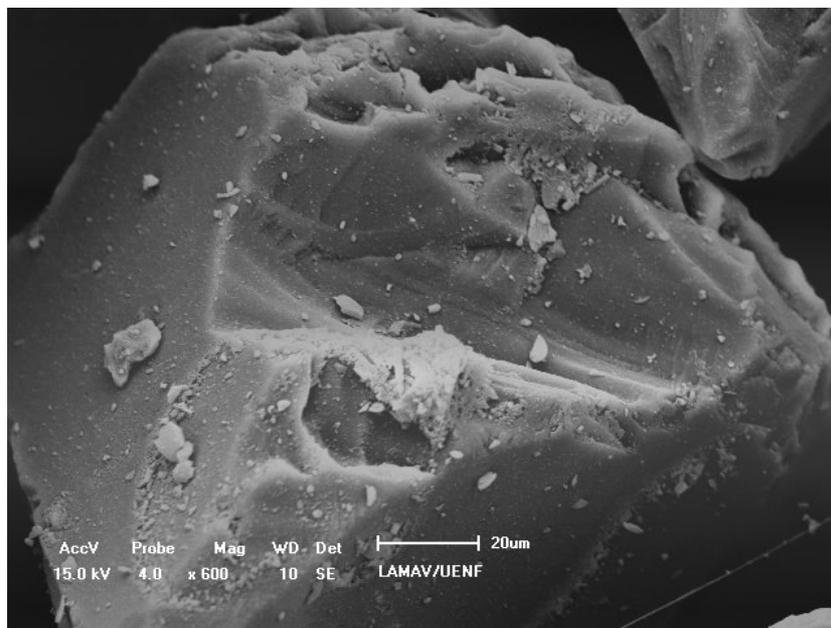


Figura 47 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>.

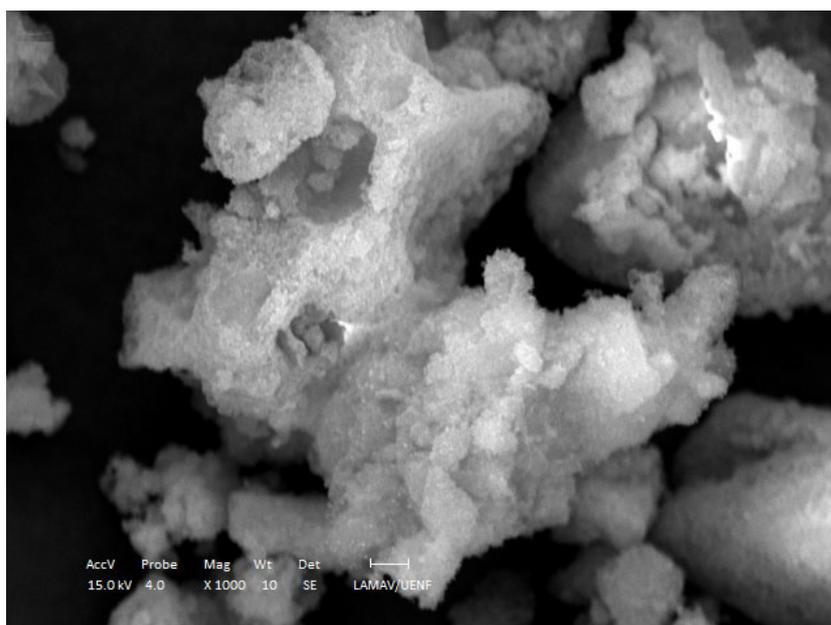


Figura 48 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador Ni/MCM-41.



Figura 49 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

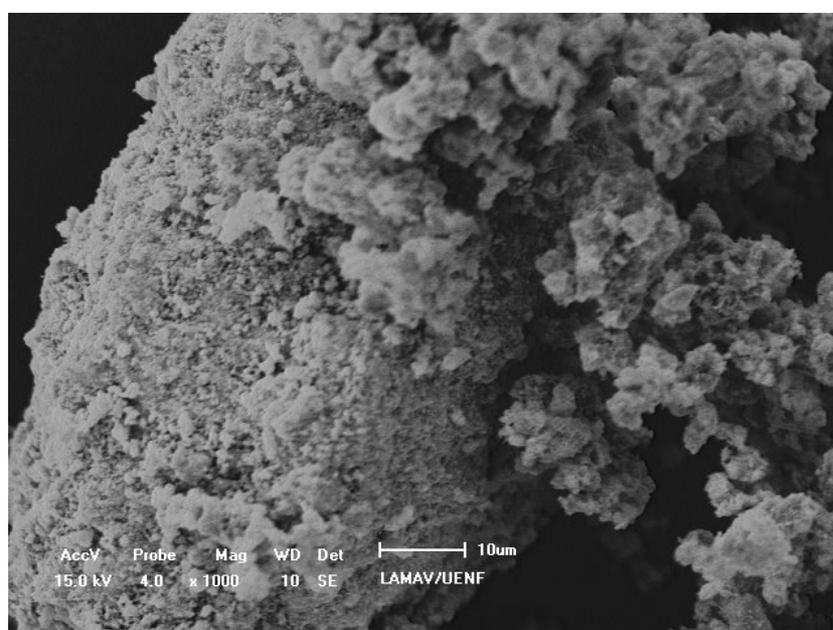


Figura 50 – Microscopia obtida por MEV para o catalisador Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### IV.8 - REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA

A figura 51 apresenta os perfis de redução dos catalisadores de NiCCA. Pode-se observar a presença de dois picos para os perfis das várias amostras apresentadas em função do teor metálico. O primeiro ocorrendo em temperaturas menores, 573 - 673K, e o segundo, em temperaturas maiores, entre 673- 773K. O primeiro pico pode ser atribuído a presença da espécie NiO. De outro lado, pode se verificar que à medida que aumenta o teor de níquel da fase ativa, a área do pico correspondente tem seu valor aumentado. Este fato está ligado a porcentagem de redução do níquel da fase ativa. Em relação ao pico obtido em maior temperatura, pode ser devido a uma maior interação do Ni com o suporte, dificultando sua redução.

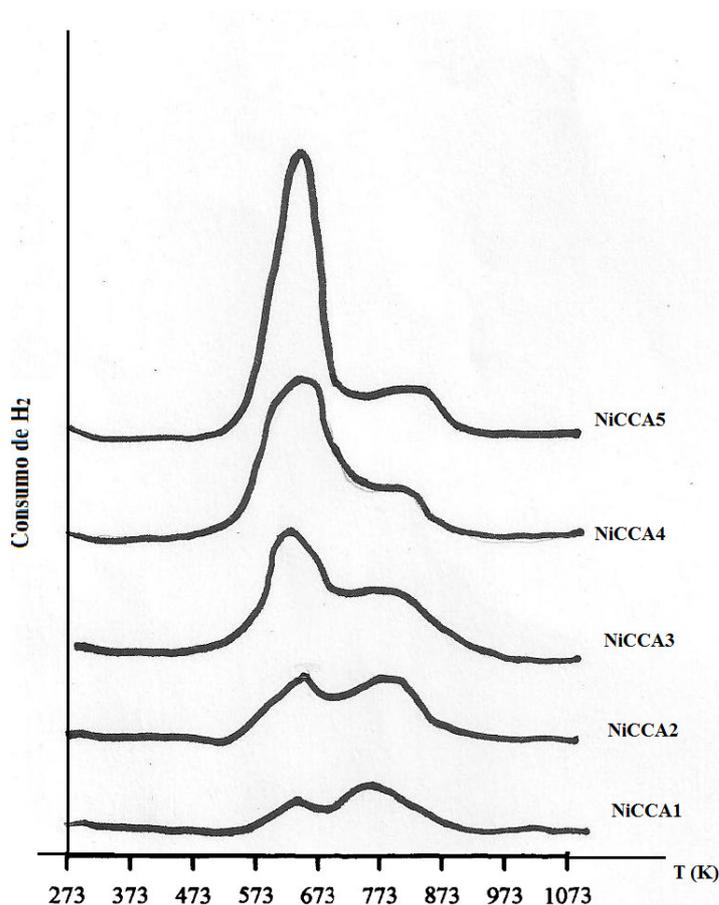


Figura 51 - Perfis de TPR dos catalisadores de NiCCA1; NiCCA2; NiCCA3; NiCCA4 e NiCCA5 (calcinaados a 700<sup>0</sup>C, 3 horas).

#### IV.9 - RESULTADOS DE QUIMISSORÇÃO

Os resultados obtidos pela análise de quimissorção de catalisadores de níquel, para dispersão metálica (D), área metálica e quantidade de H<sub>2</sub> adsorvido dos catalisadores deste trabalho foram distribuídos em uma tabela para catalisadores NiCCA e outra para os catalisadores de suportes diversos.

A tabela 9 apresenta os resultados relativos à área ativa de níquel, através de resultados da quimissorção de hidrogênio, após redução dos catalisadores de NiCCA a 500 °C.

Tabela 9 – Resultados de quimissorção: Teor de níquel; Dispersão Metálica (D); Área Metálica e quantidade de H<sub>2</sub> para catalisadores de NiCCA.

<b>CATALISADOR</b>	<b>Teor Ni (%)</b>	<b>D (%)</b>	<b>Área metálica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Quantidade de H<sub>2</sub> ads. (μmol/g)</b>
<b>NiCCA1</b>	0,9	5,9	0,36	4,6
<b>NiCCA2</b>	4,5	13,0	3,90	50,0
<b>NiCCA3</b>	10,5	4,6	3,20	41,2
<b>NiCCA4</b>	15,0	3,9	3,90	50,4
<b>NiCCA5</b>	19,0	2,8	3,60	46,2

Em relação às medidas de dispersão metálica, fator que indica o número de átomos de níquel adsorvidos na superfície do catalisador, medidos pela análise de quimissorção, nota-se que não há essa correlação. De acordo com Freni, et al.(2000), geralmente, a dispersão e a área metálica do níquel dependem da quantidade de metal depositada no suporte. Dessa maneira, a área metálica aumenta com o aumento da quantidade de níquel, mas o aproveitamento dos cristalitos diminui devido à baixa dispersão. Alguns autores prepararam catalisadores com alta quantidade de níquel finamente disperso, mas estes catalisadores mostraram uma tendência à sinterização durante a reação. Neste caso então, o catalisador que apresenta a maior medida de dispersão é o catalisador NiCCA2 (4,5% de níquel), enquanto o catalisador que apresenta a menor medida de dispersão é o catalisador com maior teor de níquel, ou seja, 19,0 %. A figura 52 evidencia o efeito do teor de níquel sobre as medidas de dispersão dos catalisadores NiCCA.

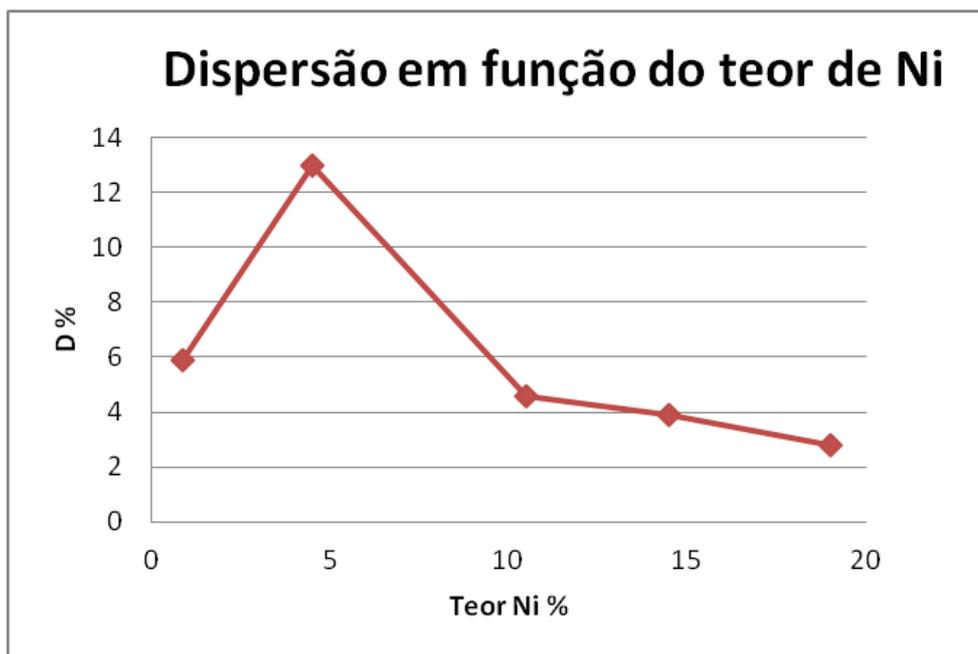


Figura 52 – Valores de dispersão metálica em função do teor de níquel.

A tabela 10 apresenta os resultados relativos à área ativa de níquel através de resultados da quimissorção de hidrogênio, após redução dos catalisadores de níquel com suportes variados a 500°C.

Apesar dos teores serem diferentes, pode-se observar que por comparação do catalisador NiCCA com 4,5% de Ni, com o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 4,5% de Ni, ambos apresentam a maior dispersão de suas séries, embora o catalisador de NiCCA2 apresente uma dispersão de 13% e o de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5,5%. De outro lado, pode se observar que, após análise das duas tabelas, os catalisadores mais carregados com níquel são os que apresentam as menores medidas de dispersão.

Tabela 10 – Resultados de quimissorção: Teor de níquel; Dispersão Metálica (D); Área Metálica e quantidade de H<sub>2</sub> para catalisadores de Ni com suportes variados.

<b>CATALISADOR</b>	<b>Teor Ni (%)</b>	<b>Área metálica (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>D (%)</b>	<b>Quantidade de H<sub>2</sub> ads. (μmol/g)</b>
Ni/SiO <sub>2</sub>	12,9	3,0	3,0	38,8
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	1,7	5,5	21,4
Ni/MCM41	7,9	1,9	3,8	24,8
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	3,4	2,9	43,7

#### IV.10 - REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO

Com intuito de analisar reações que indiretamente permitam um estudo da parte metálica dos catalisadores, realizou-se a reação de desidrogenação do cicloexano, apontada como insensível a estrutura para vários tipos de metais.

Pela análise da tabela 11 pode-se constatar que o catalisador com menor conteúdo de níquel (0,9%) é o que apresenta o maior valor para a turnover por tempo de reação (5470 h<sup>-1</sup>), além da segunda maior medida de dispersão (5,9%). Entretanto, apesar deste catalisador apresentar uma frequência reacional cerca de dez vezes superior ao catalisador com 4,5% de níquel, sua dispersão é apenas cerca de duas vezes menor que a do catalisador com 0,9% de níquel. Contudo esses dois catalisadores ao serem comparados através dos valores de quantidade de H<sub>2</sub> adsorvido (μmol/g), onde se listam as atividades por grama de catalisador, tem-se uma análise comparativa mais clara. Isto indica que para medidas de atividade por grama de catalisador, na faixa metálica considerada, não foi possível obter informações relevantes de resultados para reação de desidrogenação do cicloexano.

As medidas de atividade para as demais faixas de níquel superiores a 10,5 % são mais coerentes, pois os valores de atividade por grama de catalisador e as frequências reacionais estão em acordo com as medidas de dispersão da fase metálica. O fato relatado anteriormente prova que a reação de desidrogenação de cicloexano a benzeno torna-se insensível para os catalisadores de níquel suportados em CCA, apenas para os teores elevados de níquel.

Tabela 11 – Estudo da atividade dos catalisadores de suporte CCA na reação de desidrogenação do cicloexano, comparado com valores de turnover number (N); dispersão metálica e teores metálicos dos mesmos.

Catalisador	Ni (%)	%D	N (h <sup>-1</sup> )	Mol/hg <sub>cat</sub> 10 <sup>-2</sup>
NiCCA1	0,9	5,9	5470	5,4
NiCCA2	4,5	13,0	510	5,0
NiCCA3	10,5	4,6	1473	11,6
NiCCA4	15,0	3,9	950	9,2
NiCCA5	19,0	2,8	970	8,7

Através de tabela 12 pode-se acompanhar o comportamento dos vários catalisadores na reação de desidrogenação do cicloexano.

Tabela 12 – Estudo da atividade dos catalisadores de suportes variados na reação de desidrogenação do ciclohexano, comparado com valores de turnover number (N); dispersão metálica e teores metálicos dos mesmos.

CATALISADOR	Teor Ni (%)	D (%)	N (h <sup>-1</sup> )	Atividade Mol/hg <sub>cat</sub> 10 <sup>-2</sup>
Ni/SiO <sub>2</sub>	12,9	3,0	993	7,6
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	5,5	1438	6,2
Ni/MCM-41	7,9	1,9	1249	6,4
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	2,9	770	6,6

Para efeito de comparação com os catalisadores de CCA, podemos tomar como referência o catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 4,6% de Ni. Pode-se observar que este último é mais ativo, pois o catalisador NiCCA apresenta atividade de 510 h<sup>-1</sup>, enquanto o

catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1438 h<sup>-1</sup>. Por outro lado, pode-se verificar que para esta classe de catalisadores o critério de insensibilidade é praticamente atingido, pois independente do suporte o grau de dispersão é bastante coerente com as medidas de frequência.

#### **IV.11 - REAÇÃO DE REFORMA SECA**

As tabelas 13, 14 e 15 apresentam resultados obtidos na reação de reforma seca realizada à temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C, para os catalisadores de NiCCA, após redução a 500°C em atmosfera de hidrogênio. São demonstrados os valores de conversão de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e de Seletividade para o CO e para o H<sub>2</sub>. Pode-se constatar que os catalisadores mais seletivos para a produção de hidrogênio nas três temperaturas são os que apresentam teores de Níquel intermediários e iguais a 4,5 e 10,5%. O catalisador de níquel de maior teor, 19%, é o que se apresenta menos ativo, além de baixa seletividade em hidrogênio.

Siglas utilizadas nas tabelas 12 a 18:

**S<sub>CO</sub>**: Seletividade para CO

**C<sub>CH4</sub>**: Conversão de CH<sub>4</sub>

**C<sub>CO2</sub>**: Conversão de CO<sub>2</sub>

**S<sub>H2</sub>**: Seletividade para H<sub>2</sub>

**H<sub>2</sub>/CO**: Razão de H<sub>2</sub> para CO

Tabela 13 - Resultados da reação de reforma seca de metano a 500<sup>o</sup>C para os catalisadores NiCCA.

<b>Catalisador</b>	<b>Teor de Ni</b>	<b>C<sub>CO2</sub> (%)</b>	<b>C<sub>CH4</sub> (%)</b>	<b>S<sub>CO</sub> (%)</b>	<b>S<sub>H2</sub> (%)</b>	<b>H<sub>2</sub>/CO</b>
<b>NiCCA1</b>	0,9	48,0	68,0	34,4	35,6	1,03
<b>NiCCA2</b>	4,5	68,0	60,0	24,0	38,0	1,58
<b>NiCCA3</b>	10,5	68,0	62,0	27,7	32,5	1,17
<b>NiCCA4</b>	15,0	40,0	36,0	36,8	25,4	0,69
<b>NiCCA5</b>	19,0	62,0	66,0	15,6	13,9	0,89

Tabela 14 - Resultados da reação de reforma seca de metano a 600<sup>o</sup>C para os catalisadores NiCCA.

<b>Catalisador</b>	<b>Teor de Ni</b>	<b>C<sub>CO2</sub> (%)</b>	<b>C<sub>CH4</sub> (%)</b>	<b>S<sub>CO</sub> (%)</b>	<b>S<sub>H2</sub> (%)</b>	<b>H<sub>2</sub>/CO</b>
<b>NiCCA1</b>	0,9	54,0	66,0	71,7	60,0	0,84
<b>NiCCA2</b>	4,5	72,0	78,0	22,7	55,2	2,47
<b>NiCCA3</b>	10,5	76,0	80,4	21,2	43,3	2,04
<b>NiCCA4</b>	15,0	44,0	52,0	31,2	26,5	0,85
<b>NiCCA5</b>	19,0	42,0	42,0	16,2	20,0	1,20

Tabela 15 - Resultados da reação de reforma seca de metano a 700<sup>o</sup>C para os catalisadores NiCCA.

<b>Catalisador</b>	<b>Teor de Ni</b>	<b>C<sub>CO2</sub> (%)</b>	<b>C<sub>CH4</sub> (%)</b>	<b>S<sub>CO</sub> (%)</b>	<b>S<sub>H2</sub> (%)</b>	<b>H<sub>2</sub>/CO</b>
<b>NiCCA1</b>	0,9	78,0	94,0	54,6	85,4	1,56
<b>NiCCA2</b>	4,5	76,0	86,0	30,3	60,9	2,00
<b>NiCCA3</b>	10,5	82,0	94,0	52,3	97,0	1,85
<b>NiCCA4</b>	15,0	60,0	76,0	41,2	54,3	1,32
<b>NiCCA5</b>	19,0	56,0	60,0	43,0	30,2	0,70

Os catalisadores que obtiveram valores de maior proximidade da razão H<sub>2</sub>/CO = 1 foram NiCCA1 e NiCCA2 a temperatura de 500<sup>o</sup>C e a temperatura de 600<sup>o</sup>C foi o NiCCA4 . As melhores conversões para CH<sub>4</sub> e seletividade para CO foram obtidas para

os catalisadores de NiCCA2 e NiCCA3 para todas as temperaturas. Dados de quimissorção demonstraram que as melhores dispersões metálicas foram para o NiCCA2 (dispersão de níquel = 13%), as maiores quantidades de H<sub>2</sub> adsorvido foram para NiCCA2 e NiCCA3 (50,0 e 41,2 μmol/g adsorvidos, respectivamente).

De acordo com os resultados de razão H<sub>2</sub>/CO, pode-se observar que alguns valores menores que 1. Este fato pode ser provavelmente, devido a uma possível consumação de H<sub>2</sub> no processo, como resultado da ocorrência simultânea da reação inversa de deslocamento da água (WGS: CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → CO + H<sub>2</sub>O). Isto ocorre devido a presença de água que é observada no fim do processo.

Foram observados valores também maiores que 1 de acordo com os resultados nas Tabelas 12, 13 e 14. Nesses casos, pode-se observar também que a seletividade para o CO<sub>2</sub> é maior que para o CO. Pode-se pensar que houve uma grande produção de hidrogênio, observando-se que nestes casos houve maior formação de CO<sub>2</sub>, e menor formação de CO. Isto ocorre em reforma de vapor do metano. Pode-se, portanto, ter-se formado vapor de água no reator, e esta sendo consumida no processo, diminuindo a quantidade de CO, por deslocamento de água gás.

A figura 53 apresenta a evolução da conversão em metano e CO<sub>2</sub> para o catalisador NiCCA com 0,9% de níquel a 700 °C. Pode-se observar que a estabilidade em metano é alcançada após 6 horas de reação. A figura 54 apresenta a evolução da conversão em metano e CO<sub>2</sub> para o catalisador NiCCA com 15% de níquel a 700 °C. Pode-se observar que a estabilidade em metano é alcançada após 6 horas de reação.

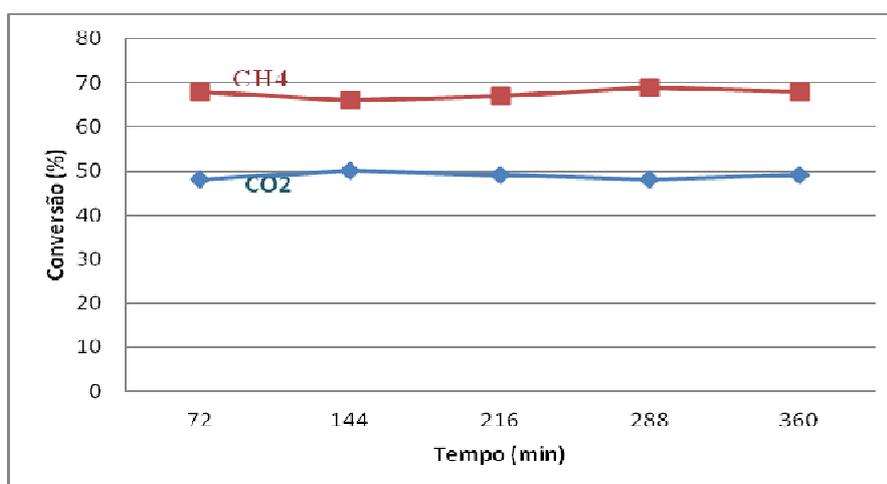


Figura 53 – Evolução do catalisador NiCCA1 na Reforma seca a 700°C.

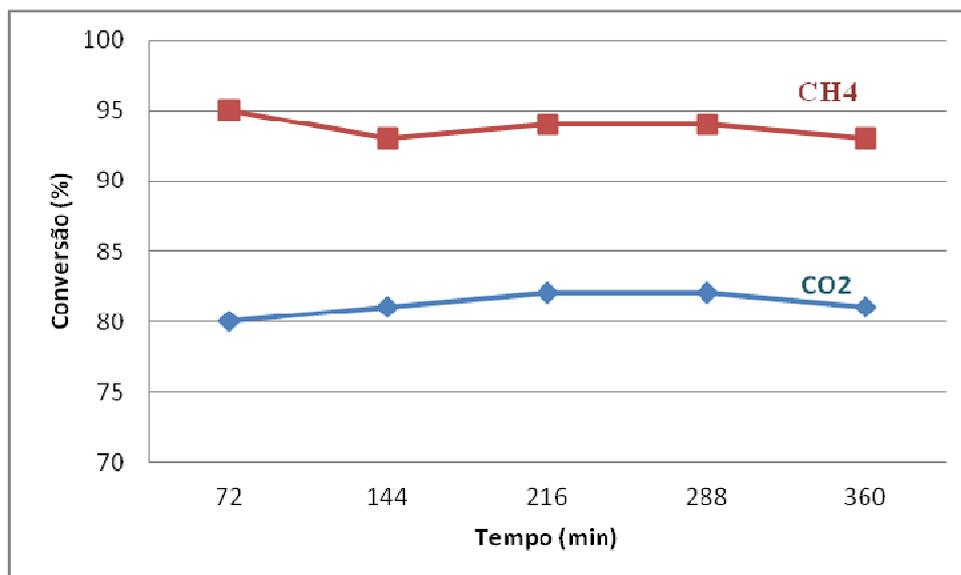


Figura 54 - Evolução do catalisador NiCCA3 na Reforma Seca a 700°C.

Os resultados obtidos sobre os demais tipos de suportes são mostrados nas tabelas 15, 16 e 17.

São demonstrados os valores de conversão de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e de Seletividade para o CO e para o H<sub>2</sub>. Pela análise das referidas tabelas pode-se constatar que os catalisadores de Ni suportados em alumina e MCM-41 se apresentam como os mais seletivos para a produção de hidrogênio nas três temperaturas. Entretanto, esses catalisadores apresentam seletividades inferiores aos catalisadores com teores de níquel intermediários (4,5 e 10,5%) de NiCCA. A temperatura de 700°C, os resultados para seletividades de CH<sub>4</sub> foram todos bons.

Tabela 16 - Resultados da reforma seca a 500°C com catalisadores diversos.

Catalisadores	Teor Ni(%)	C <sub>CO2</sub>	C <sub>CH4</sub>	S <sub>CO</sub>	S <sub>H2</sub>	H <sub>2</sub> /CO
Ni/SiO <sub>2</sub>	12,9	42,0	38,0	42,5	33,0	0,77
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	76,0	80,0	25,6	28,7	1,12
Ni/MCM-41	7,9	42,0	32,0	13,5	21,7	1,60
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	70,0	62,0	36,4	32,6	0,89

Tabela 17 - Resultados da reforma seca a 600°C com catalisadores diversos.

Catalisador	Teor de Ni	C <sub>CO2</sub> (%)	C <sub>CH4</sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>H2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO
Ni/SiO <sub>2</sub>	12,9	60,0	66,0	57,1	56,5	0,99
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	82,0	88,0	41,1	65,2	1,60
Ni/MCM-41	7,9	60,0	70,0	46,1	65,2	1,41
Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	66,0	78,0	72,2	66,0	0,91

Tabela 18 - Resultados da reforma seca a 700°C com catalisadores diversos.

Catalisador	Teor de Ni	C <sub>CO2</sub> (%)	C <sub>CH4</sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>H2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO
Ni SiO <sub>2</sub>	12,9	72,0	88,0	78,8	94,0	1,19
NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,6	86,0	94,0	50,0	89,0	1,78
NiMCM-41	7,9	78,0	92,0	68,2	100	1,47
NiLa <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,3	72,0	90,0	76,5	82,8	1,08

Para os catalisadores de níquel em outros suportes foi observado a mesma situação em relação aos valores das razões de H<sub>2</sub>/CO, ou seja, alguns valores abaixo de 1 e outros próximos a 2. O Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obteve a razão ideal de gás síntese e o Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi bem próximo também, para a reação a temperatura de 500°C. Na reação a 600°C, o Ni/SiO<sub>2</sub> obteve o valor exato da razão. A temperatura de 700°C, o Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi quem obteve a melhor razão para esta temperatura. O valor para quantidade de H<sub>2</sub> adsorvido para este catalisador foi alto, apesar de possuir baixa dispersão metálica. Em todas as temperaturas este catalisador obteve bom desempenho.

Não se seguiu um padrão no caso de suportes variados. Porém, observa-se pela tabela 6, os dados de raios-x, os valores calculados de tamanho médio de cristalito pela equação de Scherrer, o tamanho dos cristais para o Ni/MCM-41 foram altos, pois mesmo possuindo valores baixos de quimissorção de  $H_2$  e também baixa dispersão metálica, obteve valor máximo de seletividade para produção de hidrogênio. Pode-se observar também que na reação insensível a estrutura, obteve uma das mais altas atividades metálicas e turnover também.

O catalisador Ni/SiO<sub>2</sub> obteve volume de H<sub>2</sub> adsorvido razoável, apesar de baixa dispersão metálica, mas foi ativa, em todas as reações.

No caso do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que também obteve boa performance, sugere-se pela avaliação do resultado de seu difratograma, que houve uma forte interação entre níquel e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultando na formação de cristais de níquel (Tabela 6), sob a forma da espécie NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que é relativamente resistente ao coque (Salhi, 2011). Portanto, ótimos valores para seletividades e de hidrogênio foram obtidos. O desempenho dos catalisadores de níquel em outros suportes pode ser observado no gráfico da figura 55, onde nota-se que o catalisador Ni/SiO<sub>2</sub> obtém uma menor evolução de conversão de CH<sub>4</sub>.

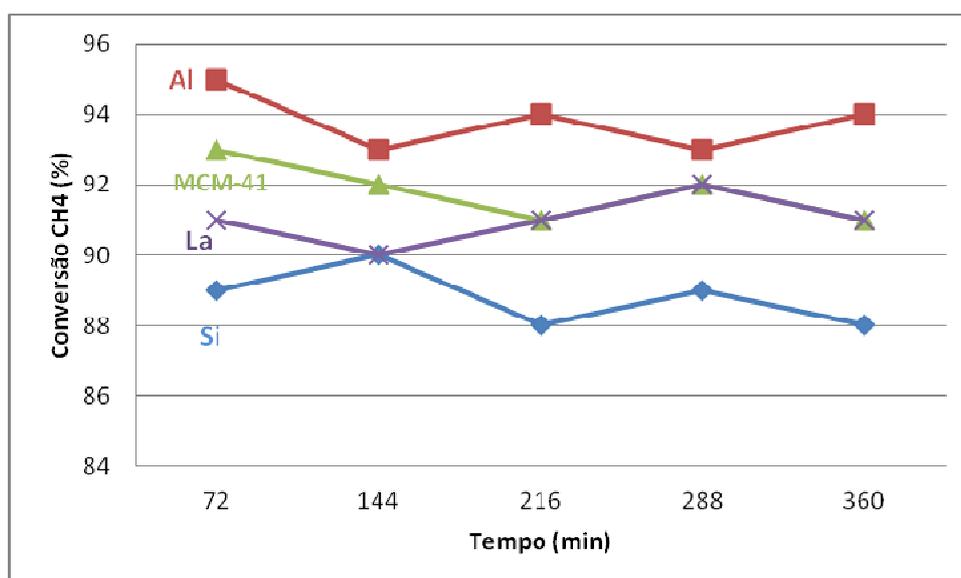


Figura 55 - Evolução de catalisadores de outros suportes a base de níquel na reforma seca a 700<sup>o</sup>C caso do CH<sub>4</sub>.

Os valores de seletividade para hidrogênio em relação aos catalisadores de NiCCA foram ordenados na tabela 18, de acordo com as temperaturas de reação de reforma. Esses resultados podem ser também observados na figura 56. Nota-se que não se define a melhor temperatura para a obtenção da razão  $H_2/CO$  igual a 1, condição ideal para reação de Fischer-Tropsch, para os catalisadores de NiCCA, porém, observa-se resultados próximos para temperatura de  $500^\circ C$ , enquanto que os melhores resultados para a obtenção do  $H_2$  é de  $700^\circ C$ . Observa-se também que o catalisador NiCCA3 tem boa performance, nas três temperaturas de reação.

Tabela 19 – Comparação das seletividades do hidrogênio em função do teor de níquel, em relação às tabelas 13, 14 e 15, para as temperaturas:  $500^\circ C$ ,  $600^\circ C$  e  $700^\circ C$ .

Catalisador	Teor Ni (%)	RAZÃO $H_2/CO$	RAZÃO $H_2/CO$	RAZÃO $H_2/CO$
		$500^\circ C$	$600^\circ C$	$700^\circ C$
NiCCA1	0,9	1,03	0,84	1,56
NiCCA2	4,5	1,58	2,47	2,00
NiCCA3	10,5	1,17	2,04	1,85
NiCCA4	15	0,69	0,85	1,32
NiCCA5	19	0,89	1,20	0,70

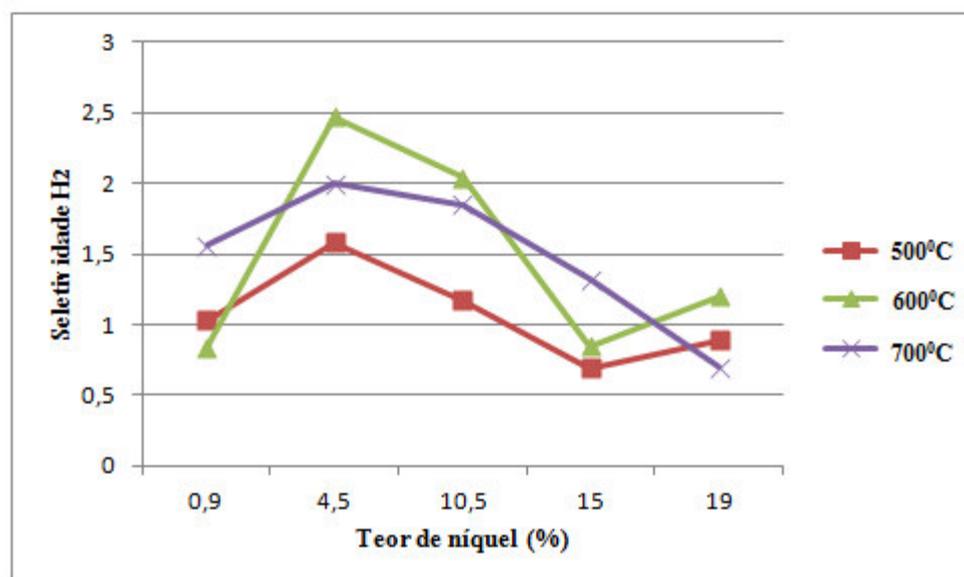


Figura 56 - Seletividade de  $H_2$  para os catalisadores de NiCCA na reforma seca nas temperaturas de  $500^\circ$ ,  $600^\circ$  e  $700^\circ C$ .

## **CAPÍTULO V**

## **CONCLUSÃO**

## V - CONCLUSÕES

Na preparação dos catalisadores de níquel suportados a serem utilizados na reação de reforma seca do metano, utilizou-se o método de impregnação em excesso, através da utilização de uma solução de nitrato de níquel em contato com o suporte de forma a garantir diferentes teores de metal. Desta forma prepararam-se catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz, com teores de níquel variando de 1 a 20%. Outros suportes mais tradicionais também foram preparados para colocar em evidencia o efeito do suporte na reação de reforma seca. Testes quantitativos de fluorescência de RX indicaram teores condizentes com os valores esperados. Este fato indica que os catalisadores foram obtidos sob boas condições de preparação.

Os suportes de cinza de casca de arroz, obtidos através de lixívia seguido de calcinação mostraram estabilidade térmica e com boa receptividade para atuar como suporte dos catalisadores de níquel. Os outros tipos de suporte mostraram-se igualmente em condições de obtenção de catalisadores de níquel com boa estabilidade térmica. Assim, o método de BET, através da fisissorção de nitrogênio, garante a obtenção de superfícies específicas variadas e com distribuição de volume de poros coerentes.

No caso dos catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz, essa distribuição foi muito semelhante para todos os catalisadores, independente do teor de níquel. A distribuição de tamanhos de poros para os catalisadores a base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MCM-41 e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , destaca-se a um comportamento homogêneo para os catalisadores na região de 50 – 100 Å. Entretanto, este comportamento é alterado no caso do catalisador a base de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

As isotermas de adsorção e dessorção de CCA, e também dos catalisadores NiCCA, com os teores de níquel variados, os perfis são muito similares entre si, indicando uma estabilidade da estrutura porosa. No caso dos demais catalisadores com suportes de alumina, sílica, prevalece às isotermas do tipo V, já no caso da alumina e da sílica predomina as do tipo IV.

As diferentes fases cristalinas podem ser examinadas através da DRX, onde podemos identificar inclusive interações existentes entre a fase metálica e o suporte, como é o caso da interação níquel alumina, formando a fase  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . No caso de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , a interação possível com o níquel, é a fase NiO.

Ao comparar os resultados de TPR e DRX, pode-se concluir que o pico correspondente ao perfil de TPR em maior temperatura pode ser derivado de uma possível interação do níquel com o suporte.

Através das análises de microscopia eletrônica se pode constatar que a medida que o teor de níquel aumenta, percebe-se um aumento do grau de aglomeração apresentado pelas partículas. De outro lado, nota-se que as partículas não apresentam, aspectos homogêneos nem tamanho de poros bem definidos. No caso das amostras de MCM-41,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$ , se pode notar que as partículas metálicas são bem definidas e de tamanho heterogêneo.

Em relação às seletividades para a produção de hidrogênio, dos catalisadores de níquel suportados em casca de arroz, pode se constatar que, as mesmas são favorecidas para os teores médios de níquel que neste caso correspondem aos teores de 4,5 e 10,5% de níquel e independem da temperatura reacional. O valor máximo de seletividade em hidrogênio ocorre para os teores de 4,5% de níquel.

## V.1 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN K., CHRISTENSEN T.S., NIELSEN C. S., DYBKJÆR I.B. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications, **Fuel Processing Technology**, 83, p. 253– 261, 2003.

AFONSO, J. C. Processamento de Catalisadores Industriais. Rio de Janeiro: Departamento de Química Analítica - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1990.

AGNELLI, M. E.; DEMICHELI, M.C.; PONZI, E.N. Catalytic Deactivation of Methane Steam Reforming Catalysts. 1. Activation. **Industrial Engineering Chemical Research**, 26, p. 1704-1707, 1987.

AHMED, A. E.; ADAM F. Indium incorporated silica from rice husk and its catalytic activity **Microporous and Mesoporous Materials**, 103, p.284–295, 2007.

ALSTRUP, I. New model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts, **J. Catal. B**, 109, 2, 241-251, 1988.

AMATO, G.W.; Casca: Agregando valor ao arroz. 2002. IRGA; n. 50810, p.5. Disponível em <http://www.irga.rs.gov.br/arquivos20050815133443.pdf>

ARAÚJO, A.S.; SOUSA, B.V.; LIMA, S.P.; RANGEL, M.C.; RODRIGUES, M.G.F. Catalisador de níquel suportado em zeólita NaY para reação de reforma a vapor do metano, 4<sup>o</sup> PDPETRO, Campinas – SP, 2007.

ARMOR, J. N., The Multiple Roles for Catalyst in the Production of H<sub>2</sub>, **Applied Catalysis**, 176, 159-176, 1999.

ARMOR, J.N. Catalysis and the hydrogen economy, **Catalysis Letter**, 101, n. 3-4, p. 131-135, 2005.

ASTM E 928-03. Standard Test Method for Purity by Differential Scanning Calorimetry”, West Conshohocken, USA, 2003.

ATKINS, P.; JONES, L. Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Trad. Ignez Caracelli. Porto Alegre: Bookman, 2001.

A VAN DOOREN, A et al. Purity determinations of drugs with differential scanning calorimetry (DSC) – a critical review. *International Journal of Pharmaceutics* 20, 217–233, 1984.

BARBIR, F. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier, **Energy**, 2008.

BARTHOLOMEW, C.H., Catalyst Deactivation, **Chemical Engineering**, n. 12, p. 96-112, 1984.

BECK, J. S., LEONOWICZ, M.E.; MICHAEL, E., ROTH, W.J., VATULI, J.C., KRESGE, C.T., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, **Nature**, 359, 710, 1992.

BÉLGICA. Patente nº 635.426. ICI 1964. *Apud Chem. Abstr.*, 61 : 119986d, 1964.

BIZ, S.; OCELLI, M. L. Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials, **Catalysis Reviews: Science and Engineering**; 40, (3); 1998, p. 399.

BODROV, I.M.; APEL'BAUM, L.O.; TEMKIN, M.I. Kinetics of the Reaction of Methane with Steam on the Surface of Nickel, **Kinetika i Kataliz**, 5, 696 (1964).

BODROV, I.M.; APEL'BAUM, L.O. Reaction kinetics of methane and carbon dioxide on a nickel surface. **Kinetika i Kataliz**, 379-382, 8(2), 1967.

BOND, G. C., Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications, 2 ed., Oxford, Clarendon Press, 1987.

BRADFORD, M.C.J.; VANNICE, M.A.; Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalyst. I – Catalyst characterization and activity, *Applied Catalysis A: General*, v. 142, p. 73-96, 1996.

BRAVO, C.A.F.; ASSAF, J.M. **Catalisadores La/Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a reforma de CH<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub>**. In: 10<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Catálise. Instituto Brasileiro de Petróleo. 1999.

CAI, Q., LIN, W.Y, XIAO, F.S., PANG, W. Q., CHEN, X. H., ZOU, B.S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration, **Microporous and Mesoporous**, 32, 1-15, 1999.

CHANDRASEKHAR, V.NAGENDRAN, S.; SAMIKSHA, G. T.; ANDAVAN, G. T. S. “Hypervalent Tris (catecholato) silicate derived from rice husk ash”. *Tetrahedron Letters*, 39, 8505-8508, 1998.

CHANG, F.W.; HSIAO, T.J.; CHUNG, S.W.; LO, J. Nickel supported on rice husk ash - activity and selectivity in CO<sub>2</sub> methanation, **Appl. Catal. A**, 164, 225, 1997.

CHANG, F.W.; KUO, M.S.; TSAY, M.T.; HSIEH, M.C. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation, **Applied Catalysis A: General** 247, 309–320, 2003..

CHANG, F.W.; TSAY, M.T.; KUO, M.S.; YANG C.M. Characterization of nickel catalysts on RHA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxides prepared by ion Exchange, **Applied Catalysis A: General**, 226, 213–224, 2002.

CHANG, F.W.; KUO, M.S; LEE, K.C. Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation, **Applied Catalysis A: General**, 246, 253–264, 2003.

CHANG, Z.X.; ZHAO, J.L.; LI, J.L.; ZHU, Q.M. Role of support in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis A: General**, 205, 31-36, 2001.

CHENG, Z.X.; ZHAO, J.L.; LI, J.L.; ZHU, Q.M. Role of support in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, **Applied Catalysis A: General**, 205, 31-36, 2001.

CIESLA, U.; SCHUCH Ordered mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 131, 1999.

CIOLA, R. "Fundamentos da Catálise" 1<sup>a</sup> edição: São Paulo, editora Moderna, 1981.

CONTE, M.; IACOBAZZI, A.; ROCHETTI, M.; VELLONE, R. Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the art and technological perspectives, *Journal Power Sources*, 100, 171, 2001.

CORDERO, L. Departamento de Catálisis. Centro de Investigaciones Químicas. Washington. Esg. Churruca, Cerro. Ciudad de Habana, 12000 Cuba. In: 2<sup>o</sup> Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares – CYTED, São Carlos – São Paulo, 1995.

CUI, J.; YUE, Y.-H.; DONG, W.Y.; GAO, Z. Progress in Zeolite and Microporous Materials, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 105, 687, 1997.

DALAI, A. K.; RAO, M. S.; GOKHALE, K. Synthesis of a Na-X Zeolite using Silica from Rice Husk Ash, **Ind. Eng. Chem. Res. Develop.**, 24, 465, 1985.

DELLA, V.P.; HOTZA, D.; JUNKES, J.A.; OLIVEIRA, A.P.N. Estudo comparativo entre sílica obtida por lixívia ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz, **Quim. Nova**, 29, 6, 1175-1179, 2006.

DIBBERN, H.C., OLESEN, P., ROSTRUP-NIELSEN, J.R., TOETTRUP, P.B., CO syngas using sulfur passivated reforming, **Hydrocarbon Processing**, 65, 1, 71-74, 1986.

BISH, D. L.; REYNOLDS, R. C. Sample preparation for X-ray diffraction. In: Modern Powder Diffraction. Mineralogical Society of America, Washington, D.C., **Reviews in Mineralogy**, Cap.4, 73-97, V.20, 1989.

DISSANAYAKE, D.; ROSYNEK, M.P.; KHARAS, K.C.C.; LUNSFORD, J.H.; Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, **Journal of Catalysis**, 132, 117-127, 1991.

DRY, M.E. In: Catalysis: Science and Technology. J.R.Anderson and M. Boudart. NewYork : Springer Verlag. v.1, p. 106, 1984.

EDGAR M.D.; In: Leach, B.E. (Ed.). Applied Industrial Catalysis. New York: Academic Press, 1,123, 1983.

EIA (ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION), 2006; disponível em: <[www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index/html](http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index/html)> , Acesso em 20 de novembro de 2010.

EPE. Balanço Energético Nacional – “*INFORME À IMPRENSA-Resultados preliminares – BEN 2010*”. Rio de Janeiro: 2010, p. 188.

ERDOHELYI, A.; CSERENYI, J.; SOLYMOSI, F. Activation of methane and its reaction with carbon dioxide over supported rhodium catalysts, **Journal of Catalysis**, 141, 1, 287-99, 1993.

FATSIKOSTAS, A.N.; KONDARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Production of hydrogen for fuel cells by reformation of biomass-derived ethanol, **Cat. Today**, 75, 145-155, 2002.

FENG, Q.; LIN, Q., GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash, **J. Colloid Interface Sci.**, 278, 1, 1-8, 2004.

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

FISCHER, F.; H. TROPSCH; Conversion of methane into hydrogen and carbon monoxide, **Brennstoff-Chemie**, 9, 39-46, 1928.

FITZER, E.; KOCHLING, K.H.; BOEHM, H.P.; MARSH, H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid, **Pure & Appl. Chem.**, 67, 3, 473-506, 1995.

FOLETTO, E.L.; HOFFMAN, R.; HOFFMAN, R.S.; PORTUGAL JR., U. L.; JAHN, S.L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz, **Química Nova**, 28, 6, 1055-1060; 2005.

FULTON, J. W. Regenerating spent catalyst, **Chemical Engineering**, 18, 111-114, 1988.

GERCES, J. M.; On void fraction and the nature of porous solids, **Advanced Materials**, 8, 434-437, 1996.

GUSEV, V.; FENG, X.; BU, Z.; HALLER, G.; O'BRIEN, J.; **J. Phys. Chem.**; 100, 1985, 1996.

HAGEN, J. Industrial catalysis: A practical approach (2nd ed.), John Wiley & Sons, Weinheim, 2006.

HOU, Z.; YOKOTA, O; TANAKA, T.; YASHIMA, T.; Investigation of CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub> on meso-porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Ni catalyst, **Catalysis Letters**, 89, 1-2, 121-127, 2003.

HOUSTON, D. F. Rice: Chemistry and Technology, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, MN, 1972.

HU, Y.H.; RUCHESTEIN, E. The characterization of a highly effective NiO/MgO solid solution catalyst in the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, **Catalysis Letters**; 43, 71, 1997.

“HYDROGEN: The Fuel for the Future”, U.S. Department of Energy (DOE), Março 1995.

IONESCU, A.; ALLOUCHE, A.; AYCARD, J.; RAJZMANN, M.; HUTSCHKA, F. Study of gamma-alumina surface reactivity: adsorption of water and hydrogen disulfide on octahedral aluminum sites **J. Phys. Chem. B**, 106; 9359; 2002.

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, vol. 2, Nº 2, p. 57, 1976.

JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F.; TAMBA, S.; CISSE, I.; Origin of the pozzolanic effect of rice husks, **Construction and Building Materials**, 8, 14, 419, 2000.

JENKINS, R. International Centre for Diffraction Data, Sample Preparation Methods in X-Ray Powder Diffraction, 1, 51-63, 1986.

JI L.; TANG S.; ZENG H.C.; LIN J.; TAN K.L.; CO<sub>2</sub> reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from organometallic precursors, **Applied Catalysis A: General**, 207, 247–255, 2001.

JUNGES, U.; DISSER, S. ; SCHMID, G.; SCHÜTH, F.; Ordered Mesoporous materials as catalyst supports, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 117, 1998, 391.

KENKEL, J. Analytical Chemistry for Technicians. 3 ed. Washington: LLC, 2003.

KIS, E.; MARINKOVIĆ-NEDUCIN, R.; LOMIC, G.; BOSKOVIC, G.; OBADOVIC, D.Z.; KIURSKI, J.; PUTANOV, P. Structural and textural properties of the NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, **Polyhedron**, 17, 1, 27-34, 1998.

KRISHNARAO, R.V.; SUBRAHMANYAM, J.; KUMAR, T.J. Studies on the formation of black particles in rice husk ash, **Journal of the European Ceramic Society**, 21, 99-104, 2001.

KROLL, V. C. H.; SWAAN, H. M.; LACOMBE, S.; MIRODATOS, C.; Methane Reforming Reaction with carbon dioxide over Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst: II. A mechanist study, **Journal of Catalysis**, 164, 387-398, 1997.

LACHANCE, G.R.; CHAISSE, F. Quantitative X-ray fluorescence analysis: theory and applications, 1 ed., New York, John Willey & Sons, 1995.

LEE, J.D. Química inorgânica não tão concisa – tradução da 4<sup>a</sup> edição inglesa. São Paulo, Edgard Blücher, 1996.

LENSVELD, D. J.; GERBRAND, M.; DILLEN, A.J.; JONG, K.P. Synthesis and characterization of MCM-41 supported nickel oxide catalysts, **Microporous and Mesoporous Materials**, 44-45, 401-407, 2001.

LERCHER, J.A .; BITTER, J.H.; STEGHUIS, A.G.; VAN OMMEN, J.G.; SESHAN, K. Methane Utilization via Synthesis Gas Generation - Catalytic Chemistry and Technology, Environmental Catalysis. Catalytic Science Series. v. 1, 1999.

LIU, T-H.; CHONG, F-W.; LO, J-J. Pyrolysis kinetics of acid-leached rice husk, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 36, 568-573, 1997.

LIUA, D.; LAUA, R.; BORGNAB, A.; YANGA, Y; Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-MCM-41 catalysts; Institute of Chemical and Engineering Sciences; 2009.

LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, **Catalysis Today**, 63, 165-174, 2000.

MARTINEZ, R.; ROMERO, E.; GUIMON, C.; BILBAO, R. CO<sub>2</sub> reforming of methane over co-precipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum. **Applied Catalysis A**, 274, 139-149, 2004.

MARTURANO, M.A.; AGLIETTI, E.F.; FERRETI, O.A. Nature of Ni-Al developed phases during thermal activation in relation to the preparation techniques. Part I: calcination, **Thermochimica Acta.**, 336, 47-49, 1999.

MATOS, A. T. Tratamento de resíduos agroindustriais. Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais, Fundação Estadual do Meio Ambiente, UFV-MG, maio 2005.

MITTASCH, A.; SCHNEIDER, C.; DRP, 296866, BASF, 1912.

MÚNERA, J. F.; IRUSTA, S.; CORNAGLIA L. M.; LOMBARDO E. A.; VARGAS CESAR D.; SCHMAL M. J. **Catalysis**, 245, 25, 2006.

NAKBANPOTE, W; THIRAVETYAN, P.; KALAMBAHETI, C. Preconcentration of gold by rice husk ash, **Miner. Eng.**, 13, 391, 2000.

NATARAJAN. E.; OHMAN, M.; GABRA, M.; NORDIN, A.; LILIEDAHL, T.; RAO, A.N. Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification, **Biomass and Bioenergy**, 1998, 15, 163.

ODA, G.A. (2003). *Estudo da atividade pozolânica da sílica da casca de arroz em matrizes de cimento Portland*. São Carlos, 2003, p.115. (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais. Escola de Engenharia de São Carlos – Área de Interunidades, Universidade de São Paulo, SP.

PASSOS, F.B. **Efeito do lítio sobre a fase metálica de Catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 1990, Dissertação (Mestrado). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PERERA, J.S.H.Q., COUVES, J.W., SANKAR, G. AND THOMAS, J.M. The catalytic activity of Ru and Ir supported on Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the reaction, CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> ⇌ 2 H<sub>2</sub>

+ 2 CO : A viable solar-thermal energy system, **Catalysis Letters**, 11, 2, 219-225, 1991.

PRASETYOKO, D. ; , RAMLI Z., ENDUD S.; HAMDAN H.; SULIKOWSKI, B. Conversión of rice husk ash to zeolite beta, *Waste Management*. 26, 10, 1173-1179, 2006.

RAMAGE, J.; SCURLOCK, J. Biomass. In: BOYLE, G. (Ed.). **Renewable energy: power for a sustainable future**. Oxford: Oxford University Press, cap. 4, p. 137-182, 1996.

RICHARDSON, J.T.; PARIPATYADAR, S.A., CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> with supported Rh, **AppLCatal. A**, 293, 1990.

ROH, H.S.; JUN, K.W.; BAEK, S.C.; PARK, S.E. **Bull. Korean Chem. Soc.**, Carbon dioxide reforming of methane over Ni/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of Ni content, 23, 8, 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Equilibria of decomposition reactions of carbon monoxide and methane over nickel catalysts, **Journal of Catalysis**, 27, 3, 343-356, 1972.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Sulphur-passivation nickel catalysts for carbon free steam reforming of methane, **Journal of Catalysis**, 85, 31, 1984.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., Syngas for C1-chemistry limits of the steam reforming process, **Stud.Surf.Sci.Catal.**, 36, 73, 1988.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., DYBKJAER, I, AND CHRISTIANSEN, L.J. Steam Reforming.; ed.Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, p. 249, 1992.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Industrial relevance of coking, **Catalysis Today**, 37, 225-232, 1997.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. AND J.H. BAK HANSEN, Carbon dioxide-reforming of methane over transition metals. *Journal of Catalysis*, 144, 1, 38-49, 1993.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., Production of synthesis gas, **Catalysis Today**, 18, 4, 305-324, 1994.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., SEHESTED, J. Whisker Carbon Revisited, **Studies in Surface Science and Catalysis**, J.J. Spivey, G.W. Roberts and Davis (Editors), 139, 2001.

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

ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; SEHESTED, J. Hydrogen and Synthesis Gas by Steam and CO<sub>2</sub> Reforming, **Advances in Catalysis**, 47, 65-139, 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Natural Gas Conversion VIII: Methane Conversion for Fuel Cells. The Role of Sulphur, **Studies in Surface and Catalysis**, 167, 153-158, 2007.

ROTHEMBERG, G. *Catalysis: Concepts and green applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y.H. Combination of CO<sub>2</sub> reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts, **Industry Engineering Chemical Research**, 37, 1744-1747, 1998.

SALHI, N.; BOULAHOUACHE, A.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A.; RABIA, C. Steam reforming of methane to syngas over NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel catalysts, **International journal of hydrogen energy**, 36, 11433 e 11439, 2011.

SANTOS, F. M. S. M. *Células de Combustível: Uma Tecnologia para a Geração Distribuída*, Dissertação de Mestrado apresentada na Universidade de Coimbra, orientada pelo Professor Doutor Humberto Manuel Matos Jorge, do Departamento de Engenharia Electrotécnica e de Computadores, 2003.

SANTOS, F.M.S.M., MAMEDE, F.A.C. O combustível “Hidrogênio”. p. 252 – 270. Disponível em <http://www.ipv.pt/millennium/Millennium31/15.pdf> acesso em [17/12/2007](http://www.ipv.pt/millennium/Millennium31/15.pdf)

SCHMAL, M., Hydrogen Production for fuel cell, Proceedings of the 13º Congresso de catálise/3º Mercocat, vol.3, p. 1902-1910, 2005, CD-ROM.

SCHWARZ, J.A.; CONTESCU, C.; CONTESCU, A. Methods for preparation of catalytic materials, **Chemical Reviews**, 95, 3, 477-510, 1995.

SEHESTED, J.; DAHL, S.; JACOBSEN, J., ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Methanation of CO over nickel: Mechanism and kinetics at high H<sub>2</sub>/CO ratios, **J. Phys. Chem. B**, 109, 2432-2438, 2005.

SILVA, E.P. Energia a partir do uso do hidrogênio. In: M.T. Tolmasquim (org.). Fontes de energia o Brasil. Rio de Janeiro: Editora Interciência, COPPE, UFRJ, 379-424, 2003.

SILVEIRA, A.; FERREIRA, A.A.; DAL MOLIN, D.C.C. A cinza da casca de arroz como adição mineral. In: WORKSHOP RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS COMO MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL, 1., 1996, São Paulo. *Anais*. São Paulo: [s.n.], 1996. p.39-45.

SIRILUK, C.; YUTTAPONG, S. **Structure of Mesoporous MCM-41 Prepared from Rice Husk Ash** In: THE 8<sup>TH</sup> Asian Symposium on Visualization, 2005; Chaingmai, Thailand, 23-27 may 2005.

STILES, A.B. Catalysts supports and supported catalyst; Butter Woth Publishers, p. 71, 1987.

TAKANABE, K.; NAGAOKA, K.; NARIAI, K.; AIKA, K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, **Journal of Catalysis**, 232, 2, 268–275, 2005.

TRIMM, D.L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions, **Catalysis Today**, 37,3, 233-238, 1997.

TSAY, M.T.; CHANG, F.W. Characterization of rice husk ash supported nickel catalysts prepared by ion exchange, **Appl. Catal. A**, 203, 15-22, 2000.

TSAY M.-T.; CHANG F.-W. Characterization and reactivity of RHA- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite oxides supported nickel catalysts, **Catalysis Communications**; 233-239; 2001.

TURDERA, E. M. V., GUERRA, S. M., ALMEIDA, R. A. Alocação da Renda Gasífera: Uma Análise do Gasoduto Brasil-Bolívia, *Revista Brasileira de Energia*, 6, 57, 1997.

TWIGG, M.V. *Catalyst Handbook*, London: Manson Publishing Ltda., 2nd edition, 1997.

USDE (United States Department of Energy). "A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy – To 2030 and Beyond", Washington, Novembro de 2001.

UNDENGAARD, N. R.; BAK-HANSEN, J. H.; HANSON, D. C.; STAL, J. A. Sulfur Passivated Reforming Process Lowers Syngas  $\text{H}_2/\text{CO}$  Ratio, **Oil Gas J.**, 62, 1992.

WATSON, G. H. *Handbook of methanation catalyst*, Coal Research, London, 1980.

WEI, J.; IGLESIA, E. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium, **Journal of Catalysis**, 225, 1, 116-127, 2004.

Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M. Tecnologia de células a combustível, **Química Nova**, 4, 23, 2000.

WOESTMAN, J.T., LOGOTHETIS, E.M.; Controlling Automotive Emissions. *The Industrial Physicist*, 20-24, 1995.

VERNON, P.D.F., GREEN, M.L.H., CHEETHAM, A.K.; ASHCROFT, A.T. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, and Carbon Dioxide as an Oxidising Agent for Methane Conversion, 13, 417-426, **Catal.Today**, 1992.

YUE, Y.; SUN, Y.; GAO, Z. Disordered mesoporous KIT-1 as a support for hydrodesulfurization catalyst, **Catal. Lett.**, 47, 167-171, 1997.

ZHANG, Z.L.; TSIPOURIARI, V.A.; EFSTATHIOU, A.M.; VERYKIOS, X.E. Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported rhodium catalysts. I. Effects of support and metal crystallite size on reaction activity and deactivation characteristics, **Journal of Catalysis**, 158, 1, 51-63, 1996.

ZIOLEK, M.; NOWAK, I.; DECYK, P.; KUJAWA, J. Synthesis and transformation of thiols and organic sulfides on MCM-41 mesoporous materials, **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 117, 509-516, 1998.

## V.2 - PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar parâmetros reacionais, utilizando outro tipo de reator e também teores de níquel equivalentes aos de CCA para suportes como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e MCM-41, afim de tomar como método comparativo, concentrações próximas de metal nos catalisadores.
- Testar o mesmo suporte de CCA, com outros metais, como cobalto ou cálcio.
- Adição de promotores aos catalisadores deste trabalho, afim de analisar suas características físico-químicas e, testá-los na reação de reforma seca do metano.
- Sintetizar materiais MCM-41 e zeólita a partir da CCA empregá-los na reação de reforma seca do metano.
- Estudar um sistema catalítico afim de realizar a coleta dos gases de produto, purificando o produto gasoso da reação de reforma para somente CO e  $\text{H}_2$ , ou somente  $\text{H}_2$ .
- Analisar a viabilidade econômica deste catalisadores aplicados na reação de reforma seca do metano, com relação aos catalisadores aplicados industrialmente nos dias atuais.

## VII – ANEXOS

VII.1 – Cálculo de Turnover Number por tempo - N ( $h^{-1}$ ):

VII.1.2- Equação para Turnover number:

$$N (h^{-1}) = \frac{P_{CH} \cdot F \cdot M \cdot 100 \cdot \%C}{R \cdot T \cdot m \cdot \%Ni \cdot D} \quad (3.9)$$

A fórmula (3.9) para N, foi obtida a partir das considerações relacionadas a seguir:

$$N = \frac{P_{CH} \cdot F \cdot \%C}{R \cdot T \cdot n_s} \quad (3.10)$$

$$D (\%) = \frac{n_s}{n_t} \quad (3.11)$$

$$\text{sabendo que: } n = m/M \quad (3.12)$$

$$n_t = \frac{m \cdot \% Ni}{M} \quad (3.13)$$

$$\text{Substituindo (3.13) em (3.11): } n_s = \frac{D \cdot m \cdot \% Ni}{M} \quad (3.14)$$

Substituindo (3.14) em (3.10):

$$N = \frac{P_{CH} \cdot F \cdot \% C}{R \cdot T \cdot \frac{\% D \cdot m \cdot \% Ni}{M}} \quad (3.15)$$

- Significado das siglas:

% Ni = teor de níquel no catalisador

M = Massa molar do níquel

$n_s$  = número de átomos de níquel na superfície

$n_t$  = número de átomos totais no catalisador

CH = cicloexano

$P_{CH}$  = Pressão parcial cicloexano (55torr = 0,072 atm)

$T_{amb}$  = Temperatura ambiente (298 K)

F = fluxo molar do benzeno (L/h)

m = massa catalisador utilizada na reação

% C = % de conversão do benzeno

D = Dispersão metálica

VII.1.3 - Cálculos para conversão de  $CH_4$  e seletividades para CO e  $CO_2$  na reação de Reforma seca (Araújo et al., 2007; Liua, et al., 2009):

$$\%C_{CH_4} = \frac{C_{CH_4 \text{ entrada}} - C_{CH_4 \text{ saída}}}{C_{CH_4 \text{ entrada}}} \times 100$$

em que:

% C  $_{CH_4}$  = conversão do metano em porcentagem

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

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

$$S_{CO} = \frac{C_{CO}}{C_{CO} + C_{CO_2} + C_{CH_4}}$$

$$S_{CO_2} = \frac{C_{CO_2}}{C_{CO} + C_{CO_2} + C_{CH_4}}$$

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