



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

Aline Simoura de Jesus

PREPARO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM
ÓXIDO DE MAGNÉSIO/ZEÓLITA BETA AVALIADOS NA
REFORMA SECA DO METANO

Ouro Branco, MG

2016

ALINE SIMOURA DE JESUS

**PREPARO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM
ÓXIDO DE MAGNÉSIO/ZEÓLITA BETA AVALIADOS NA
REFORMA SECA DO METANO**

Dissertação de Mestrado apresentada à
Universidade Federal de São João del-Rei
como requisito para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Professor Orientador:
Dr. Marcelo da Silva Batista

Ouro Branco, MG
2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida que hoje carrego em mim, Laura.

Ao meu marido, Marcel, pelo amor, compreensão e por seu auxílio incondicional durante todo o período de elaboração desta dissertação.

À minha mãe e amiga, por sempre se fazer presente, mesmo tão distante, e pelo apoio incondicional.

Aos meus irmãos, Andréa e Cristiano, pelo carinho e motivação.

Ao meu orientador, Marcelo Batista, por acreditar em mim, inspirar-me e pelas longas conversas e conselhos.

Aos amigos Daniela, Cássia, Vitor, Jeneíne, Priscila e Maria Rita, pela amizade e companheirismo durante toda essa jornada. Em especial à Dani, que nos últimos meses se fez tão presente.

À Jamilly (“*in momoriam*”), por me mostrar como a vida pode ser simples e ao mesmo tempo tão valiosa.

Aos técnicos, José Luiz, Flaviane e Telma, pela amizade e por toda ajuda durante a graduação e agora no mestrado.

Ao PPGEQ, pela oportunidade concedida de realização do mestrado. E aos professores do PPGEQ, pelo apoio e amizade, em especial ao Edson.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nos últimos anos tem-se buscado rotas alternativas para a conversão do gás natural em gás de síntese (H_2 e CO). Somado a isso, temos uma crescente preocupação com relação ao efeito estufa e ao aproveitamento econômico de reservas de gás natural, visando obter produtos de maior valor agregado a partir dos gases CH_4 e CO_2 . A reforma do metano com dióxido de carbono tem sido uma rota de grande interesse na produção de gás de síntese, pois utiliza dois gases de efeito estufa na produção de combustível líquido de alta pureza (H_2 e CO). Este trabalho estudou catalisadores de NiO suportados em zeólita beta e MgO na reação da reforma seca do metano. Os catalisadores preparados foram caracterizados usando técnicas de FRX, DRX e RTP. As análises de FRX mostraram a presença do metal ativo (NiO) e dos suportes (MgO e zeólita beta) para os catalisadores preparados e sua composição estava dentro da esperada pelo método de preparo utilizado. Padrões de DRX mostraram a presença de NiO, zeólita beta e MgO nos catalisadores preparados, além de identificar uma forte interação entre metal-suporte. Notou-se ainda que o uso da zeólita beta como suporte propiciou a obtenção de menores cristalitos de NiO. Os perfis de RTP identificaram forte interação entre o metal-suporte e o grau de redução dos catalisadores. Os testes catalíticos foram conduzidos a $800^\circ C$, 1 atm e $CH_4/CO_2 = 1,0$ (50 mL/min) por 450 min. A adição de MgO à zeólita beta no preparo dos suportes, levou ao aumento da conversão do metano e do dióxido de carbono e, também, propiciou melhor estabilidade catalítica. O catalisador 10NiO/10MgOBeta apresentou alta estabilidade e atividade catalítica, com conversão de 95% e 97% para o CH_4 e o CO_2 , respectivamente, além de ser observada baixa formação de coque ($2,0 \text{ mg/g}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$).

Palavras Chave: gás de síntese, reforma seca metano, zeólita beta, gases de efeito estufa.

ABSTRACT

In recent years researchers have tried alternative routes for the conversion of natural gas into syngas (H_2 and CO). Added to this, we have a growing concern about global warming and the economic exploitation of natural gas reserves in order to obtain higher value-added products from CH_4 and CO_2 gases. The reforming of methane with carbon dioxide has been a route of great interest in the production of syngas, because it uses two greenhouse gases in the production of high purity liquid fuel (H_2 and CO). This work studied NiO catalysts supported on beta zeolite and MgO in the dry reforming of methane reaction. The prepared catalysts were characterized using techniques of XRF, XRD and TPR. The XRF analysis showed the presence of active metal (NiO) and supports (MgO and beta zeolite) to the prepared catalysts and its composition was within the expected by the preparation method used. XRD patterns show the presence of NiO, MgO and beta zeolite in the prepared catalysts, it also was identified a strong interaction between metal-support. It was noted also that the use of beta zeolite as a support provided the production of smaller NiO particles. The TPR profiles identified strong interaction between metal-support and the degree of reduction of the catalyst. The catalytic tests were conducted at $800\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm and $CH_4/CO_2 = 1.0$ (50 mL/min) for 450 min. The addition of MgO to beta zeolite in the preparation of the support led to increasing methane and carbon dioxide conversion and also provided better catalyst stability. The 10NiO/10MgOBeta catalyst showed high stability and catalytic activity, with 95% conversion and 97% for CH_4 and CO_2 , respectively, in addition to being observed lower coke formation (2.0 mg/gcat.h).

Keywords: syngas, dry reforming of methane, beta zeolite, greenhouse gas.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	4
2.1. Objetivos Gerais	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1. Gás Natural	5
3.2. Gás de Síntese.....	7
3.3. Catalisadores Utilizados na RSM.....	11
3.3.1. Influência do Suporte na Atividade Catalítica.....	12
3.4. Zeólitas	14
3.4.1. Zeólitas Beta	17
3.4.2. Utilização de suportes zeolíticos na RSM.....	17
4. Materiais e Métodos	20
4.1. Preparação dos Catalisadores	20
4.1.1. Preparação dos Suportes.....	20
4.1.2. Deposição do Metal Ativo sobre o Suporte.....	21
4.2. Caracterização dos Catalisadores	23
4.2.1. Fluorescência de Raios X (FRX).....	23
4.2.2. Difratomia de Raios X (DRX).....	24
4.2.3. Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	25
4.3. Teste Catalítico	26
4.4. Quantificação do Coque	28
5. Resultados e Discussão.....	29
5.1. Caracterização dos Catalisadores	29
5.1.1. Fluorescência de Raios X	29
5.1.2. Difratomia de Raios X.....	30
5.1.3. Redução com H ₂ à Temperatura Programada (RTP-H ₂).....	34
5.2. Teste Catalítico	36
6. Conclusão	44
Sugestões para Trabalhos Futuros.....	45
7. Referências Bibliográficas.....	46

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição e massa dos precursores utilizados na preparação dos catalisadores NiO suportado.....	22
Tabela 2: Composição nominal e medida dos catalisadores de NiO suportados em MgO, Beta e MgO/Beta.....	29
Tabela 3: Diâmetro médio das partículas para os catalisadores sintetizados.....	33
Tabela 4: Consumo de hidrogênio durante a análise de RTP-H ₂	35
Tabela 5: Desempenho dos catalisados e coque na reforma seca do metano a 800 °C por 7 h.....	41

Lista de Figuras

Figura 1: Reservas Provadas de Gás Natural no Brasil ao Longo dos Anos (ANP, 2015).....	1
Figura 2: Queima e perda de gás natural (terra e mar) no Brasil nos anos de 2005 a 2014 (ANP, 2015).	6
Figura 3: Sequência de passos elementares para a reforma do metano e deslocamento de gás-água sobre catalisadores baseados em níquel (\rightarrow passo irreversível, \rightleftharpoons passo quase-equilibrado, \leftarrow passo reversível, k_i é o coeficiente de velocidade e K_i é a constante de equilíbrio de um dado passo i) (WEI e IGLESIA, 2004).	9
Figura 4: Difratoograma dos catalisadores com e sem promotores (JEONG <i>et al.</i> , 2006).....	14
Figura 5: Estrutura de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos com suas respectivas dimensões (SCHMIDT, 2014).....	16
Figura 6: Diagrama de bloco das etapas de preparo utilizadas na obtenção dos catalisadores 10NiO/MgO, 10NiO/Beta, 10NiO/5MgOBeta, 10NiO/10MgOBeta e 10NiO/20MgOBeta.....	22
Figura 7: Feixe de raios X incidindo sobre a amostra e sendo difratado (SMART, MOORE, 2005).	24
Figura 8: Equipamento utilizado para as análises de redução à temperatura programada com hidrogênio	26
Figura 9: Aparato experimental utilizado na realização dos testes catalíticos. Em A, temos o forno e o aparato instrumental utilizado no controle do aquecimento do reator; em B, temos o espectrômetro de massas e, em C temos um computador para leitura dos dados.....	27
Figura 10: Difratoograma para os catalisadores NiO suportados.....	30
Figura 11: Perfil de DRX para os catalisadores: (a) NiO/MgO preparado por mistura mecânica, (b) 10NiO/MgO, (c) 10NiO/5MgOBeta e (d) 10NiO/10MgOBeta. Em destaque a região ampliada dos difratogramas de raios X evidenciando os picos do NiO e MgO individualizados.....	32
Figura 12: Termograma de redução com hidrogênio para os catalisadores sintetizados.....	34
Figura 13: Conversão do metano sobre os catalisadores NiO suportados avaliados na reforma seca do metano a 800 °C.....	37
Figura 14: Conversão do dióxido de carbono sobre os catalisadores NiO suportados avaliados na reforma seca do metano a 800 °C.....	37
Figura 15: Razão molar H ₂ /CO em função do tempo na reforma seca do metano em 800 °C.....	42

1. Introdução

O mundo atual é dependente do transporte de combustíveis líquidos e a conversão do gás natural em áreas remotas para combustíveis líquidos é uma alternativa viável para o aproveitamento econômico de muitas destas reservas. Além do fato que, em muitos casos, o transporte do gás natural das reservas para as indústrias torna-se economicamente inviável o seu aproveitamento energético (KARAVALAKIS *et al.*, 2012; LUNSFORD, 2000). O estudo de rotas alternativas para a conversão do metano, principal componente do gás natural, em gás de síntese (mistura de H₂ e CO) tem sido bastante ampliado, tendo em vista a produção de hidrogênio de alta pureza e, em seguida, a geração de produtos químicos com altos valores agregados, tais como, compostos oxigenados e policarbonatos, e hidrocarbonetos líquidos livres de enxofre (KARAVALAKIS *et al.*, 2012)

Nos últimos anos, a disponibilidade de gás natural no Brasil tem aumentado (Figura 1), porém o seu consumo, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, não ultrapassou os 40 bilhões de metros cúbicos em 2014, o que torna interessante a sua utilização para outros fins, como por exemplo, a produção de gás de síntese que é um insumo essencial para a indústria química.

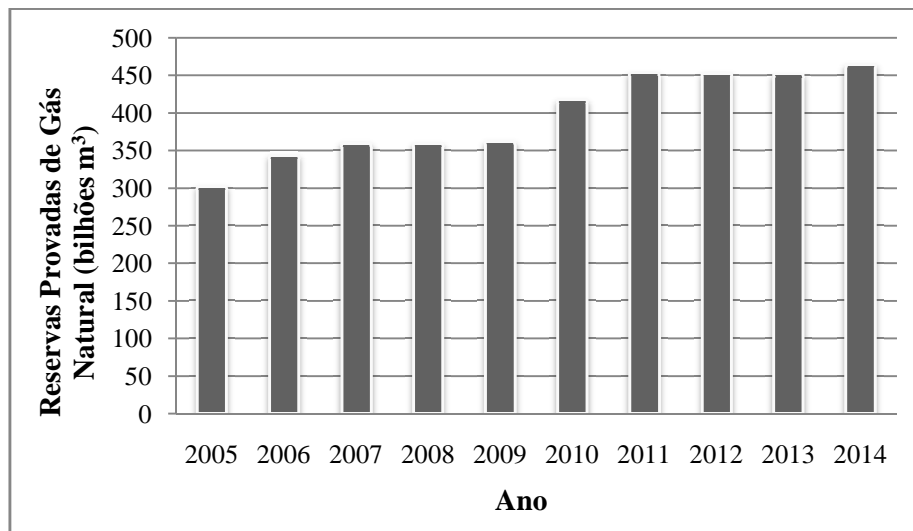


Figura 1: Reservas Provadas de Gás Natural no Brasil ao Longo dos Anos (ANP, 2015).

O principal processo para produção de gás de síntese é a reforma a vapor do metano (RVM), a qual ocorre em escala industrial utilizando catalisadores a base de

níquel. O maior inconveniente dessa reação é a formação de carbono sobre os catalisadores de níquel, levando a desativação do catalisador (ASENCIOS e ASSAF, 2013).

Dentre as rotas alternativas para a conversão do metano em gás de síntese, destaca-se a reforma seca do metano (RSM). Esse processo é atrativo quando comparado à RVM, rota amplamente industrializada, na produção de hidrogênio ou gás de síntese, pois na RSM se obtêm baixa razão estequiométrica de H_2/CO , a qual é desejável para a síntese se Fischer-Tropsch, na obtenção de combustíveis líquidos (FARIAS, 2012). Além disso, algumas fontes de gás natural apresentam altos teores de CO_2 favorecendo a reforma a seca e diminuindo as emissões atmosféricas de CO_2 e CH_4 , principais gases do efeito estufa.

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para o processo catalítico de geração de gás de síntese. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície. Além disso, esses novos materiais precisam ser economicamente viáveis à aplicação em larga escala na indústria, necessitando assim apresentarem um custo acessível para sua aplicação industrial.

A formação de coque na superfície de catalisadores durante os processos de reforma do metano têm se mostrado como um grande problema, visto que provoca a desativação do catalisador (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015). Assim, evitar condições que conduzam a deposição de carbono é particularmente importante, pois pode causar a obstrução dos poros e a desativação dos sítios ativos. Por esse motivo, muitos estudos sobre a reforma seca do metano se concentraram em testar catalisadores que sejam resistentes às condições operacionais e à deposição de coque.

Durante alguns anos, muitos esforços foram direcionados para o desenvolvimento de catalisadores que mostrassem alta atividade e apresentassem resistência à formação de depósitos de carbono. Vários catalisadores metálicos foram estudados nessa reação, dentre eles, catalisadores baseados em níquel, ferro e cobalto e metais nobres (Rh, Ru, Ir, Pd e Pt) tem mostrado desempenho catalítico, em termos de atividade e seletividade, promissores para produção de gás de síntese (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015).

Catalisadores a base de níquel são os mais utilizados na reação RSM, em especial Ni/Al_2O_3 , pois são de grande abundância, apresentam alta conversão na reação e baixo custo, o principal problema desse metal é a suscetibilidade à formação de

carbono. Entretanto, muitos estudos são realizados a fim de minimizar esse efeito. Dentre eles, o uso de zeólitas, óxido de cálcio e magnésio que são utilizados a fim de aumentar a resistência à formação de coque (ARAÚJO, 2006).

O uso de zeólitas como suporte de catalisadores na reação da reforma do metano tem sido investigado em outros estudos, os quais apresentam uma melhora significativa tanto da atividade quanto da seletividade dos catalisadores suportados em zeólitas devido às suas propriedades, tais como, estrutura microporosa, área superficial elevada e alta afinidade na absorção do CO₂ (PINHEIRO *et al.*, 2006; ARAÚJO *et al.*, 2007).

Existem poucos relatos sobre os efeitos do uso da zeólita beta como suporte e o efeito que esse suporte desempenha sobre a atividade catalítica na reforma seca do metano. Segundo Araújo (2006), a maioria dos estudos sugerem que uma atividade elevada pode ser alcançada utilizando os suportes zeolíticos, pois além da atividade elevada, os suportes zeolíticos apresentam um alto potencial de dispersão do metal, além de apresentar resistência térmica e mecânica.

Nesse trabalho, estudou-se a utilização da zeólita beta (BEA) na produção de suportes do tipo xMgOBeta ao óxido de níquel, variando o teor do óxido de magnésio, MgO, presente no suporte utilizados na RSM.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Obter catalisadores estáveis e ativos na reação de reforma seca do metano a partir da utilização da zeólita beta (BEA) na produção de suportes do tipo xMgOBeta ao óxido de níquel, variando o teor do óxido de magnésio, MgO, presente no suporte.

Caracterizar os catalisadores preparados via técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X e redução com hidrogênio à temperatura programada.

2.2. Objetivos Específicos

Avaliar o desempenho e a estabilidade dos catalisadores NiO/xMgO-Beta (x = 0, 5, 10 e 20 %) na reforma seca do metano, estudando o efeito do suporte na atividade catalítica do Ni.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Gás Natural

O rápido aumento da população e, conseqüentemente, o alto consumo de energia foi previsto ao longo dos anos por diversos pesquisadores. A industrialização iniciada no século XVIII juntamente com as crescentes exigências humanas tem mudado o cenário energético ao longo dos anos. É previsto que a demanda energética mundial irá aumentar 57 % entre os anos de 2004 – 2030 (OLIVEIRA, VAUGHAN, 2005). Nesse cenário, insere-se a dependência dos combustíveis fósseis para atender a demanda de energia e os problemas ambientais causados por parte da produção de gases de efeito estufa (GEE). O metano é um dos principais componentes do gás natural (GN), o qual apresenta baixos teores de outros hidrocarbonetos, tais como o etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}). As reservas de gás natural também contêm inertes diluídos, tais como nitrogênio molecular (N_2) e dióxido de carbono (CO_2) (OLIVEIRA, VAUGHAN, 2005).

A maioria dos reservatórios de GN está localizada longe dos complexos industriais e muitas vezes são produzidas fora da costa, em alto mar – *offshore*. O transporte do GN ao mercado potencial, através de tubulações, pode não estar disponível, e, a sua liquefação para fins de transporte de longa distância por navio apresenta um alto custo (KARAVALAKIS *et al.*, 2012; LUNSFORD, 2000).

Segundo Farias (2012), em 2011 um grande volume de GN (140 bilhões de metros cúbicos, BCM) foi queimado em todo globo terrestre, sendo que as três nações com maior participação na queima do GN foram: Rússia, Nigéria e Iran. No Brasil, dados do Anuário Estatístico da ANP mostram que houve um aumento de aproximadamente 40 % na queima e perda de GN de fontes marítimas entre os anos de 2013 a 2014, conforme Figura 2. Existem duas desvantagens decorrentes da queima do GN, em primeiro lugar: o desperdício de uma importante fonte de hidrocarbonetos no valor de bilhões e, em segundo: o aquecimento global pela produção de GEE (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015).

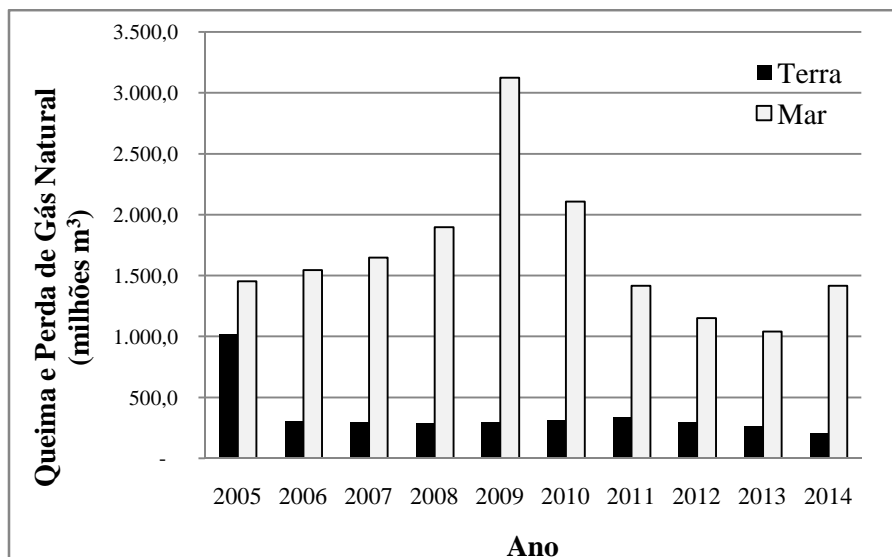


Figura 2: Queima e perda de gás natural (terra e mar) no Brasil nos anos de 2005 a 2014 (ANP, 2015).

O metano e o dióxido de carbono constituem uma parte importante das emissões de gases de efeito estufa. Estes por sua vez, apresentam grandes impactos ambientais, tais como, alterações climáticas, maior incidência e magnitude de furacões, inundações e secas, afetando a produtividade, ecossistemas naturais, agricultura, pastagens, silvicultura e a sociedade (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015).

A disponibilidade de CO₂ em algumas reservas de gás natural constitui um incentivo extra para a realização da reforma a seco do metano, uma vez que na maioria dos casos há a necessidade de se tratar o gás natural antes de sua utilização, visto que o CO₂ presente nas reservas, quando combinado com água, deixa o combustível altamente corrosivo, e quando descartado, suas emissões prejudicam a atmosfera.

No Brasil, destaca-se o desafio da exploração das jazidas de gás natural e óleo leve da camada de Pré-Sal, não só para a Petrobras, mas para toda indústria do petróleo. Além das perfurações a grandes profundidades (em média de seis mil metros) há uma necessidade de tratamento especial do CO₂, presente em quantidades na faixa de 8 a 12% (ANP, 2015).

Alguns fatores que atuam como força motriz para a utilização de gás natural, principalmente os de campos remotos, são: (a) longos gasodutos não são somente caros, mas, frequentemente, não são possíveis de serem construídos; (b) os mercados para o gás natural liquefeito (GNL) são limitados; (c) há expectativas para a utilização via síntese de metanol ou através do processo de Fischer-Tropsch; e (d) questões políticas e

ambientais estão incentivando o desenvolvimento de processo para a conversão de gás natural em combustíveis e outros produtos químicos (SILVA, 2004).

Neste contexto, pode-se destacar que a conversão do metano, em produtos de maior valor agregado e de maior aplicabilidade, vem se tornando de grande interesse para a catálise heterogênea nos últimos anos.

Segundo Bellido (2008), podem ser realizadas diferentes aplicações de uso do metano através de métodos diretos e indiretos. Entre os métodos diretos encontram-se processos como síntese de formaldeído, acoplamento oxidativo (“oxydative coupling”) para a formação de etano, formação de aromáticos, entre outros. Já entre os métodos indiretos, pode-se citar a síntese de metanol, reações de Fischer-Tropsch e a produção de gás de síntese.

3.2. Gás de Síntese

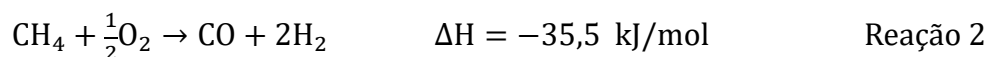
A conversão do gás natural em outras substâncias de maior interesse industrial apresenta uma cinética de reação complexa, devido à excepcional estabilidade termodinâmica das moléculas de metano, contudo, as moléculas de CH₄ podem ser ativadas por reações com oxigênio (Oxidação Parcial do Metano), dióxido de carbono (Reforma Seca do Metano) ou vapor de água (Reforma Vapor do Metano) em altas temperaturas (> 700 °C). Resultando em dois tipos de processos: a conversão direta para hidrocarbonetos e/ou compostos oxigenados e a indireta, que ocorre via produção intermediária de gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) e, subsequente, conversão deste gás em produtos de maior valor agregado, tais como: metanol, gasolina, diesel, H₂, entre outros (SILVA, 2004).

O gás de síntese consiste de uma mistura de CO e H₂ e sua produção requer razões entre CO e H₂ adequadas para os diferentes fins que sejam requeridos nas próximas etapas industriais, como a síntese de Fischer-Tropsch (produção de hidrocarbonetos líquidos, tais como a gasolina, querosene, gasóleo e lubrificantes), a produção de metanol, etc. O gás de síntese e as diferentes razões de H₂/CO podem ser obtidos a partir de três principais processos, são eles:

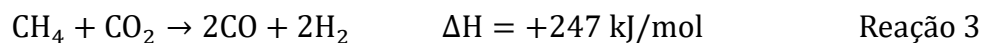
1. Reforma a Vapor do Metano (RVM)



2. Oxidação Parcial do Metano (OPM)



3. Reforma Seca do Metano (RSM)



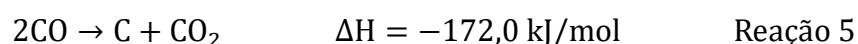
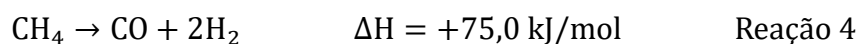
Os processos de produção de gás da síntese apresentam vantagens e desvantagens. Tanto a reforma a vapor do metano (Reação 1) quanto à oxidação parcial do metano (Reação 2) são tecnologias bem estabelecidas e suas principais vantagens são: o processo apresenta altas taxas de conversão, alta seletividade e tempo de residência muito curto (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015). No entanto, a reação exotérmica ocorrida na OPM leva a pontos quentes no catalisador que pode causar problemas para o reator; uma vez que é muito difícil de remover o calor do reator a uma taxa eficaz durante a reação, o processo torna-se perigoso e de difícil controle (ASENCIOS e ASSAF, 2013).

O método comercial mais comumente empregado pela indústria para a produção de gás de síntese é a reforma a vapor do metano (RVM), na qual o processo de conversão do gás natural em gás de síntese é realizado a altas temperaturas, entre 700-950 °C, em reatores de leito fixo contendo catalisador de níquel suportado sobre alumina (Ni/Al₂O₃). No entanto, esse processo produz uma relação H₂/CO (H₂/CO = 3) alta para os processos de produção de metanol e síntese de Fischer-Tropsch (ASENCIOS e ASSAF, 2013).

Conforme Silva (2004), nos últimos anos um grande número de pesquisadores vem estudando a OPM para produção de gás de síntese. Os sistemas catalíticos mais promissores para esta reação são os metais do grupo VIII, principalmente Rh, Pt, Ru, Pd, Ir, Co e Ni, sobre diferentes suportes.

A reforma do metano com dióxido de carbono para formar gás de síntese (Reação 3) é um dos processos alternativos à RVM e tem atraído muita atenção nos últimos anos. Esse processo é atrativo por obter baixas proporções estequiométricas de H₂/CO (H₂/CO = 1), a qual é desejável para processos subsequentes do tipo Fischer-Tropsch, já que altas razões H₂/CO favorecem a metanação suprimindo o crescimento das cadeias, e por apresentar benefícios ambientais por ambos os gases serem de impacto sobre o agravamento do efeito estufa mundial (BELLIDO, 2008).

Porém, apesar de ter benefícios ambientais, a RSM não é utilizada em escala industrial devido, principalmente, à alta formação de carbono no leito catalítico durante o processo levando à desativação do catalisador. A deposição do carbono é induzida pela decomposição do metano (Reação 4) e pelo desproporcionamento do CO ou reação de Boudouard (Reação 5) (SILVA, 2008; BELLIDO, 2008; ASENCIOS e ASSAF, 2013).



Desvendar o mecanismo da RSM pode auxiliar e nortear futuras pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores resistentes à deposição de coque. Wei e Iglesia (2004) estudaram e propuseram um mecanismo para as reações de reforma seca e a vapor do metano sobre catalisadores de níquel, mostrado na Figura 3.

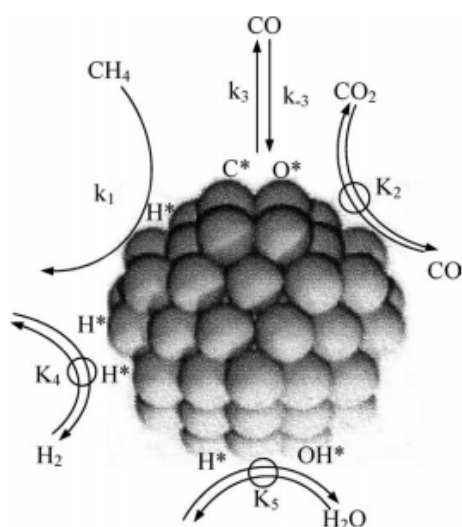
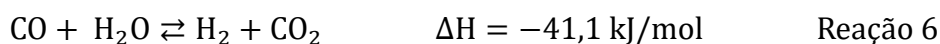


Figura 3: Sequência de passos elementares para a reforma do metano e deslocamento de gás-água sobre catalisadores baseados em níquel (\rightarrow passo irreversível, \rightleftharpoons passo quase-equilibrado, \rightleftharpoons passo reversível, k_i é o coeficiente de velocidade e K_i é a constante de equilíbrio de um dado passo i) (WEI e IGLESIA, 2004).

Por meio de suas pesquisas, Wei e Iglesia (2004) sugerem que o CH_4 se decompõe a carbono quimissorvido (C^*) através da abstração sequencial de H, que se torna mais rápida quando os átomos de H são sequencialmente abstraídos das moléculas de CH_4 reagentes. Esse processo em cascata leva a um baixo recobrimento da superfície

com espécies CH_X^* e o C^* como o mais abundante intermediário reativo contendo carbono. Este carbono quimissorvido, é então removido usando o CO_2 ou H_2O como correagentes. Estes passos elementares também explicam a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (Reação 6) que normalmente é tratada como um processo cinético independente durante a reação de reforma do CH_4 .



Com relação à deposição de carbono, os autores confirmam que a razão entre as concentrações de reagentes e produtos ($P_{\text{CH}_4}P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$) determina a taxa de crescimento de carbono. Além disso, o tamanho do cristalito de níquel também está relacionado a deposição de carbono, quanto maior o cristalito de Ni, maior será a tendência à deposição de carbono.

A desativação de catalisadores via formação de coque é um desafio que afeta as três principais vias de produção do gás de síntese: RVM, OPM e RSM. A busca por novos catalisadores que sejam efetivos nas reações de produção de gás de síntese e, que apresentem uma resistência à formação de coque, vem ganhando grande destaque no estudo de catálise nas últimas décadas.

Catalisadores baseados em metais nobres (Ru, Re, Rh, Pd, Pt, Ir), metais não-nobres (Ni, Co e Fe) e em carbonetos metálicos de transição têm se mostrado ativos na transformação do metano em gás de síntese (LUNSFORD, 2000). Os catalisadores à base de metais nobres mostraram alta atividade e uma elevada resistência à deposição de coque (deposição de carbono), mas são muito caros e de disponibilidade limitada. Por outro lado, os catalisadores à base de metais não nobres, especialmente aqueles contendo Ni como fase ativa, podem apresentar atividades semelhante aos catalisadores de metais nobres, mas são propensos a formação de coque sobre sua superfície durante a reação, provocando sua desativação. Dentre os catalisadores de metais não nobres, os catalisadores à base de níquel são extremamente atraentes por conta de seu baixo custo, assim, grandes esforços têm sido focados no aumento da estabilidade catalítica utilizando o Ni como metal ativo em diversos testes catalíticos (ASENCIOS e ASSAF, 2013; LIMA e ASSAF, 2007).

Estudos mostram que a desativação de catalisadores de níquel por deposição de coque na superfície, durante as reações de RVM, e OPM RSM, pode ser atenuada usando óxidos de metais alcalino-terrosos (por exemplo, Mg, Ca, Sr e Ba), que são

bases de Lewis fortes, como suportes catalíticos ou adicionando esses óxidos em suportes específicos, tais como Al_2O_3 ou SiO_2 (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015; LIMA e ASSAF, 2007).

3.3. Catalisadores Utilizados na RSM

Pesquisas apontam que a desativação de catalisadores afeta muitos processos, incluindo reações de reforma e podem ocorrer por diferentes mecanismos. Segundo Alves (2014), os mecanismos de desativação de catalisadores podem ser classificados em seis tipos distintos: envenenamento, deposição, degradação térmica, transporte da fase ativa pela formação de compostos voláteis, reações indesejadas e atrito.

Conforme discutido anteriormente, a deposição de carbono é um dos principais problemas a serem minimizados na RSM. Além disso, por se tratar de uma reação que ocorre em temperaturas altas (600 – 800 °C), os catalisadores devem apresentar estabilidade térmica para que não ocorra degradação térmica e sinterização das partículas da fase ativa.

A reforma seca do metano tem sido investigada utilizando-se catalisadores baseados em metais nobres (Rh, Ru, Pd e Pt) e metais não-nobres (Ni, Co e Fe) (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015). Catalisadores de metais nobres têm chamado a atenção por apresentarem resistência superior à deposição de coque, alta estabilidade e principalmente, maior atividade quando usados em altas temperaturas (> 750 °C) (DJINOVIĆ *et al.*, 2011). No entanto, vale ressaltar que sua aplicação em larga escala fica prejudicada devido ao alto custo associado ao seu uso comercial.

Nesse cenário, segundo Lunsford (2000), os metais não-nobres (Ni, Co, Fe) tornam-se uma alternativa adequada para a aplicação industrial devido ao baixo custo. Em um estudo comparando diferentes catalisadores de metais (Rh, Ru, Pt, Pd, Ir, Ni e Co) suportados em alumina, pode-se notar que os metais não nobre (Ni e Co) mostraram atividade catalíticas semelhante aos catalisadores de metais nobres suportados em alumina. Entretanto, a maior deposição de coque ($\text{mg}_{\text{coque}}/\text{g}_{\text{catalisador}}\cdot\text{h}$) para catalisadores de Ni (24,0) e Co (49,4) indicam sua baixa resistência à deposição de coque em comparação com os metais nobres (HOU *et al.*, 2006). Sendo, assim, a desativação do catalisador por impregnação de coque é o maior obstáculo no uso de catalisadores à base de Ni (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015).

No entanto, a desativação de catalisadores de metais de transição via deposição de coque pode ser atenuada devido à adição de suportes baseados em metais alcalinos, com características básicas, ou o desenvolvimento de catalisadores de Ni altamente dispersos (FARIAS, 2012; USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015).

Na utilização do óxido de magnésio como promotor do catalisador de Pt suportado em alumina, observou-se o aumento da basicidade do catalisador e, também, o aumento da cobertura superficial com grupos hidroxila originados da reação de gás de síntese inversa que beneficia a gaseificação do carbono. A adição de MgO promove a formação de nanopartículas de Pt, evitando a nucleação e a deposição de carbono (CARVALHO, 2014).

Conforme Farias (2012), a reatividade do catalisador está relacionada com o caráter do metal, isto é, sua habilidade de doar ou receber elétrons. Metais que possuem orbitais vagos adsorvem fortemente moléculas, de maneira que, os que os elétrons desses ficam pertencentes ao sistema eletrônico do metal. A maior atividade é obtida pelos metais do grupo da platina, que têm poucos orbitais vazios, de tal maneira que as moléculas são adsorvidas e facilmente liberadas.

3.3.1. Influência do Suporte na Atividade Catalítica

Os suportes catalíticos desempenham um papel fundamental na melhoria da atividade catalítica e na supressão da deposição de carbono na reforma seca do metano (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015).

Conforme estudos de Alves (2014), um suporte eficiente para a RSM deve possuir algumas características importantes como estabilidade térmica, estocagem de oxigênio (para a oxidação do carbono) e estabilidade mecânica. Vários suportes catalíticos que são empregados nas reações de RSM possuem algumas dessas características, como por exemplo, Al_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , MgO e ZrO_2 .

Os suportes básicos utilizados na reforma seca do metano promovem a gaseificação das espécies de carbono, resultando na supressão de deposição de carbono e evitando a sinterização (LUCRÉDIO, ASSAF, ASSAF, 2011; ÖZDEMİR, ÖKSÜZÖMER, GÜRKAYNAK, 2010). Catalisadores de Ni (3,4 – 45 % em massa) suportado sobre o óxido de magnésio (MgO) foram investigados na RSM e entre os vários catalisadores preparados, Ni8Mg-6 (8 % em massa de Ni e temperatura de

calcinação de 600 °C) apresentou a maior conversão de metano (84 %) (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015).

A comparação das atividades catalíticas de Ni suportado em Al_2O_3 e MgO mostrou a maior atividade catalítica para o catalisador de Ni/ Al_2O_3 em comparação com Ni/MgO. No entanto, uma tendência oposta foi observada para o óxido de níquel (NiO) quando suportado em Al_2O_3 e em MgO, cujo catalisador NiO/MgO apresentou maior atividade e estabilidade catalítica (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015).

Suportes baseados em MgO têm sido empregados em catalisadores de níquel devido às suas estruturas similares, o que os torna completamente imiscíveis entre si e formam solução sólida do tipo substancial, na qual átomos de Ni substituem átomos de MgO na estrutura cristalina (ALVES, 2014). Segundo Wang, Liu e Xub (2009), a formação da solução sólida de NiO/MgO aumentou significativamente a estabilidade do catalisador. Estudos de DRX revelaram que todos Ni^{2+} estavam incorporados no suporte MgO formando uma rede NiO/MgO, que exibiu alta estabilidade.

A utilização de suportes porosos, tais como: MCM-22, SBA-15, MCM-41 e ZSM-5, contribuem para o aumento atividade catalítica, devido à sua elevada área superficial, elevado volume e tamanho uniforme de poros, resultando em sítios ativos expostos e mais acessíveis (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015).

Numerosos processos industriais de refinação, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. Segundo Araújo (2006), o emprego das zeólitas na indústria química se baseia em algumas propriedades de grande interesse comercial tais como (a) capacidade de troca iônica, devido à mobilidade dos cátions nos canais e cavidades; (b) poder dessecante, devido à prontidão com que as moléculas de água podem ser perdidas ou recuperadas; (c) estrutura tridimensional com seletividade de forma, que permite a utilização das zeólitas como peneiras moleculares permitindo que apenas moléculas de diâmetros cinéticos determinados possam fluir pelos poros e cavidades; (d) propriedades catalíticas, devido ao caráter ácido-básico dos aluminossilicatos que servem tanto como suporte catalítico (com a vantagem adicional da seletividade de forma) ou como catalisadores mássicos (devido aos sítios ácidos de grande atividade catalítica).

Um estudo (JEONG *et al.*, 2006) realizado com o intuito de analisar o efeito da adição de 5 % em massa de Mg, Mn, K e Ca na atividade catalítica de catalisadores de Ni suportados em zeólitas Y (Ni/HY) apresentou, em ordem decrescente, o seguinte desempenho: Ni-Mg/HY > Ni-Mn/HY > Ni-Ca/HY > Ni/HY > Ni-K/HY. O catalisador

de Ni-Mg/HY obteve a maior conversão de metano (85 %) e apresentou-se mais estável na RSM, esse desempenho se deu devido ao recobrimento da superfície do Ni com os óxido de MgO_x e MnO_x parcialmente reduzidos.

A cobertura das partículas de Ni com os óxidos metálicos resultou na obtenção de partículas de Ni de menor tamanho. Além disso, os perfis de difração de raios X (Figura 4) para os catalisadores com e sem a adição dos metais apresentam a influência dos suportes sobre a estrutura do catalisador. Foi observado que a adição de MgO no catalisador Ni-Mg/HY levou a formação de um pico de baixa intensidade para o NiO cristalino ($2\theta = 44,31^\circ$), atribuído à partículas de menor tamanho do NiO e à forte interação entre o suporte e o metal, que por sua vez, reduziu o risco de sinterização no Ni-Mg/HY. O difratograma dos catalisadores Ni/HY e Ni-K/HY apresentaram picos de NiO cristalino mais elevado ($2\theta = 37,2^\circ$; $43,2^\circ$ e $62,81^\circ$), indicando a presença de cristais de NiO de maior tamanho e atividades catalíticas inferiores (JEONG *et al.*, 2006).

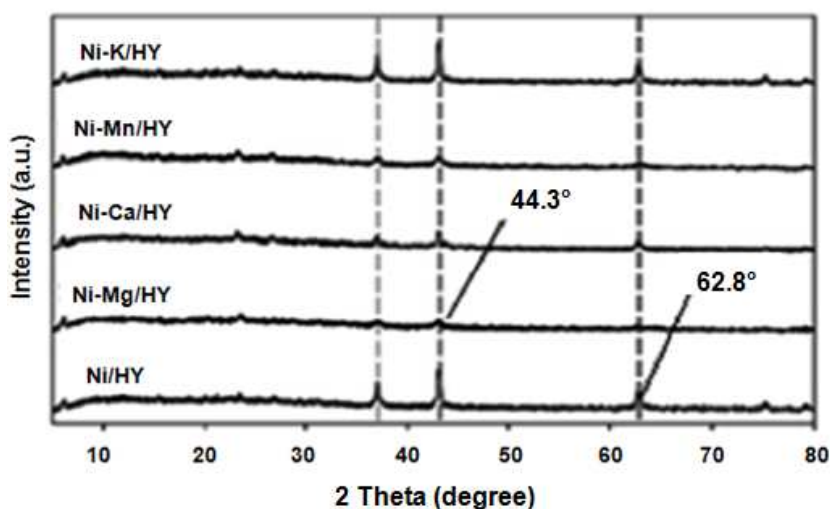


Figura 4: Difratograma dos catalisadores com e sem promotores (JEONG *et al.*, 2006).

3.4. Zeólitas

As zeólitas são materiais cristalinos microporosos que têm se consolidado ao longo da segunda metade do século XX e, na primeira década do século XXI, como importantes catalisadores em processos das indústrias de refino do petróleo, química e

petroquímica, assim como no controle ambiental (GRECCO, RANGEL, URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

As zeólitas são obtidas por síntese hidrotérmica a partir de um gel aquoso alcalino de alumino-silicato, ocorrendo a cristalização por um processo de nucleação controlado à temperaturas entre 80 °C e 300 °C. No entanto, dado que as zeólitas naturais se mostravam insuficientes para satisfazer os investigadores e industriais, em 1948 começaram a surgir as primeiras zeólitas obtidas por síntese, nomeadamente a zeólita mordenita e as zeólitas A, X e Y (ARAÚJO, 2006).

Elas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T = Si e Al) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio e com metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio) compensando carga. Tanto o átomo de Si quanto o de Al se encontram no centro do tetraedro formado pelos átomos. Caso um átomo de Al esteja substituindo o de Si, é necessário um íon positivo para manter o balanço de carga ambiental (SILVESTRE, VIEIRA, BARRETO, 2012). Estruturalmente, esses materiais são formados por uma rede tridimensional de tetraedros interligados, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares (GRECCO, RANGEL, URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

Grande parte do interesse nas zeólitas está relacionada à presença de canais espaçosos. Assim, quando uma zeólita é aquecida, a água nos canais se desprende de forma fácil e continuamente, à medida que a temperatura aumenta, deixando, todavia na maioria dos casos, a estrutura intacta (ARAÚJO, 2006). Este comportamento está em contraste nítido com outros compostos hidratados, nos quais as moléculas de água desempenham um papel estrutural e uma desidratação completa produz o colapso da estrutura.

A estrutura das zeólitas permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas, conforme observado na Figura 5.

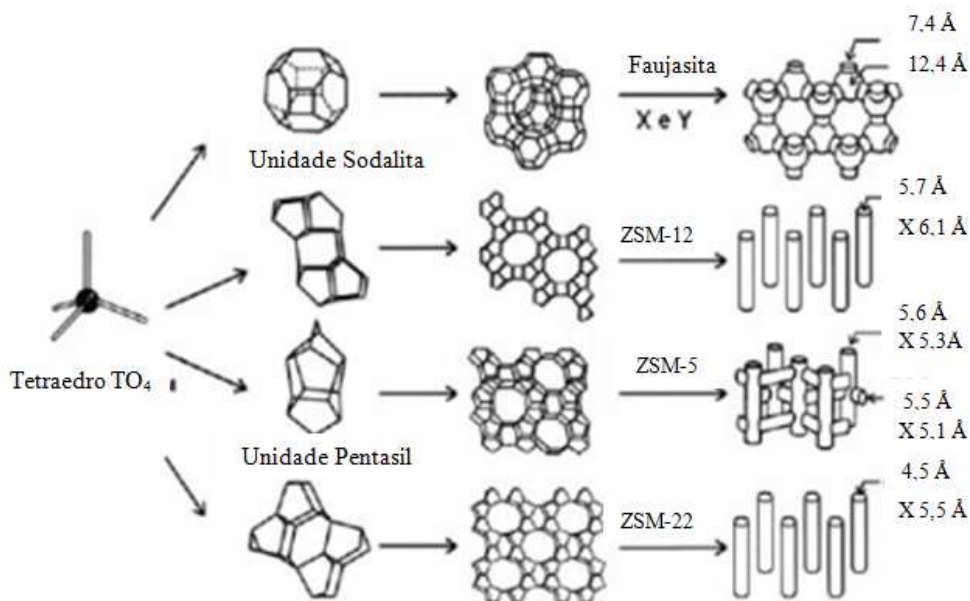


Figura 5: Estrutura de algumas zeólitas e seus sistemas de microporos com suas respectivas dimensões (SCHMIDT, 2014).

A natureza microporosa das zeólitas (< 2nm de diâmetro) permite a adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho que a abertura dos poros (SILVESTRE, VIEIRA, BARRETO, 2012). Por exemplo, a zeólita do tipo A possui diâmetro de poros de 0,41 nm, a zeólita do tipo X e Y de 0,74 nm, a zeólita do tipo mordenita apresenta diâmetro variando de 0,26 a 0,70 nm, enquanto que a zeólita ZSM-5 apresenta diâmetro de poros de 0,51 a 0,56 nm. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação (LUNA e SCHUSCHARDT, 2001).

Devido a suas características estruturais, as zeólitas possuem algumas propriedades únicas que as tornam úteis em diversas aplicações industriais, especialmente em catálise, tais como: área superficial específica elevada; dimensões moleculares dos poros, canais e cavidades, que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma; capacidade de adsorção elevada; facilidade na separação de reagentes e produtos; possibilidade de modelar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos; possibilidade de pré-ativar as moléculas dentro dos poros, pela existência de campos elétricos elevados e do confinamento molecular e, propriedades ácidas e básicas (GRECCO, RANGEL, URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013).

3.4.1. Zeólitas Beta

Segundo Alfaro e Valenzuela (2013), a zeólita beta (BEA) geralmente apresenta uma elevada relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e é amplamente utilizada como peneiras moleculares, assim como em reações de hidroizomerização e hidrotratamento. O último se justifica devido à zeólita beta apresentar um sistema de poros formados pela abertura de anéis de 12 membros com canais tridimensionais e tamanhos de poros de 0,55 X 0,55 nm e 0,76 X 0,64 nm.

O sistema poroso pode ser uni, bi ou tridimensional. A estrutura cristalina da zeólita BEA cresce de forma desordenada obtendo-se três tipos de polimorfos. Por outro lado, a estrutura BEA chama muita atenção devido ao fato de apresentarem um sistema de canais tridimensionais formados por poros grandes, além de um alto volume de microporos e a presença de sítios ácidos de concentração variável que são úteis em reações catalíticas que acontecem com estes tipos de espécies ativas. Além disso, a zeólita beta possui grande importância industrial devido à sua elevada estabilidade térmica e química (ALFARO e VALENZUELA, 2013).

Na reforma seca do metano, sabe-se que as zeólitas melhoram significativamente tanto a atividade quanto a seletividade catalítica devido às suas propriedades, tais como a sua estrutura microporosa, área superficial elevada, e elevada afinidade na absorção do CO_2 (PINHEIRO *et al.*, 2009).

Além disso, sabe-se que o uso das zeólitas como suporte proporciona uma elevada dispersão do metal, fornecendo um sistema estável. Estas propriedades notáveis, combinadas com um baixo potencial de interação metal-suporte e a resistência superior à formação de coque, faz das zeólitas beta um importante suporte para catalisadores na reforma seca do metano (ARAÚJO *et al.*, 2007; KARAVALAKIS *et al.*, 2012; FAKEEHA *et al.*, 2013).

3.4.2. Utilização de suportes zeolíticos na RSM

Conforme já mencionado, os suportes zeolíticos são atrativos à RSM por diversos fatores, entre eles, destacam-se: presença de uma estrutura bem definida, área superficial elevada, alta estabilidade térmica e grande afinidade pelo CO_2 .

Estudos usando as zeólitas beta e Y na reforma seca do metano mostraram que a impregnação de catalisadores de Pt e Ni sobre esses suportes apresentaram alta

dispersão desses metais, além de aumentar consideravelmente a acidez e também melhorar a acessibilidade dos catalisadores. Os metais suportados sobre a zeólita beta apresentaram melhor atividade e estabilidade catalítica quando comparada à zeólita Y, a qual apresentou baixa atividade catalítica (PINHEIRO *et al.*, 2009).

Quanto à fase ativa, o mesmo estudo relata que os catalisadores contendo Pt suportados em zeólitas beta apresentaram atividade e estabilidade superior na RSM em comparação com o catalisador de Ni. Este fato é explicado devido à elevada resistência à deposição de coque sobre os metais nobres, e conseqüentemente, evitando a sua desativação devido à formação de coque (PINHEIRO *et al.*, 2009).

Estudos desenvolvidos por Fakeeha *et al.* (2013), testaram a estabilidade de catalisadores de Ni suportados em zeólitas (Y e H-ZSM-5) e em γ -Al₂O₃. Eles observaram que a quantidade média de carbono depositado no Ni/H-ZSM-5 (5,9 % m/m) foi muito menor do que os valores depositados em Ni/ γ -Al₂O₃ (8,5 % m/m) e Ni/Y (12,0 % m/m), comprovando que o catalisador Ni/H-ZSM-5 apresentou maior estabilidade e menor deposição de carbono na sua superfície.

Pinheiro *et al.* (2008) avaliou catalisadores de Ni, Pt e Ni-Pt suportados em zeólita Y, BEA e em Al₂O₃. Eles reportaram que o catalisador suportado na zeólita beta apresentou elevada estabilidade e melhor atividade catalítica quando comparado com o suporte zeolítico Y. Entre os metais ativo, foi relatado que a presença de Pt sobre a zeólita beta conduziu a elevada atividade catalítica e a estabilidade em comparação com as atividades dos catalisadores Ni-Pt/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ ou Ni-Pt/ZSM-5.

Em outro estudo realizado por Frontera *et al.* (2010), a atividade catalítica de catalisadores de Ni-Rh suportados em zeólita beta (Rh/BEA, Ni-Rh/BEA e Ni/BEA) foi investigada. Os catalisadores contendo ródio, RhBEA (conversão de 74,5 % de CH₄ e 78,0 % de CO₂) e Ni-RhBEA (conversão de 74,4 % de CH₄ e 77,4 % de CO₂), mostraram desempenhos catalíticos semelhantes e o mesmo foi mantido ao longo do tempo de operação, enquanto o catalisador contendo apenas níquel, Ni/BEA, apresentou desempenho inferior (conversão de 67,6 % de CH₄ e 76,9 % de CO₂) e queda brusca da atividade catalítica ao longo da reação (conversão final de 38,6 % de CH₄). Segundo os autores, a diferença nas conversões do CH₄ e do CO₂ pode sugerir que a reação principal foi acompanhada por várias reações secundárias, especialmente, quando catalisador Ni/BEA foi usado. Este resultado concorda com os dados da literatura, em que a razão H₂/CO é avaliada como sendo uma função de equilíbrio deslocação água-gás, ou seja, esta razão será muito inferior (H₂/CO << 1,0).

Quanto à formação de coque, os autores relataram que nos catalisadores contendo apenas ródio (Rh/BEA) a formação de coque foi considerada desprezível. Enquanto que os demais catalisadores, Ni-Rh/BEA (2,85 % em massa) e Ni/BEA (6,83 % m/m), apresentaram redução considerável da formação de coque quando comparada com os catalisadores Ni-Rh/Al₂O₃ (4,09 % m/m) e Ni/Al₂O₃ (11,60 % m/m).

4. Materiais e Métodos

Esta parte do trabalho descreve a metodologia experimental utilizada para a preparação e caracterização dos catalisadores, bem como as condições empregadas nos testes catalíticos. Basicamente, este capítulo foi dividido em três partes principais: a preparação dos catalisadores, a caracterização físico-química e a avaliação de suas propriedades catalíticas.

4.1.Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores em estudo são formados de duas partes principais: o suporte e a fase metálica, desse modo, a preparação dos catalisadores foi dividida na obtenção dos suportes e na impregnação da fase metálica.

Com o objetivo de se estudar a influência da composição do suporte sobre a atividade catalítica do metal ativo, foram preparados três tipos de catalisadores, mantendo-se fixa a porcentagem em massa para o metal ativo em 10 %, variando apenas a composição do suporte: o primeiro, contendo o NiO suportado na zeólita beta (10NiO/Beta), o segundo, contendo NiO suportado em MgO (10NiO/MgO) e o terceiro tipo contendo NiO suportado em xMgOBeta, variando a porcentagem em massa do MgO no suporte (10NiO/5MgOBeta, 10NiO/10MgOBeta e 10NiO/20MgOBeta).

4.1.1. Preparação dos Suportes

O procedimento para a obtenção dos suportes envolve a preparação de 3 suportes diferentes, um preparado a partir da zeólitaNH₄Beta comercial, outro a partir da adição de diferentes porcentagens de MgO (5, 10 e 20 % m/m) sobre a zeólita beta na sua forma protônica e o último foi preparado a partir do nitrato de magnésio hexahidratado, assim, foram obtidos os catalisadores 10NiO/Beta, 10NiO/xMgOBeta e 10NiO/MgO, respectivamente.

4.1.1.1. ZeólitaBeta

A forma protônica da zeólita beta, denominada nesse trabalho como Beta, foi obtida a partir da calcinação a 600 °C por 1h, com rampa de incremento de 10 °C/min, da zeólitaNH₄Beta comercial com relação SiO₂/Al₂O₃ = 24,5 (Tricat).

4.1.1.2. MgO

O suporte MgO foi obtido a partir da calcinação do nitrato de magnésio hexahidratado (100%, Isofar) conforme procedimento adotado, descrito abaixo:

- 1) Rampa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 150 °C;
- 2) Rampa de aquecimento de 2 °C/min de 150 °C até 500°C;
- 3) Rampa de aquecimento de 10 °C/min de 500 °C até 800°C;
- 4) Estabilização a 800 °C por 1 h.

4.1.1.3. xMgOBeta

Os suportes do tipo xMgOBeta (5MgOBeta, 10MgOBeta e 20MgOBeta) foram obtidos a partir da impregnação incipiente do teor mássico de nitrato de magnésio hexahidratado sobre a zeólita Beta, calcinada anteriormente (em base seca). A massa obtida do sal de magnésio necessária para a obtenção dos suportes contendo 5, 10 e 20 % do óxido de magnésio foi devidamente dissolvida em uma quantidade mínima de água destilada, com o auxílio de um cadinho e um pistilo. A mistura passou por uma etapa de secagem em estufa por 1 h a 120 °C e, em seguida, por calcinação na mufla com rampa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até atingir 600 °C, mantida nessa temperatura por 1 h.

4.1.2. Deposição do Metal Ativo sobre o Suporte

A deposição do metal ativo sobre o suporte foi realizada por impregnação incipiente, partindo-se do nitrato de níquel hexahidratado (97 %, Êxodo Científica) como fonte de NiO. Após a impregnação do metal ativo sobre os diferentes suportes foi realizada a calcinação da temperatura ambiente até 800 °C com rampa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 1 h.

Na Tabela 1 temos a massa de cada reagente utilizado durante a preparação de 3 g dos catalisadores NiO suportados.

Tabela 1: Composição e massa dos precursores utilizados na preparação dos catalisadores NiO suportado.

Catalisador	Fonte do Suporte	Massa dos Suportes (g)	Massa de NiO (g)
10NiO/Beta	ZeólitaNH ₄ Beta	2,70	0,30
10NiO/MgO	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	17,18	0,30
10NiO/5MgOBeta	ZeólitaNH ₄ Beta	2,56	0,30
	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,14	
10NiO/10MgOBeta	ZeólitaNH ₄ Beta	2,43	0,30
	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,27	
10NiO/20MgOBeta	ZeólitaNH ₄ Beta	2,16	0,30
	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,54	

A Figura 6 apresenta o diagrama de blocos das etapas de preparação dos catalisadores preparados neste trabalho utilizados na RSM.

(a) Preparação do suporte: MgO, BEA, xMgOBeta.

(b) Adição de NiO ao suporte: NiO/MgO, NiO/Beta, NiO/xMgOBeta.

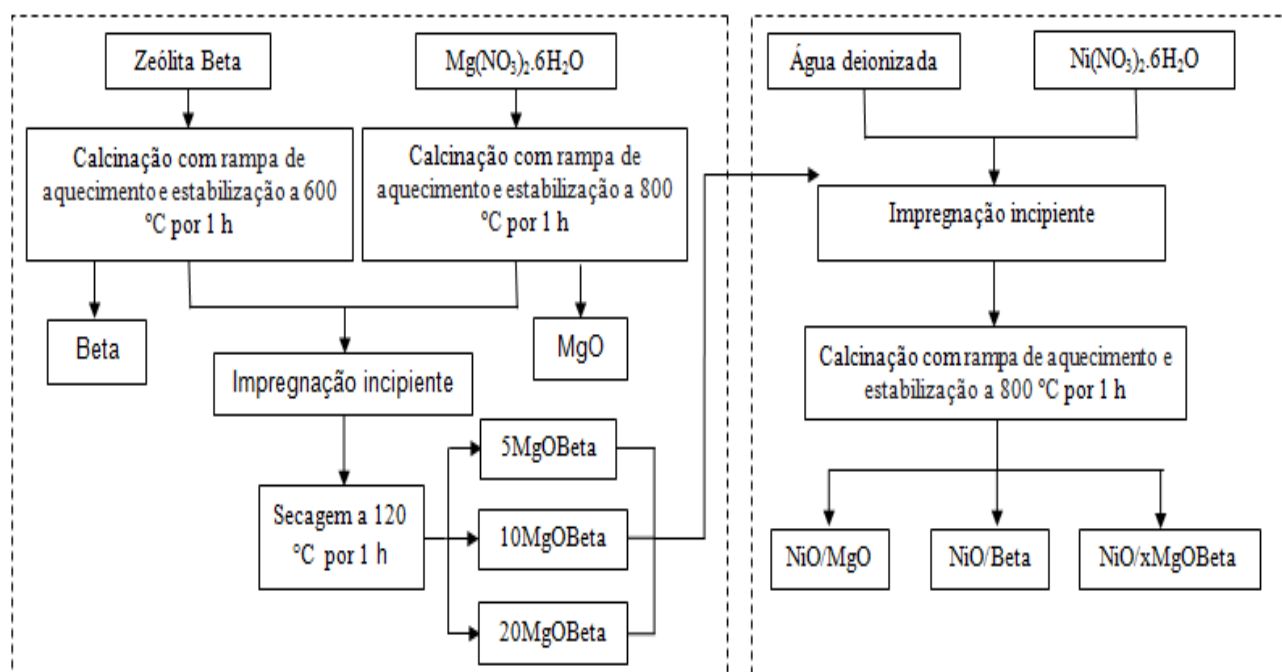


Figura 6: Diagrama de blocos das etapas de preparo utilizadas na obtenção dos catalisadores 10NiO/MgO, 10NiO/Beta, 10NiO/5MgOBeta, 10NiO/10MgOBeta e 10NiO/20MgOBeta.

4.2. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (RTP).

4.2.1. Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X (FRX) é uma poderosa técnica não destrutiva que permite não só uma análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra), mas também semi-quantitativa, permitindo estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente. A técnica de FRX foi empregada na determinação da composição química dos catalisadores NiO suportado.

O princípio físico da fluorescência de raios X consiste na indução de transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada (raios X e raios gama). Essas transições podem resultar na emissão de radiações X de energia característica que permitem a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a mensuração da sua abundância. Nesse processo a energia da radiação de fluorescência identifica o elemento, enquanto sua intensidade permite que seja medida sua concentração na amostra analisada mediante uma prévia calibragem.

Para a análise de FRX foi utilizado Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva modelo EDX 720/800HS da Shimadzu[®], pertencente ao laboratório NanoLab do REDMAT, da Universidade Federal de Ouro Preto.

Nas análises de fluorescência de raios X utilizou-se cerca de 200 mg de catalisador na forma de pó fino. O fundo do porta-amostra era formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse. Durante as análises, foi passada uma corrente de He de alta pureza (vazão de 200 mL/min) entre o porta-amostra e o detector para purgar o ar.

Os resultados de composição química para o NiO, MgO e para a zeólita beta obtidos a partir das análises de FRX foram utilizados para verificar a eficiência do processo de impregnação adotado neste trabalho.

4.2.2. Difractometria de Raios X (DRX)

A técnica permite identificar a estrutura cristalina dos sólidos por meio de efeitos de interferência causados pela difração de radiações eletromagnéticas de pequenos comprimentos de onda, os chamados raios X. A amostra, na forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, os quais interagem com os elétrons da rede cristalina, provocando várias difrações e também interferências construtivas e destrutivas, conforme Figura 7.

As condições para que ocorra a interferência construtiva dos feixes espalhados pelos planos do cristal são descritas pela Lei de Bragg (Equação 1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Equação 1

onde n é a ordem de difração (número inteiro), λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância entre os planos e θ é o ângulo entre o raio X incidente e o plano de rede (SMART, MOORE, 2005).

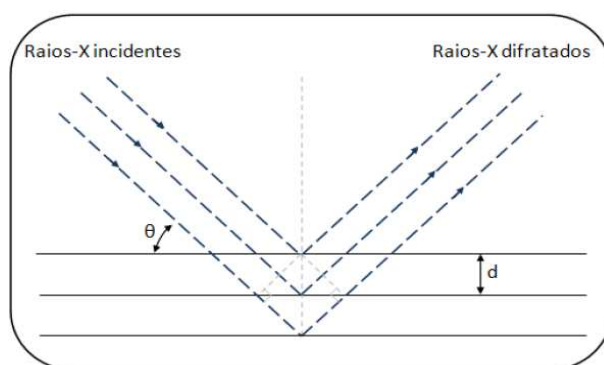


Figura 7: Feixe de raios X incidindo sobre a amostra e sendo difratado (SMART, MOORE, 2005).

Para a análise de DRX foi utilizado o equipamento modelo Miniflex 600 (Rigaku®) com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$). A velocidade do goniômetro utilizada foi de $2^\circ (2\theta)/\text{min}$, com variação do ângulo na faixa de 10° a $80^\circ (2\theta)$. As análises foram feitas no Laboratório de Engenharia Química da UFSJ, campus Alto Paraopeba/UFSJ.

Os difratogramas de raios X obtidos foram analisados e comparados com o banco de dados, usado para identificar a estrutura cristalina presente nos catalisadores. Foram obtidas também dados como a largura a meia altura e a distância interplanar, os quais foram utilizados para estimar o tamanho dos cristais de níquel nas amostras através da Equação de Scherrer (Equação 2):

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação 2}$$

Onde D é o diâmetro médio das partículas, k é uma constante que depende da geometria das partículas (para esferas $k = 0,94$), λ é o comprimento de onda utilizado na análise, θ é o ângulo de difração e β é a largura à meia altura do pico de difração, medidos em radianos.

4.2.3. Redução com Hidrogênio à Temperatura Programada (RTP-H₂)

A redução à temperatura programada (RTP) consiste em se monitorar o consumo de hidrogênio de uma corrente gasosa contendo um gás redutor (H₂) e um diluente (Ar) que escoam pelo catalisador sólido que se deseja investigar, enquanto a temperatura da amostra é aumentada linearmente. Esse processo pode ser aplicado sobre catalisadores com um ou mais óxidos redutíveis presentes.

O perfil de RTP consiste de um pico ou uma série de picos, onde cada pico representa um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido. Ele é obtido registrando-se a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema. Assim, a quantidade de espécies redutíveis no catalisador e o seu grau de redução podem ser obtidos a partir da integração do consumo de hidrogênio (BESSELMANN *et al.*, 2001).

A técnica vem sendo bastante empregada em catalisadores metálicos por ter diversas aplicações. Entre elas, a RTP nos permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução dos precursores metálicos e do suporte analisando a redutibilidade destas espécies. Além disso, a RTP revela as possíveis interações existentes entre o metal-suporte.

As análises de redução à temperatura programada foram feitas no Laboratório de Engenharia Química da UFSJ, campus Alto Paraopeba, em um equipamento da Termolab[®] com Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) contendo um detector de condutividade térmica, conectado a um computador para coleta de dados, conforme mostrado na Figura 8.

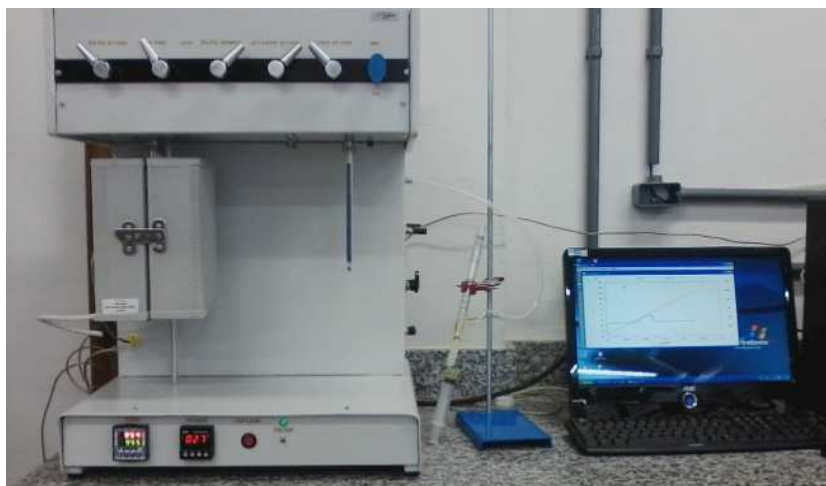


Figura 8: Equipamento utilizado para as análises de redução à temperatura programada com hidrogênio.

As análises de RTP foram realizadas com 100 mg de amostra inserida em um reator tubular de quartzo em forma de “U”, sob fluxo de 30 mL/min de mistura contendo 2 % de H₂/Ar, com aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C. As medidas do consumo de H₂ foram realizadas em um detector de condutividade térmica (TCD).

Um padrão de óxido de níquel foi utilizado para calcular o consumo de hidrogênio nos catalisadores. A relação equimolar de óxido de níquel e hidrogênio está descrita na Reação 7.



Os perfis de RTP foram integrados e relacionados ao consumo de hidrogênio conforme dados de redução do padrão de NiO.

4.3. Teste Catalítico

A atividade catalítica das amostras foi avaliada na reação de reforma seca do metano. Essa reação é o ocorre na presença de sítios metálicos, no estado de oxidação zero, cuja atividade, muitas vezes, apresenta forte influência do suporte utilizado e do tamanho das partículas metálicas. Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Engenharia Química, campus Alto Paraopeba/UFSJ.

Os testes foram conduzidos em fase gasosa, a pressão atmosférica, a 800 °C, no aparato experimental mostrado na Figura 9. O reator consiste em um tubo em “U” de quartzo com leito fixo (lã de quartzo) contendo 50 mg de catalisador. Inicialmente, realizou-se a ativação do catalisador com a redução do óxido de níquel à forma metálica (Ni^0), a fim de torná-lo ativo para a reação química. A redução ocorreu sob fluxo de 30 mL/min de H_2 , até que fosse atingida a temperatura de 800 °C, essa temperatura foi mantida por um período de 1 h. A ativação foi realizada no interior do reator, para em seguida se iniciar o teste catalítico.



Figura 9: Aparato experimental utilizado na realização dos testes catalíticos. Em A, temos o forno e o aparato instrumental utilizado no controle do aquecimento do reator; em B, temos o espectrômetro de massas e, em C temos um computador para leitura dos dados.

Os testes catalíticos foram conduzidos sob fluxo de CH_4 e CO_2 , na proporção de 1:1 e vazão total de 50 mL/min. Todas as vazões de alimentação utilizadas durante os testes catalíticos foram controladas através de um controlador de fluxo modelo 0254, marca Brooks[®] Instrument, instalado na entrada do reator.

A análise do efluente do reator foi realizada em um espectrômetro de massas, modelo ThermoStar GSD 320 T (Pfeiffer Vacuum®) acoplado na saída do reator, e a conversão dos reagentes (CH₄ e CO₂) em produtos foi calculada a partir das Equações 3 e 4 abaixo:

$$X_{\text{CH}_4}(\%) = \left(\frac{F_{\text{entrada}} - F_{\text{saída}}}{F_{\text{entrada}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \left(\frac{F_{\text{entra}} - F_{\text{saída}}}{F_{\text{entrada}}} \right) \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde F é o fluxo molar de alimentação dos reagentes.

4.3. Quantificação do Coque

Durante o ensaio catalítico ocorre a deposição de coque sobre o catalisador. A formação de coque é indesejável, pois leva à desativação do catalisador. Dessa forma, após a realização do teste catalítico para cada catalisador fez-se a quantificação do carbono formado durante a reação.

O coque formado após os ensaios catalíticos foi quantificado “in situ” pela passagem de um fluxo de ar sintético a 30 mL/min com rampa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 800 °C. Assim, o coque foi oxidado a dióxido de carbono (Reação 8). Com o auxílio do espectrômetro de massas, foi realizada a leitura do gás produzido, que apresentou um pico de produção de CO₂, o qual foi integrado e convertido em valores mesuráveis de coque da RSM.



5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização dos Catalisadores

5.1.1. Fluorescência de Raios X

Os resultados das análises de fluorescência de raios X estão apresentados na Tabela 2, onde estão mostrados os teores de NiO, MgO e zeólita beta ($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) nos catalisadores e também os valores nominais determinados na etapa de preparação.

Tabela 2: Composição nominal e medida dos catalisadores de NiO suportados em MgO, Beta e MgO/Beta.

Amostra	Composição Nominal (%)			Composição Medida (%)		
	NiO	MgO	$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$	NiO	MgO	$\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$
10NiO/MgO	10	90	-	9,7	90,3	-
10NiO/Beta	10	-	90	11,8	-	88,2
10NiO/5MgOBeta	10	5	85	11,3	5,9	82,8
10NiO/10MgOBeta	10	10	80	11,1	12,2	76,6
10NiO/20MgOBeta	10	20	70	12,4	20,6	67,0

Observa-se a presença de níquel na composição de todos os catalisadores, conforme era esperado. O catalisador 10NiO/MgO apresentou o teor de NiO medido mais próximo do nominal, enquanto que no catalisador 10NiO/20MgOBeta se observa a maior discrepância no teor de NiO nominal e o medido.

Na Tabela 2 pode ser observado que, em geral, os teores medidos de MgO e de BEA nos catalisadores foram próximos dos teores nominais. A maior diferença nos teores de MgO são observados nos catalisadores 10NiO/5MgOBeta (18 % acima do valor nominal) e 10NiO/10MgOBeta (22 % acima do valor nominal), enquanto que, para a zeólita beta ($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$) foram os catalisadores 10NiO/10MgOBeta e 10NiO/20MgOBeta (ambos com 4,3 % a baixo do valor nominal). Para os catalisadores 10NiO/MgO e 10NiO/Beta, não foi observada a presença da zeólita beta e nem do MgO na composição do suportes, respectivamente, conforme era esperado.

A variação quanto aos valores medidos e nominais observados nas análises de FRX pode ser atribuído à etapa de preparação dos catalisadores, devido à perda de material durante a manipulação dos reagentes e/ou ao erro de medição dos mesmos.

Nesse método de análise pode haver erros de cerca de 5 %, intrínsecos da própria técnica, pois se trata de uma análise semi-quantitativa ou também apresentar influência dos outros elementos analisados não apresentados em questão. Contudo, a partir dos dados obtidos na Tabela 2, pôde-se verificar que o método de impregnação incipiente usado nesse trabalho foi considerado satisfatório para o preparo dos catalisadores.

5.1.2. Difratomia de Raios X

As análises dos difratogramas obtidos para os catalisadores NiO suportados foram realizadas por comparação com o banco de dados, assim também como a posição dos principais picos dos difratogramas dos catalisadores. Esses resultados são mostrados na Figura 10.

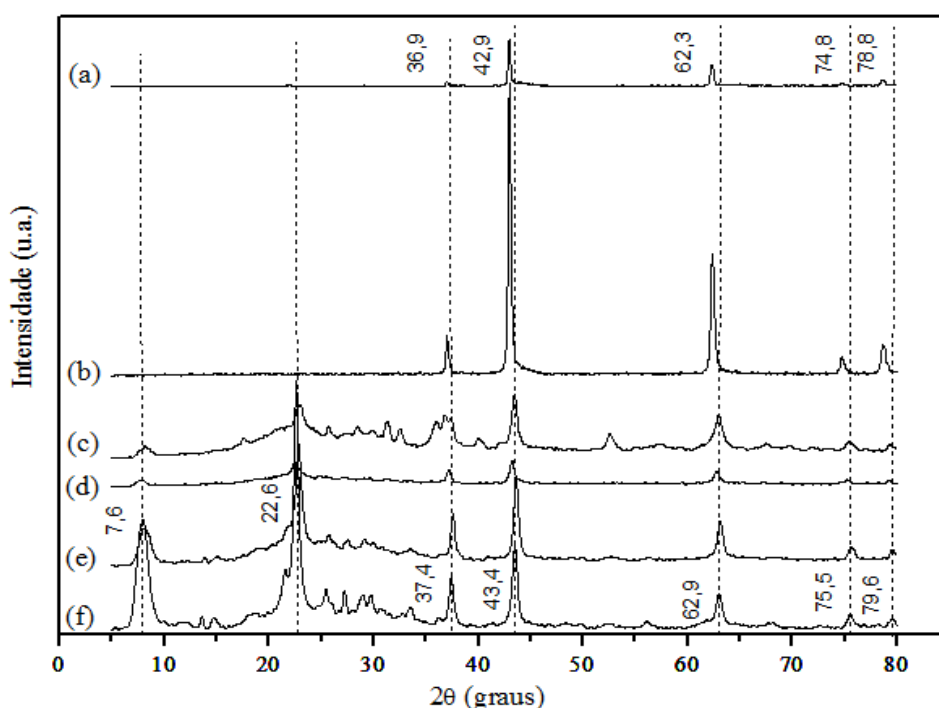


Figura 10: Difrátograma para os catalisadores NiO suportados e para o suporte MgO: (a) MgO, (b) 10NiO/MgO, (c) 10NiO/20MgOBeta, (d) 10NiO/10MgOBeta, (e) 10NiO/5MgOBeta e (f) 10NiO/Beta.

O difratograma do catalisador 10NiO/Beta mostra a presença da estrutura da zeólita beta, caracterizada pelos picos situados em $2\theta = 7,9^\circ$ e em $2\theta = 22,6^\circ$, este último resultante da sobreposição de dois picos muito próximos ($2\theta = 21,2^\circ$ e $22,6^\circ$) (PDF 48-0074). Pode-se observar, ainda para o catalisador 10NiO/Beta, a presença dos picos característicos do óxido NiO de estrutura cúbica em $2\theta = 37,4^\circ$, $43,4^\circ$, $62,9^\circ$, $75,5^\circ$ e $79,6^\circ$ (PDF 04-0835).

Ao analisar os catalisadores preparados com o suporte xMgO/Beta (10NiO/5MgOBeta, 10NiO/10MgOBeta e 10NiO/20MgOBeta), nota-se que os picos referentes à zeólita BEA encontram-se presentes e que os mesmos apresentam-se deslocados para maiores ângulos de Bragg. Esse deslocamento dos picos pode ser atribuído à interação entre os suportes e o metal ativo. Nota-se, ainda, que houve diminuição da intensidade dos picos da zeólita beta ao adicionarmos MgO no suporte, provavelmente devido à diminuição do teor da zeólita nos catalisadores. Assim, como esperado, o catalisador 10NiO/Beta (isento de MgO) apresentou as maiores intensidades dos picos referentes à zeólita.

Ainda para os catalisadores do tipo xMgO/Beta, pode-se observar que os picos referentes ao NiO encontram-se presentes na Figura 10, no entanto, pode-se observar uma certa tendência de deslocamento dos mesmos para menores ângulos de Bragg com o aumento do teor de MgO no suporte, provavelmente, esse fato pode ser atribuído devido aos óxidos de níquel e de magnésio apresentarem picos em posições muito próximas (MgO picos em $2\theta = 36,9^\circ$, $42,9^\circ$, $62,3^\circ$, $74,8^\circ$ e $78,8^\circ$, PDF 01-1235), o que pode levar ao deslocamento dos picos devido à sobreposição do sinal do NiO e do MgO.

Vale destacar que houve diminuição na intensidade dos picos do NiO para os catalisadores 10NiO/5MgOBeta, 10NiO/10MgOBeta e 10NiO/20MgOBeta, com o catalisador contendo 10 % em peso de MgO apresentando os menores picos. Este fato pode ser atribuído a uma possível formação de cristalitos de NiO menor tamanho. Segundo Jeong *et al.* (2006), as baixas intensidades observadas para os picos do NiO indica que partículas menores do metal foram formadas, produzido forte interação entre o suporte e o metal, que por sua vez, reduz o risco de sinterização.

Da Figura 10, nota-se a presença dos picos do MgO para o catalisador 10NiO/MgO. Segundo Prabhu, Radhakrishnan, Oyama (1999), Bellido (2008) e Alves (2014), isso indica uma possível formação de solução sólida substancial entre NiO-MgO, na qual os átomos de Ni (raio iônico $Ni^{2+} = 0,069$ nm) substituem átomos de Mg

(raio iônico $Mg^{2+} = 0,065nm$) na sua estrutura cristalina (LENNTECH, 2016). É importante destacar que o 10NiO/MgO apresentou a maior intensidade dos picos, indicando a formação de cristalitos de maior tamanho que os demais catalisadores.

Segundo Ruckenstein e Hu (1999), os três picos do MgO ($2\theta = 62,3^\circ, 74,8^\circ$ e $78,8^\circ$) e do NiO ($2\theta = 62,9^\circ, 75,5^\circ$ e $79,6^\circ$) podem ser usados para identificar a formação de solução sólida. Para tanto, os autores buscam a formação de um único pico na faixa entre $60 - 80^\circ$, identificando assim, a formação de solução sólida entre NiO-MgO. No trabalho dos autores, foi identificado que catalisadores de NiO/MgO preparados por mistura mecânica não formaram solução sólida do tipo NiO-MgO, enquanto que catalisadores de NiO/MgO, preparados via impregnação aquosa, apresentou formação de solução sólida.

A Figura 11 mostra a varredura de 60 a 80° com incremento de $0,5^\circ/min$ para os catalisadores 10NiO/MgO, 10NiO/5MgOBeta e 10NiO/10MgOBeta preparados via impregnação incipiente, comparados com um catalisador NiO/MgO preparado por mistura mecânica.

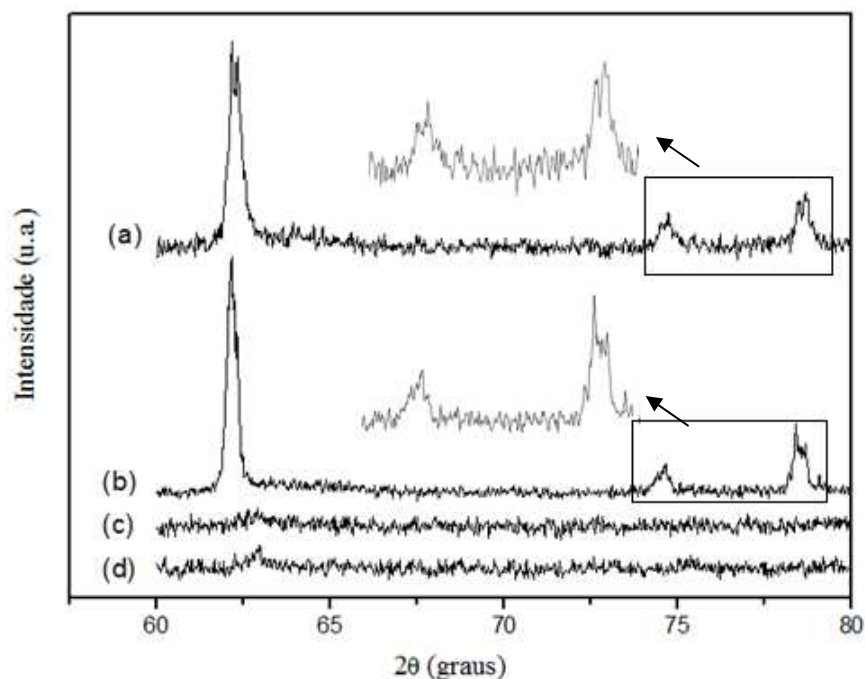


Figura 11: Perfil de DRX para os catalisadores: (a) 10NiO/MgO preparado por mistura mecânica, (b) 10NiO/MgO, (c) 10NiO/5MgOBeta e (d) 10NiO/10MgOBeta. Em destaque a região ampliada dos difratogramas de raios X evidenciando os picos do NiO e MgO individualizados.

Na Figura 11, pode-se identificar que os catalisadores NiO/MgO preparados via mistura mecânica e impregnação incipiente apresentaram picos duplos na região entre 60 a 80°, o que comprova que não houve a formação de solução sólida entre NiO-MgO para nenhum dos catalisadores.

No entanto, para os catalisadores 10NiO/5MgOBeta e 10NiO/10MgOBeta não é possível constatar se houve ou não a formação de solução sólida entre os átomos de Ni e Mg, pois devido à presença de ruído no sinal durante a análise ter sido muito grande, quando a mesma foi realizada com incremento de 0,5°/min, não foi possível observar a formação dos picos para esses catalisadores.

Na Tabela 3 são apresentados os valores obtidos para os diâmetros médio dos cristalitos determinados a partir da Equação de Scherrer. Esses diâmetros médios foram calculados com relação ao maior pico, referentes ao NiO, em $2\theta = 43,4^\circ$.

Tabela 3: Diâmetro médio das partículas para os catalisadores sintetizados.

Catalisador	Diâmetro Médio de Partícula (nm)
10NiO/Beta	16,91
10NiO/5MgOBeta	21,96
10NiO/10MgOBeta	21,51
10NiO/20MgOBeta	17,69
10NiO/MgO	30,11

A partir da análise da Tabela 03, nota-se o catalisador 10NiO/Beta apresentou os menores cristalitos de NiO (16,91 nm), este fato pode ser justificado devido à elevada área superficial da zeólita beta, em torno de 600 m²/g (PINHEIRO *et al.*, 2009), favorecendo assim a dispersão do metal e a formação de pequenos cristalitos.

Já os catalisadores do tipo 10NiO/xMgOBeta, a ordem crescente do tamanho dos cristalitos de NiO foi: 10NiO/20MgOBeta < 10NiO/10MgOBeta < 10NiO/5MgOBeta. Por outro lado, o catalisador 10NiO/MgO apresentou os maiores cristalitos de níquel (30,11 nm), provavelmente devido à menor área superficial específica do MgO.

5.1.3. Redução com H₂ à Temperatura Programada (RTP-H₂)

Os resultados obtidos na redução com hidrogênio à temperatura programada para os catalisadores sintetizados e para o padrão NiO e o suporte MgO estão representados na Figura 12.

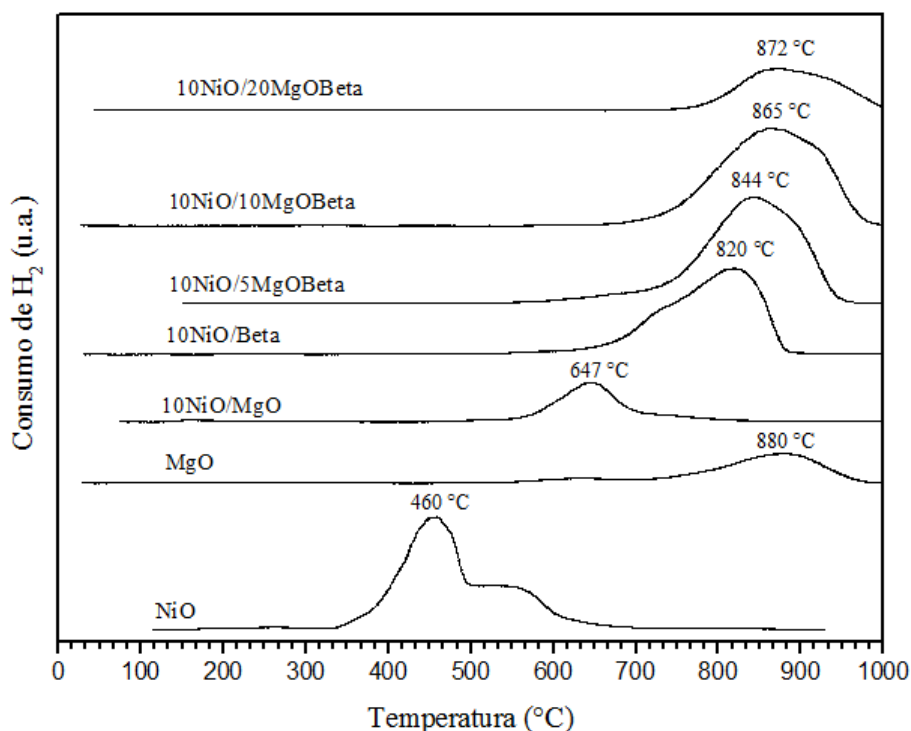


Figura 12: Termograma de redução com hidrogênio para os catalisadores sintetizados, padrão NiO e suporte MgO.

Ao analisar a Figura 12, pode-se observar que as temperaturas de redução dos catalisadores foram todos acima de 460 °C, na qual ocorre a redução do padrão NiO puro, conforme observado. Observa-se ainda, que o óxido de níquel suportado em MgO (10NiO/MgO) promoveu o deslocamento da temperatura de redução do catalisador para aproximadamente 650 °C e que o catalisador de NiO suportados na zeólita beta (10NiO/Beta) apresentou pico de consumo de H₂ na temperatura de 820 °C. E, ainda da Figura 12, identifica-se que a adição do óxido de níquel à zeólita beta (10NiO/Beta e 10NiO/xMgOBeta) promoveu um gradual aumento da temperatura de redução dos catalisadores para valores acima de 840 °C.

Estudos mostram que os picos de redução do NiO/MgO, quando ocorre a formação de solução sólida são superiores à 800 °C (PARMALIANA *et al.*, 1990; WANG, LIU, XU, 2009; WEI, *et al.*, 2010; MIN *et al.*, 2015). Segundo Parmaliana *et al.* (1990), a redução de espécies MgO-NiO mostram que, em soluções sólidas do tipo NiO-MgO, a redutibilidade do Ni²⁺ é afetada pela interação entre este e as camadas internas de MgO que, por sua vez, é afetada pela temperatura de calcinação. No entanto, conforme observado nas análises de DRX, não houve formação de solução sólida do

tipo NiO-MgO para o catalisador 10NiO/MgO, este fato fica evidente quando se constata os dados apresentados na Figura 12.

Sabe-se que a zeólita BEA não apresenta redução durante a RTP (não mostrado) e que a redução do MgO é pouco representativa, pois conforme observado na Figura 12, a redução do MgO é insignificante quando comparada ao NiO, já que apenas 2 % do MgO é reduzido por ataque via H₂ (Tabela 4). Assim, o aumento da temperatura de redução dos catalisadores apresentados na Figura 12 podem ser atribuído à formação de uma forte interação metal-suporte entre o NiO, a zeólita beta e o MgO.

Nos suportes do tipo xMgOBeta, essa tendência do aumento da temperatura de redução apresenta-se mais acentuada e pode ser atribuída à interação metal-suporte apresentar-se mais forte com a presença das espécies de MgO, fato esse que dificulta a redução do óxido de Ni à baixas temperaturas.

Para o cálculo do consumo de H₂ pelos catalisadores preparados utilizou-se como padrão a redução com H₂ à temperatura programada de uma amostra 10 mg de NiO (Figura 12). Para a mesma, obteve-se uma área de 7,2 x 10⁴ u.a. referente ao consumo de H₂ necessário para reduzir toda a amostra de NiO. A partir de cálculos, pode-se obter o valor de 1,34 x 10⁻⁴ mols de H₂ consumidos durante a análise.

A partir da composição medida (FRX), calculou-se o grau de redução para os catalisadores NiO suportados, comparando-se a área obtida para o padrão NiO em relação às áreas obtidas para as amostras. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Consumo de hidrogênio durante a análise de RTP.

Substância	Consumo de H₂ (mols)	Grau de Redução (α*)
10NiO/MgO	1,45 x 10 ⁻⁴	0,29
10NiO/Beta	1,24 x 10 ⁻⁴	0,89
10NiO/5MgOBeta	1,49 x 10 ⁻⁴	1,01
10NiO/10MgOBeta	1,65 x 10 ⁻⁴	1,11
10NiO/20MgOBeta	1,16 x 10 ⁻⁴	0,71
MgO	5,54 x 10 ⁻⁵	0,02
NiO	1,34 x 10 ⁻⁴	1,00

*α é a razão entre o número de mols de H₂consumido/mols de NiO amostra.

Em relação ao consumo de H₂, observa-se que o catalisador 10NiO/MgO apresentou uma relação entre o consumo de H₂ e o número de mols de NiO presentes na amostra de 29 %. Acredita-se que, o 10NiO/MgO, não foi reduzido completamente,

apresentando um baixo consumo de H₂. Uma das possíveis explicações para a ocorrência desse fato pode ser devido à utilização de rampa de aquecimento de 10 °C/min, já que, segundo Jeong *et al.* (2006), catalisadores de NiO/MgO calcinados a 800 °C são de difícil redução, necessitando de uma rampa de aquecimento menor (por exemplo, de 5 °C/min) a fim de se obter espécies mais estáveis e ativas na reação da RSM.

Para os catalisadores xMgOBeta, nota-se que o consumo de hidrogênio aumenta conforme aumentamos a concentração de MgO nos catalisadores, seguindo a seguinte ordem: 10NiO/Beta, 10NiO/5MgOBeta e 10NiO/10MgOBeta. Este fato pode ser atribuído a existência de uma forte interação metal-suporte formada entre o NiO, MgO e a zeólita beta. Entretanto, no catalisador 10NiO/20MgOBeta nota-se que o consumo de hidrogênio diminui, assim como o grau de redução. Este fato pode ser atribuído existência de espécies de Ni²⁺ mais estáveis e de difícil redução via ataque com H₂, pois no perfil do RTP (Figura 12), observa-se que não ocorreu completa redução das espécies de Ni²⁺ nas condições experimentais adotadas.

5.2. Teste Catalítico

As Figuras 13 e 14 mostram as curvas de conversão do CH₄ e do CO₂, a 800 °C por 7 h e 30 min, para a reação de reforma seca do metano, respectivamente.

De uma forma geral, no início da reação, observa-se um aumento na atividade catalítica para todos os catalisadores. Essa ativação do catalisador durante o início da RSM pode ser devido à formação de H₂ “in situ” na mistura reacional, que é uma espécie altamente redutora, podendo finalizar o processo de redução que não havia sido totalmente finalizado na etapa de ativação do catalisador, modificando assim, as propriedades do mesmo e em virtude disto, sua atividade pode aumentar ao longo da reação, devido ao aumento das espécies redutíveis. Essa ativação do catalisador no início da reação é relatada também em outros trabalhos desenvolvidos por Mezalira (2007) e Carvalho *et al.* (2014).

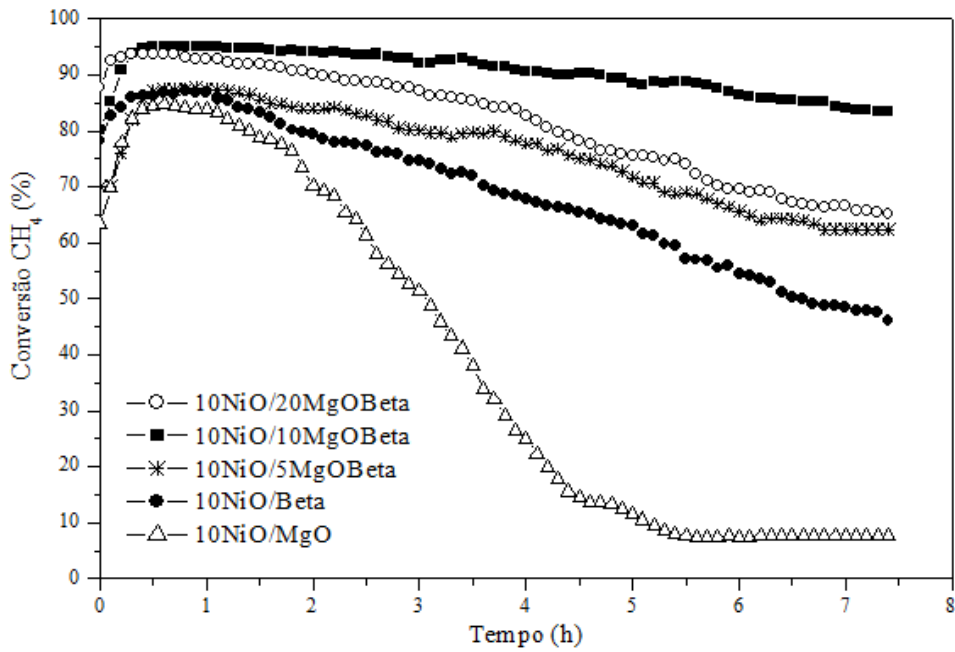


Figura 13: Conversão do metano sobre os catalisadores NiO suportados avaliados na reforma seca do metano a 800 °C.

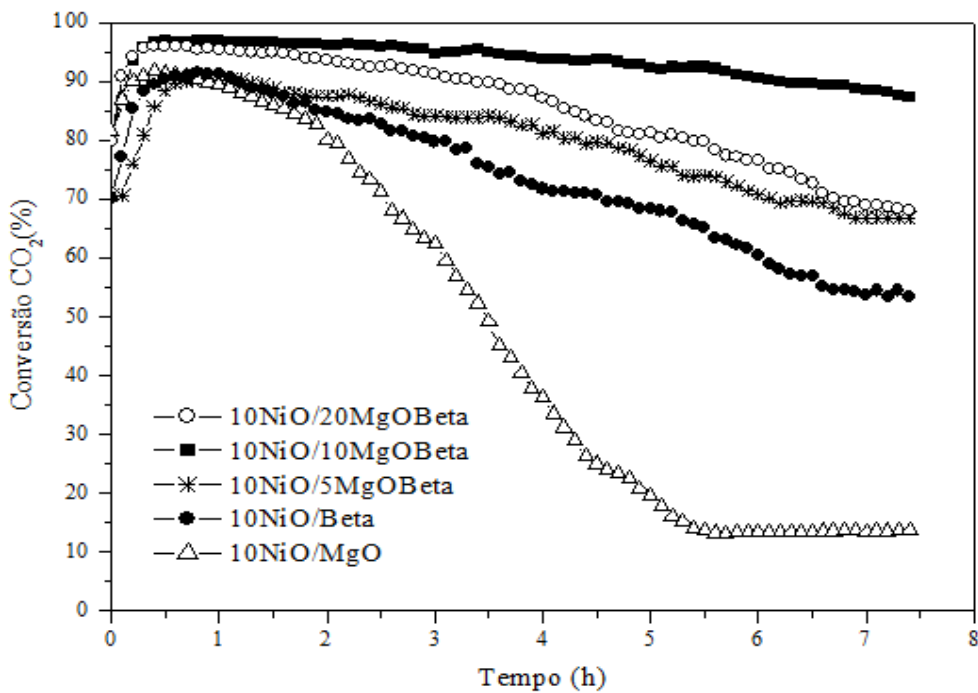


Figura 14: Conversão do dióxido de carbono sobre os catalisadores NiO suportados avaliados na reforma seca do metano a 800 °C.

Os resultados obtidos durante a RTP com hidrogênio reforçam a hipótese de ativação, já que se pôde observar que os perfis de redução obtidos para os catalisadores

zeolíticos foram todos acima de 800 °C, indicando que para uma completa ativação do metal ativo presente no catalisador se fazia necessário à utilização de temperatura de redução acima de 800° C e/ou a utilização de uma rampa de aquecimento mais constante. Exceto o 10NiO/MgO, que apresentou um perfil de redução com pico em aproximadamente 650 °C, porém nota-se que o mesmo também teve um aumento da atividade catalítica durante a primeira hora do teste, indicando a presença de espécies Ni⁺², confirmando os resultados obtidos pela RTP.

Nota-se que os catalisadores de NiO suportados em MgO-Beta apresentaram as maiores conversões durante a RSM. Sendo que, o catalisador 10NiO/10MgOBeta apresentou conversão de 95 % e 97 % para o metano e para o dióxido de carbono, respectivamente. Ele também se mostrou mais estável ao longo da reação, indicando maior estabilidade catalítica quando comparado com os demais.

Por outro lado, o catalisador 10NiO/20MgOBeta apresentou conversão inicial de 93 % e 95 % para o CH₄ e CO₂, respectivamente. No entanto, o mesmo apresentou uma menor estabilidade catalítica, quando comparado com o 10NiO/10MgOBeta, apresentando ao final da reação conversão de 67 % e 69 % para o CH₄ e CO₂, respectivamente.

Já o catalisador 10NiO/5MgOBeta apresentou conversão inicial (87 % para o CH₄ e 91 % para o CO₂) inferior ao catalisador 10NiO/20MgOBeta, no entanto, sua atividade manteve-se mais estável quando comparada com o mesmo, visto que ao final do teste o catalisador 10NiO/5MgOBeta apresentou conversão de final de 62 % (CH₄) e 67 % (CO₂), muito próximas ao do catalisador 10NiO/20MgOBeta.

O catalisador 10NiO/Beta apresentou conversão inicial (87 % para o CH₄ e 91 % para o CO₂) muito similar ao catalisador 10NiO/5MgOBeta. Esse foi o catalisador zeolítico que apresentou a maior desativação com o decorrer do teste catalítico, apresentando conversão final de 49 % para o CH₄ e 54 % para o CO₂. Esse dados são condizentes com os estudos realizados por Frontera *et al.* (2010), no qual o catalisador sintetizado pelos autores, Ni/BEA, apresentou conversão de 67,6 % de CH₄ e 76,9 % de CO₂ e queda brusca da atividade catalítica ao longo da reação (conversão final de 38,6 % de CH₄ após 7 h e 30 min).

Dessa forma, pode-se afirmar que a adição do MgO ao suporte zeolítico desempenhou um papel fundamental na atividade e na estabilidade catalítica. Este fato é condizente com a literatura, visto que segundo vários trabalhos (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015; LUCRÉDIO, ASSAF, ASSAF, 2011; ÖZDEMIR,

ÖKSÜZÖMER, GÜRKAYNAK, 2010) suportes básicos como o MgO, quando utilizados na reforma seca do metano promovem o aumento da atividade catalítica e atenuam a formação de coque, diminuindo a desativação do catalisador pela deposição de coque sobre os sítios ativos do metal.

Conforme os resultados apresentados por Lucrédio, Assaf e Assaf, (2011) e Özdemir, Öksüzömer e Gürkaynak (2010), esse aumento na atividade e na estabilidade catalítica é devido aos suportes básicos promoverem a gaseificação das espécies de carbono, resultando na supressão de deposição de carbono e evitando assim a sinterização.

Dentre os catalisadores, destaca-se o 10NiO/10MgOBeta que apresentou maiores conversão de CH₄ e CO₂, respectivamente. Além de apresentar-se relativamente mais estável na reação de RSM. Resultado semelhante foi observado por Ruckenstein e Hu (1999), que variaram a porcentagem em massa do NiO sobre MgO preparados por impregnação aquosa. Os autores observaram que os catalisadores de NiO/MgO que tinham uma proporção de 1:1 em massa, apresentaram alta conversão e seletividade, bem como alta estabilidade.

Inicialmente, nota-se que o catalisador 10NiO/MgO apresentou uma elevada conversão catalítica (84 % para o CH₄ e 90 % para o CO₂), no entanto, após 1 h e 30 min do início do teste catalítico, o mesmo apresenta redução drástica na atividade catalítica vindo a estabilizar-se em valor inferior a 15 %, tanto para o CH₄ quanto para o CO₂ no final do teste. Segundo alguns autores (ZANGANEH, REZAEI, ZAMANIYAN, 2013; FENG *et al.*, 2013; USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015), catalisadores do tipo NiO/MgO apresentam alta atividade catalítica e estabilidade nas reações de reforma seca do metano, apresentando conversões que vão de 70 a 90 % para o metano. Fato este, que não foi observado durante o presente trabalho. Embora o catalisador NiO/MgO tenha apresentado conversão inicial de 84 % para o metano, esse catalisador não se mostrou estável durante os testes catalíticos.

Pode-se atribuir a queda da atividade catalítica do 10NiO/MgO observada nesse trabalho devido, possivelmente, as seguintes hipóteses: (a) o método de preparação utilizado neste trabalho (impregnação incipiente) foi diferente dos utilizados nos trabalhos acima citados, nos quais o catalisador foi preparado via impregnação aquosa ou co-precipitação aquosa; (b) o tamanho dos cristalitos obtidos nesse trabalho (30,11 nm) foram maiores que os obtidos nos trabalhos acima citados, (c) não houve redução

total do metal ativo na etapa de ativação via redução com H₂, conforme evidenciado pela análise de RTP (apenas 29 % do NiO sofreu redução).

Sabe-se que os métodos de preparo de catalisadores têm forte influência sobre as propriedades físico-químicas e desempenho de catalisadores (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015). Conforme os autores, a escolha adequada do método de preparação confere certas propriedades de textura, maior dispersão do metal, forte interação metal-suporte e obtenção de cristalitos de menor tamanho, características que conferem maior atividade catalítica e menor deposição de carbono.

No trabalho desenvolvido por Feng *et al.* (2013), testou-se dois catalisadores de NiO/MgO preparados via impregnação aquosa, um seguido de calcinação a 600 °C e o outro seguido de calcinação a 800 °C. Foi observado que os catalisadores calcinados a 800 °C não apresentaram picos de redução na análise de RTP com H₂, indicando a formação de solução sólida com forte interação, onde as espécies de NiO são mais difíceis de se reduzirem. No entanto, durante seus testes catalíticos a 800 °C, o autor utilizou uma rampa de aquecimento de 5 °C/min, obtendo uma atividade estável dos catalisadores e conversão de 87 % e 83 % do metano, para os catalisadores calcinados em 800 °C e 600 °C, respectivamente.

Provavelmente, por ter sido adotado uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, o catalisador NiO/MgO utilizado no presente trabalho não foi totalmente reduzido durante a etapa de ativação do metal ativo, obtendo poucos íons Ni⁰, levando a sua desativação precoce na RSM, com apenas 2 h de reação, conforme observado nas Figuras 13 e 14.

Na Tabela 5 podemos observar o desempenho dos catalisadores no decorrer do teste catalítico e a quantificação do coque formado durante a RSM.

Pode-se observar que os valores de coque obtidos foram condizentes com o perfil catalítico dos catalisadores em estudo, exceto para o catalisador 10NiO/Beta, onde o catalisador que apresentou maior conversão e maior estabilidade catalítica (10NiO/10MgOBeta) obteve a menor formação de coque 2,0 mg/g_{cat}.h, seguida dos catalisadores 10NiO/20MgOBeta e 10NiO/5MgOBeta, com formação de 4,0 e 6,5 mg/g_{cat}.h de coque, respectivamente.

Tabela 5: Desempenho dos catalisados e coque na reforma seca do metano a 800 °C por 7 h.

Catalisador	Conversão CH ₄ (%)					Conversão CO ₂ (%)					Coque (mg/g _{cat} .h)
	Início	1h	3h	5h	7h	Início	1h	3h	5h	7h	
10NiO/MgO	69	84	48	11	7	83	90	59	19	13	-
10NiO/Beta	83	87	75	63	49	86	91	80	69	54	1,2
10NiO/5MgOBeta	75	87	80	72	62	76	91	85	76	67	6,5
10NiO/10MgOBeta	85	95	93	90	85	88	97	96	93	89	2,0
10NiO/20MgOBeta	91	92	87	76	67	90	95	92	81	69	4,0

Por outro lado, o catalisador 10NiO/Beta, apresentou a menor formação de coque (1,2 mg/g_{cat}.h). Resultados semelhantes foram observados no trabalho de Frontera *et al.* (2010), no qual o catalisadores de Ni suportados em zeólita BEA (Ni/BEA) apresentou menor formação de coque, quando comparado com Ni suportados em Al₂O₃.

No entanto, sua atividade foi inferior à observada nos catalisadores do tipo xMgOBeta. Indicando que a presença do MgO no suporte zeolítico aumenta a conversão e a estabilidade catalítica, conforme era esperado com base na literatura. Além disso, a baixa atividade do catalisador 10NiO/Beta poder ser atribuída à formação de outras formas de coque, não evidenciadas nesse estudo, mais agressivo que o coque formado na presença de MgO, levando ao baixo desempenho desse catalisador comparado aos catalisadores do tipo 10NiO/xMgOBeta.

O catalisador 10NiO/MgO não apresentou formação de coque durante os ensaios catalíticos. Este fato é uma possível evidência à hipótese de que o NiO não foi reduzido durante a etapa de redução, obtendo-se poucas espécies Ni⁺² ativas na RSM, e consequentemente, não apresentando atividade catalítica.

Da Tabela 05, observa-se ainda que, os valores de conversão do dióxido de carbono foram superiores aos do metano em todas as amostras testadas. Isto indica que outras reações podem estar ocorrendo simultaneamente à reação de reforma, tais como a reação reversa de deslocamento de água e gás (CO₂ + H₂ ↔ CO + H₂O), termodinamicamente possível na temperatura de 800 °C e que também consome CO₂, resultando em razões H₂/CO sempre menores que 1,0 (Figura 15) e a reação de Boudouard (2CO ↔ C + CO₂).

A Figura 15 mostra a razão molar H₂/CO para os catalisadores NiO suportados. Observa-se que no decorrer da reação, a razão H₂/CO torna-se menor do que 1,

indicando que o H_2 pode estar sendo consumido no decorrer da reação, como resultado da ocorrência simultânea da reação reversa de deslocamento de gás-água, conforme já mencionado anteriormente.

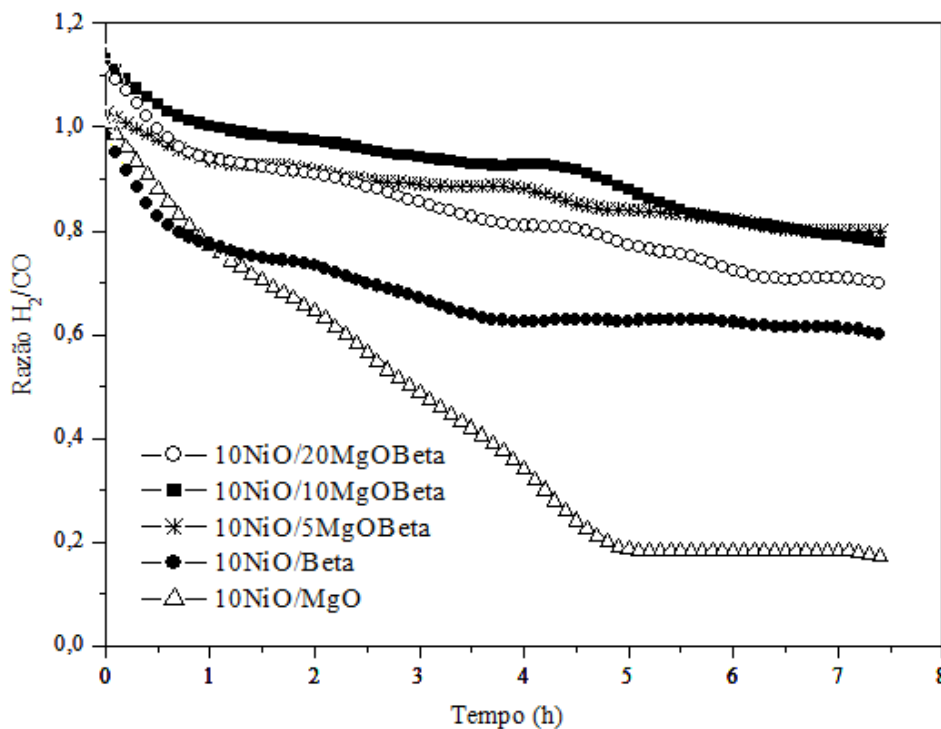


Figura 15: Razão molar H_2/CO em função do tempo na RSM a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Analisando-se a Figura 15, nota-se que o catalisador 10NiO/MgO apresentou queda acentuada na razão H_2/CO , estabilizando-se em valores próximos a 0,2. Esse comportamento é justificado devido à sua baixa atividade catalítica durante os testes realizados.

O catalisador 10NiO/Beta apresentou razão H_2/CO inferior aos demais catalisadores zeolíticos, indicando que a ausência do MgO pode favorecer a ocorrência de reações simultâneas à reforma seca, tais como a reação reversa de deslocamento de água e gás e a reação de Boudouard.

Observa-se na Figura 15 que o catalisador 10NiO/20MgOBeta é o que apresenta maior queda da razão H_2/CO , quando comparado com os catalisadores 10NiO/10MgOBeta e 10NiO/5MgOBeta. Esse fato pode ser justificado por esse catalisador apresentar maior ocorrência de reações simultâneas à RSM, como citado anteriormente.

Assim, diante dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se observar que, dentre os catalisadores estudados, a ordem obtida para os catalisadores com maior atividade (conversão) e mais estáveis na reação de reforma seca do metano foram: 10NiO/10MgOBeta, 10NiO/20MgOBeta, 10NiO/5MgOBeta, 10NiO/Beta e 10NiO/MgO, respectivamente. Nota-se que o uso da zeólita beta e do MgO no preparo do suporte foi de fundamental importância para a obtenção dos resultados acima, obtendo espécies de Ni altamente ativas e estáveis na RSM, no entanto, é observada uma proporção ideal obtida no catalisador 10NiO/10MgOBeta, o qual teve os melhores resultados tanto para conversão, quanto para a estabilidade catalítica. Além de apresentar razões de H₂/CO muito próximas à unidade, sendo característico da RSM, indicando que reações simultâneas, tais como a deslocamento de água e gás e a reação de Boudouard, muito comuns durante a RSM, não interferiram no desempenho do catalisador.

6. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, nas condições experimentais utilizadas, pode-se concluir que o método de preparação dos catalisadores por impregnação incipiente foi adequado e a composição química foi confirmada nos resultados de FRX. No entanto, o método de preparo não foi suficiente para garantir a formação de solução sólida entre NiO-MgO e, conseqüentemente, a obtenção de catalisadores mais estáveis.

Os resultados das análises de DRX dos catalisadores NiO suportados mostraram a presença de óxido de níquel com geometria cúbica e, também, confirmaram a estrutura da zeólita beta. Foi observado que o uso da zeólita BEA como suporte propiciou a obtenção de menores cristalitos de NiO e que a adição de MgO ao suporte zeolítico deslocou os picos da zeólita beta para maiores ângulos de Bragg, indicando a formação de uma forte interação metal-suporte.

As análises de RTP com H₂ mostraram que as espécies de NiO formadas eram altamente estáveis e de difícil redução devido à forte interação metal-suporte obtida para os catalisadores preparados, principalmente na presença da zeólita beta. A adição de MgO ao suporte zeolítico aumenta a temperatura de redução do NiO. Esses resultados são condizentes com aqueles observados por DRX. O catalisador 10NiO/MgO mostrou-se de difícil redução durante a RTP (apenas 29 % do NiO foi reduzido).

Na atividade catalítica pode-se concluir que a adição de MgO na zeólita beta aumenta a conversão de metano e dióxido de carbono e, também, propicia melhor estabilidade catalítica. O catalisador 10NiO/10MgOBeta apresentou a melhor atividade catalítica, com conversão de 95 % e 97 % para o CH₄ e o CO₂, respectivamente. Esse catalisador também mostrou a maior estabilidade catalítica na reação de reforma seca do metano sendo observada baixa formação de coque (2,0 mg/g_{cat}.h).

De forma geral, os catalisadores de NiO suportados em MgO-Beta mostraram-se muito promissores ao uso na RSM, comparados com 10NiO/MgO e 10NiO/Beta. Podendo concluir que o suporte influencia na atividade e estabilidade dos catalisadores NiO suportados.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Para dar continuidade a este trabalho, são sugeridas as propostas enumeradas abaixo:

1. Realizar teste de acidez para os catalisadores preparados a fim de avaliar a influência da acidez na atividade catalítica dos mesmos;
2. Utilizar outras técnicas para caracterização dos catalisadores desenvolvidos. As aplicações de ensaios complementares, tais como, a adsorção de N_2 (análise da área superficial), a espectroscopia Raman (análise da estrutura do metal, Ni, disperso no suporte) e a Microscopia de Transmissão Eletrônica – MET (obter informação sobre a morfologia dos depósitos de carbono e de tamanho de partícula) podem fornecer informações adicionais que ajudem na elucidação dos fenômenos associados ao desempenho dos catalisadores testados neste trabalho;
3. Realizar o preparo do catalisador 10NiO/MgO por outros método de preparo, por exemplo, via impregnação aquosa ou co-precipitação, a fim de obter maior área superficial e também a formação de solução sólida substancial entre o NiO-MgO.

7. Referências Bibliográficas

- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em agosto de 2015.
- ALFARO, S.; VALENZUELA, M. A. Cristalización de zeolita beta mediante conversión asistida por vapor: influencia de los parâmetros de síntesis. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n°. 7, 2013.
- ALVES, C. A. **Efeito da Adição de ZnO em catalisadores Ni-Al₂O₃, Ni-CeO₂, Ni-MgO e Ni-ZrO₂ para a Reação de Reforma Seca do Metano.** Tese (Doutorado em Ciências-Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, 2014.
- ANDRADE, J. C. R. de A. **Avaliação da disponibilidade de nitrogênio encapsulado em zeólita 4A na fertilização de substrato natural para cultivo de milho (*Zeamays L.*).** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.
- ARAÚJO, A. dos S. **Desenvolvimento de catalisadores zeolíticos destinados à reforma do metano.** Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, Paraíba, 2006.
- ARAÚJO, A. S.; SOUSA, B. V. de; LIMA, S. P.; RANGEL, M. DO C.; RODRIGUES, M. G. F. **Catalisador de níquel suportado em zeólita NAY para reação de reforma a vapor do metano.** Trabalho apresentado no 4º PDPETRO, Campinas, SP, out, 2007.
- ASENCIOS, Y. J. O; ASSAF, E. M. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, v.106, p. 247–252, 2013.

- BELLIDO, J. D. A. **Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO₂ modificados aplicados em reações de reforma.** Tese (Doutorado em Ciências-Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, 2008.
- BESSELMANN, S.; FREITAG, C.; HINRICHSEN, O.; MUHLER, M. Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with V₂O₅/TiO₂ catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 21, p. 4633-4638, 2001.
- CARVALHO, D. C.; SOUZA, H. S. A.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; CAMPOS, A.; MILET, E. R. C.; SOUSA, F. F.; PADRON-HERNANDEZ, E. A study on the modification of mesoporous mixed oxides supports for dry reforming of methane by Pt or Ru. **Applied Catalysis A: General**, v. 437, p. 132-145, 2014.
- DJINOVIĆ, P.; OSOJINK, G.; BATISTA, J.; LEVEC, J.; PINTAR, A. Catalytic syngas production from greenhouse gasses: Performance comparison of Ru-Al₂O₃ and Rh-CeO₂ catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, p. 1054–1062, 2011.
- FAKEEHA, A. H.; KHAN, W. U.; AL-FATESH, A. S.; ABASAEED, A. E. Stabilities of zeólita-supported Ni catalysts for dry reforming of methane. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 34, p. 764-768, 2013.
- FARIAS, F. E. M. **Produção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores bi-metálicos de Fe/Co dopados em K e Cu.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- FENG, J.; DING, Y.; GUO, Y.; LI, X.; LI, W. Calcination temperature effect on the adsorption and hydrogenated dissociation of CO₂ over the NiO/MgO catalyst. **Fuel**, v. 109, p. 110-115, 2013.
- FRONTERA, P.; ALOISE, A.; MACARIO, A.; ANTONUCCI, P. L.; CREA, F.; GIORDANO, G.; NAGY, J. B. Bimetallic Zeolite Catalyst for CO₂ Reforming of Methane. **Topics in Catalysis**, v. 53, p. 265-272, 2010.

- GRECCO, S. de T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente Estruturadas. **Química Nova**, v. 36, nº. 1, p. 131-142, 2013.
- HOU, Z.; CHEN, P.; FANG, H.; ZHENG, X.; YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO on noble metals and small amount of noble - (Rh) promoted Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 555–561, 2006.
- JEONG, H.; KIM, K. I; KIM, D.; SONG, I. K. Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 43-48, 2006.
- KARAVALAKIS, G.; DURBIN, T. D.; VILLELA, M.; MILLER, J. W. Air pollutant emissions of light-duty vehicles operating on various natural gas compositions. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 4, p. 8–16, 2012.
- LENNTECH. Disponível em: <http://www.lenntech.es/periodica/tabla-periodica.htm>. Acesso em: 28 jan, 2016.
- LIMA, S. M.; ASSAF, J. M. Síntese e caracterização de peroviskitas $\text{LaNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_3$ como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO_2 . **Química Nova**, v. 30, março/abril, 2007.
- LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: influence of support. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, p. 156–165, 2011.
- LUNA, F. J.; SCHUSCHARDT, U. Modificação de zeólitas para o uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, no. 6, p. 885-892, 2001.
- LUNSFORD, J.H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, v. 63, p. 165–174, 2000.

- MEZALIRA, D. Z. **Preparação e caracterização de catalisadores metálico suportados para a reação de reforma do gás metano com dióxido de carbono para obtenção do gás de síntese.** Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- MIN, J-E.; LEE, Y-J.; PARK, H-G.; ZHANG, C.; JUN, K-W. Carbon dioxide reforming of methane on Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by sol-gel method: Effects of Mg/Al ratios. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p.375-383, 2015.
- OLIVEIRA, M. E. D. D.; VAUGHAN, Jr. B. E. E. J. R. Ethanol as fuel: energy, carbon dioxide balances, and ecological foot print. **Bioscience**, v. 55, p. 593–602, 2005.
- ÖZDEMİR, H.; ÖKSÜZÖMER, F.; GÜRKAYNAK, M. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 12147–12160, 2010.
- PARMALIANA, A.; ARENA, F.; FRUSTERI, F.; GIORDANO, N. Temperature-programmed reduction study of NiO-MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO-MgO physical mixture. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 86, p. 2663-2669, 1990.
- PRABHU, A. K.; RADHAKRISHNAN, R.; OYAMA, T. S. Supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane in plug flow and membrane reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 183, p. 241–52, 1999.
- PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A.; SASAKI, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Structural characterization of highly stable Pt-Ni supported zeolites and its catalytic performance for methane reforming with CO₂. **Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges**. p. 205-208, 2008.

- PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A.; SASAKI, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Highly stable dealuminated zeolite support for the production of hydrogen by dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 156–168, 2009.
- RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 183, p. 85–92, 1999.
- SILVA, A. O. **Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.
- SILVESTRE, A. H. DE O.; VIEIRA, E. B.; BARRETO, L. S. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc). **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012.
- SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry, an introduction**. 3. Ed. Broken Souden Parkway NW: CRC Press Taylor & Francis Group, p.95, 2005.
- SCHMIDT, R. de S. **Síntese de Zeólita ZSM-5 a partir de Casca de Arroz e Metacaulim Comercial como Fontes Alternativas de Sílica e Alumina**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2014.
- USMAN, M.; WAN DAUD, W. M. A.; ABBAS, H. F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p.710-744, 2015.
- WANG, Y-H.; LIU, H-M, XU, B-Q. Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal–support interaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 299, p. 44 – 52, 2009.

WEI, J; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, p. 370–383, 2004.

WEI, H.; LIJUN, J.; XINFU, H.; JIAHE, L.; HAOQUAN, H. Preparation of Ni/MgO catalyst for CO reforming of methane by dielectric-barrier 2 discharge plasma. **Catalysis Communications**, v. 11, p. 968–972, 2010.

ZANGANEH, R.; REZAEI, M.; ZAMANIYAN, A. Dry reforming of methane to synthesis gas on NiO-MgO nanocrystalline solid solution catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 3012-3018, 2013.