



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

**Guillermo José Paternina Berrocal**

**TESE DE DOUTORADO**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BASEADOS EM  
NÍQUEL E RUTÊNIO PARA A REFORMA DO METANO**

**Salvador**

**Dezembro/2009**

**GUILLERMO JOSÉ PATERNINA BERROCAL**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BASEADOS EM  
NÍQUEL E RUTÊNIO PARA A REFORMA DO METANO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito necessário à obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel**

**Salvador  
Dezembro/2009**

*A minha esposa Rubiela,  
As minhas filhas Laura Sofia e Susana Sofia*

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelas graças alcançadas.

À professora Doutora Maria do Carmo Rangel por sua orientação durante o desenvolvimento deste trabalho, pelo seu apoio e oportunidade de crescimento profissional.

Ao professor José Mansur Assaf da Universidade Federal de São Carlos pelas análises de redução à temperatura programada, de termogravimetria e a avaliação catalítica.

Aos meus colegas e amigos do GECCAT, pelo apoio de forma direta ou indireta na realização deste trabalho, em especial a Marcia, Sirlene, Antonia, Joselito, Karla, Marcio, Paulo Sergio, entre outros.

Aos professores do Instituto de Química por compartilhar seus conhecimentos.

Aos funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia em especial a os funcionários da biblioteca do Instituto de Química e a Cristóvão.

A meus amigos, Aida Liliana, Leo Abreu e Mauricio A. Muñoz

Em especial, a minha esposa Rubiela e as minhas filhas Laura Sofia e Susana Sofia por seu amor e apoio. A minha mãe, pai e irmãs.

À FAPESB pela bolsa concedida.

## RESUMO

Níquel suportado em alumina tem sido reconhecido como um catalisador efetivo das reações de reforma de metano. No entanto, ele apresenta desativação por coque e problemas de estabilidade térmica, em altas temperaturas, principalmente devido à transição de fase do suporte e sinterização do metal. Uma opção atrativa, para obter suportes mais adequados para esses catalisadores, é a combinação da alumina com a zircônia que possui elevada estabilidade térmica, dureza e propriedades anfotéricas. Por outro lado, a adição de metais nobres ao catalisador de níquel usado na reforma de metano poderia evitar a desativação por formação de coque, assim como conduzir a atividades mais elevadas. Desta forma, neste trabalho, foram estudados catalisadores de níquel associados, ou não, ao rutênio suportados em óxidos de alumínio e zircônio, destinados à reforma a vapor e reforma autotérmica de metano.

Foram sintetizados catalisadores monometálicos de níquel (15 %) e bimetálicos de níquel (15 %) e rutênio (razão molar Ru/Ni = 0,1), por impregnação em óxidos de alumínio e/ou zircônio. Estes sólidos foram preparados por métodos de precipitação à temperatura ambiente, a partir de soluções de oxicloreto de zircônio e nitrato de alumínio, obtendo-se materiais com razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 além do óxido de zircônio e de alumínio puros. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier, termogravimetria, análise térmica diferencial, difração de raios X, redução a temperatura programada e medidas de área superficial específica e porosidade. Os catalisadores foram testados na reação de reforma a vapor e autotérmica de metano na faixa de 450 a 750 °C.

Observou-se a formação da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na alumina pura e a fases tetragonal e monoclinica na zircônia pura. Com a adição de alumínio à zircônia houve a estabilização da fase tetragonal em todos os casos, em detrimento da monoclinica. A adição de pequenas quantidades de zircônio ao óxido de alumínio produziu um aumento na área superficial específica da alumina, associado à ação textural do zircônio como espaçador entre as partículas de óxido de alumínio ou à geração de tensões no sólido, causando o deslocamento do equilíbrio para a formação de partículas menores. A adição dos metais (níquel e rutênio) ao suporte causou diminuição da área superficial específica, o que pode estar associado ao bloqueio de alguns poros por esse metal e/ou à sinterização da amostra após a impregnação e calcinação ou a uma combinação desses efeitos. A redução do níquel foi facilitada pela presença do zircônio e/ou do rutênio. Todos os catalisadores foram ativos na reação de reforma a vapor e na reforma autotérmica de metano, observando-se aumento na conversão de metano com a temperatura. Na reação de reforma a vapor e na reforma autotérmica, observou-se, que em temperaturas típicas dessas reações, o catalisador de níquel impregnado no suporte com razão molar Al/Zr =10 levou às conversões mais elevadas. O rutênio produz um efeito similar, em catalisadores de níquel isentos de zircônio. Dessa forma, as amostras mais promissórias são aquelas contendo níquel suportado em alumina contendo zircônio ou rutênio.

**Palavras-chave:** Reforma a vapor de metano, reforma autotérmica de metano, catalisadores de níquel e rutênio, óxido de zircônio e alumínio.

## ABSTRACT

Nickel supported on alumina has been recognized as an effective catalyst for methane reforming reaction. However, it deactivates due to coke and thermal stability problems at high temperatures, mainly because of the support transition phase and metal sinterization. An attractive option in order to produce more adequate supports for these catalysts is the arrangement of zirconia and alumina which presents high thermal stability, hardness and amphoteric properties. On the other hand, the addition of noble metals to nickel catalyst used for methane reforming could prevent the deactivation through coke formation as well as leading to higher activities. Therefore, in this work nickel catalysts associated or not to ruthenium supported in aluminum and zirconium oxides were studied for steam reforming and autothermal methane reforming.

Monometallic and bimetallic nickel-ruthenium catalysts (15 %) were synthesized (molar ratio Ru/Ni = 0,1) through impregnation in aluminum and/or zirconium oxides. Those solids were prepared by means of precipitation methods at room temperature, from zirconium oxichloride and aluminum nitrate solutions producing materials with molar ratio Al/Zr = 1, 2, 5 and 10 besides zirconium and aluminum catalysts. The samples were characterized by Fourier transformed infrared spectroscopy, thermogravimetry, differential thermal analysis, X rays diffraction, temperature programmed reduction, specific surface area and porosity measurements. The catalysts were tested for steam and autothermal methane reforming reaction from 450 to 750 °C.

It was observed the formation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase in pure alumina and monoclinic and tetragonal phases in pure zirconia. With the addition of aluminum to zirconia there was stabilization of the tetragonal phase in all cases in spite of the monoclinic one. The addition of small amounts of zirconium to aluminum oxide produced an increase in alumina specific surface area associated to textural zirconium behavior as spacer among the aluminum oxide particles or solid stress generation, leading to balance displacement in order to produce smaller particles. The addition of metals (nickel and ruthenium) to support caused a decrease of specific surface area, which may be associated to the blocking of some pores by this metal and / or sample sintering after impregnation and calcination, or a combination of those effects. Nickel reduction facilitated by the presence of zirconium and / or ruthenium. All catalysts were active for steam and autothermal methane reforming reaction where it was observed methane conversion increase with temperature. For steam and autothermal methane reforming reaction it was observed that at temperatures typical for those reactions, the nickel catalyst impregnated on the support with molar ratio Al / Zr = 10 led to higher conversions. Ruthenium produces a similar effect on nickel catalysts without zirconium. Therefore, the most promising samples are those containing nickel supported on alumina with zirconium or ruthenium.

Keywords: Methane steam reforming, autothermal methane reforming, nickel and ruthenium catalysts, zirconium and aluminum oxide.

**Lista de Figuras**

Figura 2.1 - Reservatórios de gás natural associado e não-associado.	7
Figura 2.2 - Evolução histórica das reservas de gás natural no Brasil no período de 1965 – 2007.	8
Figura 2.3 Distribuição porcentual das reservas provadas de gás natural para cada estado no Brasil.	8
Figura 2.4 - Esquema do processo de reforma a vapor de metano.	11
Figura 2.5 - Esquema de um reator utilizado para a reforma autotérmica de gás natural.	14
Figura 2.6 - Ilustração do catalisador comercial de níquel suportado em alumina para a reforma a vapor.	16
Figura 2.7 - Esquema ilustrando o Modelo conceitual de incrustação, encapsulamento dos cristais e bloqueio dos poros.	23
Figura 2.8 - Esquema ilustrando a formação de coque sobre o catalisador de níquel na reação de reforma de metano.	23
Figura 2.9 - Transformações de fases da alumina em função da temperatura.	25
Figura 2.10 - Geometria de coordenação da fase cúbica do óxido de zircônio.	26
Figura 2.11 - Geometria de coordenação da fase monoclínica do óxido de zircônio.	27
Figura 3.1 - Método experimental utilizado na preparação dos suportes de óxido de zircônio e/ou alumínio.	31
Figura 3.2 - Método experimental utilizado na preparação dos suportes de óxidos de alumínio e zircônio.	32
Figura 3.3 - Método experimental utilizado na impregnação dos suportes com níquel (a) e na impregnação dos sólidos com rutênio (b).	33
Figura 4.1 - Espectros de FTIR dos precursores dos suportes.	39
Figura 4.2 - Espectros de FTIR dos suportes.	40
Figura 4.3 - Espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores contendo níquel.	41
Figura 4.4 - Espectros de FTIR dos catalisadores contendo níquel	41
Figura 4.5 - Curvas de termogravimetria (TG) dos precursores dos suportes.	43
Figura 4.6 – Curvas de termogravimetria diferencial (DTG) dos precursores dos suportes.	43
Figura 4.7 - Curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos suportes.	45

Figura 4.8 - Difrátogramas de raios X de dos suportes.	46
Figura 4.9 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores contendo níquel.	49
Figura 4.10 - Difrátogramas de raios X do óxido de níquel.	52
Figura 4.11 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores contendo níquel e rutênio.	54
Figura 4.12 - Gráfico da área superficial específica dos suportes obtidos em função da sua composição.	58
Figura 4.13 - Gráfico da área superficial específica obtidos dos catalisadores de níquel em função da composição do suporte.	58
Figura 4.14 - Gráfico da área superficial específica obtida dos catalisadores de níquel e rutênio em função da composição do suporte.	59
Figura 4.15 - Isoterma de adsorção – dessorção da amostra de óxido de alumínio (Amostra A).	60
Figura 4.16 - Isoterma de adsorção – dessorção da amostra de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 10.	61
Figura 4.17 - Isoterma de adsorção – dessorção da amostra de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 5.	61
Figura 4.18 - Isoterma de adsorção – dessorção da amostra de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 2.	62
Figura 4.19 - Isoterma de adsorção – dessorção da amostra de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1.	62
Figura 4.20 - Isoterma de adsorção – dessorção da amostra de óxido de zircônio (Amostra Z).	63
Figura 4.21 - Perfis de TPR dos catalisadores de níquel impregnados em óxidos de zircônio e alumínio.	64
Figura 4.22 - Perfis de TPR dos catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxidos de zircônio e alumínio.	66
Figura 4.23 - Perfis de TPR do catalisador de níquel e rutênio impregnados em óxido de zircônio (Amostra RNZ.).	66
Figura 4.24 - Conversão de metano em função da temperatura na reforma a vapor sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes.	68
Figura 4.25 - Seletividade a monóxido de carbono em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes.	69



- Figura 4.26 - Seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. 69
- Figura 4.27 - Rendimento a hidrogênio em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. 70
- Figura 4.28 - Razão  $H_2/CO$  em função da temperatura na reforma a vapor de metano. 73
- Figura 4.29 - Conversão de metano em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. 74
- Figura 4.30 - Seletividade a monóxido de carbono em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. 74
- Figura 4.31 - Seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. 75
- Figura 4.32 - Rendimento a hidrogênio em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. 75
- Figura 4.33 - Conversão de metano em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. 77
- Figura 4.34 - Seletividade a monóxido de carbono em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. 78
- Figura 4.35 - Seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. 78
- Figura 4.36 - Rendimento a hidrogênio em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. 79
- Figura 4.37 - Razão  $H_2/CO$  em função da temperatura na reforma autotérmica de metano. 83
- Figura 4.38 - Conversão de metano em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. 83

- Figura 4.39 - Seletividade a monóxido de carbono em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. 84
- Figura 4.40 - Seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. 84
- Figura 4.41 - Rendimento a hidrogênio em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. 85
- Figura 4.42 - Perfis de termogravimetria dos catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxidos de zircônio e alumínio. 87
- Figura 4.43 - Difractogramas de raios X dos catalisadores após a reação de reforma autotérmica contendo níquel e rutênio 88
- Figura 5.1 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor de óxido de alumínio (Amostra A). 103
- Figura 5.2 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra AZ10). 103
- Figura 5.3 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra AZ5). 104
- Figura 5.4 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra AZ2). 104
- Figura 5.5 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra AZ1). 105
- Figura 5.6 - Curva termogravimétrica (TG) do precursor de óxido de zircônio (Amostra Z). 105
- Figura 5.7. Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de alumínio (Amostra A). 106
- Figura 5.8. Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra AZ10). 106
- Figura 5.9. Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra AZ5). 107
- Figura 5.10. Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra AZ2). 107

Figura 5.11. Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra AZ1).	108
Figura 5.12. Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de zircônio (Amostra Z).	108
Figura 5.13. Difratoograma de raios X do suporte de óxido de alumínio (Amostra A).	109
Figura 5.14. Difratoograma de raios X do suporte de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra AZ10).	109
Figura 5.15. Difratoograma de raios X do suporte de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra AZ5).	110
Figura 5.16. Difratoograma de raios X do suporte de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra AZ2).	110
Figura 5.17. Difratoograma de raios X do suporte de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra AZ1).	111
Figura 5.18. Difratoograma de raios X do suporte de óxido de zircônio (Amostra Z).	111
Figura 5.19. Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio (Amostra NA).	112
Figura 5.20. Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra NAZ10).	112
Figura 5.21. Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra NAZ5).	113
Figura 5.22. Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra NAZ2).	113
Figura 5.23. Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra NAZ1).	114
Figura 5.24. Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido zircônio (Amostra NZ).	114
Figura 5.25. Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel e rutênio impregnado em alumina (Amostra RNA).	115
Figura 5.26. Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra NAZ10).	115
Figura 5.27. Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra	116

NAZ5).

Figura 5.28. Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel 116  
impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra  
NAZ2).

Figura 5.29. Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel 117  
impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra  
NAZ1).

Figura 5.30. Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel e rutênio 117  
impregnado em óxido de zircônio (Amostra RNZ).

### Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Composição de gás natural em diferentes regiões do mundo.	6
Tabela 2.2 - Reservas mundiais provadas de gás natural em trilhões de m <sup>3</sup> e %, até final de 2007.	9
Tabela 3.1 - Procedência e pureza dos materiais utilizados na síntese e análise das amostras obtidas.	29
Tabela 3.2 - Códigos dos catalisadores obtidos. N representa 15 % de níquel e R representa o rutênio na razão molar Ru/Ni = 0,1.	34
Tabela 4.1 - Perda de massa (%) e as correspondentes faixas de temperatura dos precursores dos suportes de zircônio e alumínio puros e mistos obtidas pelos termogramas de TG.	44
Tabela 4.2 - Distâncias interplanares (d) dos suportes puros de óxido de alumínio e óxido de zircônio (Amostras A e Z).	47
Tabela 4.3 - Distâncias interplanares (d) dos compostos de óxidos de alumínio e de zircônio com razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10.	48
Tabela 4.4 - Distâncias interplanares (d) dos catalisadores de níquel impregnado em óxido de alumínio e óxido de zircônio (Amostra NA e NZ).	50
Tabela 4.5 - Distâncias interplanares (d) dos catalisadores de níquel impregnado nos óxidos mistos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10.	51
Tabela 4.6 - . Distâncias interplanares (d) do óxido de níquel.	53
Tabela 4.7 - Distancias interplanares (d) dos catalisadores de níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio (RNA) e óxido de zircônio (RNZ).	55
Tabela 4.8 - Distancias interplanares (d) dos catalisadores de níquel e rutênio impregnado nos óxidos mistos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10.	56
Tabela 4.9 - Áreas superficiais específicas dos suportes e catalisadores.	57
Tabela 4.10 - Perda de área superficial específica dos catalisadores em relação a os suportes	59
Tabela 4.11 - Diâmetro e volume médio de poro dos suportes.	63
Tabela 4.12 - Valores de temperatura do máximo dos picos de redução dos catalisadores de níquel impregnados em óxidos de zircônio e alumínio obtidos por TPR	65

- Tabela 4.13 - Valores de temperatura dos picos de redução dos catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxidos de zircônio e alumínio obtidos por TPR. 67
- Tabela 4.14 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio (Amostra NA) na reforma a vapor. 70
- Tabela 4.15 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 10 (Amostra NAZ10) na reforma a vapor. 71
- Tabela 4.16 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 5 (Amostra NAZ5) na reforma a vapor. 71
- Tabela 4.17 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 2 (Amostra NAZ2) na reforma a vapor. 71
- Tabela 4.18 – Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 1 (Amostra NAZ1) na reforma a vapor. 72
- Tabela 4.19 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de zircônio (Amostra NZ) na reforma a vapor. 72
- Tabela 4.20 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio (Amostra NA) na reforma autotérmica. 79
- Tabela 4.21 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 10 80

(Amostra NAZ10) na reforma autotérmica.

Tabela 4.22 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 5 (Amostra NAZ5) na reforma autotérmica. 80

Tabela 4.23 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 2 (Amostra NAZ2) na reforma autotérmica. 80

Tabela 4.24 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 1 (Amostra NAZ1) na reforma autotérmica. 81

Tabela 4.25 - Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio (Amostra NZ) na reforma autotérmica. 81

Tabela 4.26 - Distancias interplanares (d) dos catalisadores de níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio (RNA) e óxido de zircônio (RNZ). 89

Tabela 4.27 - Distancias interplanares (d) dos catalisadores de níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10. 90

***CAPITULO I***  
***INTRODUÇÃO E OBJETIVOS***



## 1.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o hidrogênio tem atraído a atenção da comunidade e dos órgãos governamentais como fonte alternativa de energia, devido ao fato dele ser um combustível limpo e não poluente, cujo uso em células a combustíveis o tornaram a mais nova e importante fonte de energia. Das reservas de hidrogênio disponíveis o gás natural, composto principalmente por metano, tem sido usado mais amplamente devido à sua abundância e por ser facilmente convertido em gás de síntese (DICKS, 1996; DIAS, 2004). Como consequência, os processos de reforma de metano através de diferentes reações tais como reforma a vapor, reforma seca, oxidação parcial e reforma autotérmica tem sido estudados extensivamente em pequena e grande escala (SEO,2008).

Atualmente, a principal via industrial de geração de hidrogênio é a reforma a vapor de gás natural através da qual é produzido 80 – 85 % de hidrogênio no mundo (SIMPSON, 2007). Esta reação é fortemente endotérmica e seu processo requer altas temperaturas e excesso de vapor d'água, para evitar a desativação do catalisador por deposição de coque (TWIGG, 1997). A reforma autotérmica é um processo alternativo para gerar gás de síntese, que consiste na combinação de oxidação parcial e reforma a vapor, sem consumo externo de energia. Estas características fazem este processo especialmente indicado para produção de hidrogênio (DIAS, 2004).

Os catalisadores baseados em níquel, e particularmente níquel impregnado em alumina ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), têm sido reconhecidos como os mais efetivos nas reações de reforma de metano, devido ao seu baixo custo e alta atividade (CHRISTENSEN, 2006; SEO, 2008). Porém, este catalisador requer altas temperaturas de reação e excesso de vapor d'água para prevenir a sinterização das partículas de níquel e o depósito de espécies carbonáceas na superfície do sólido, além de apresentar problemas de estabilidade térmica em altas temperaturas. Por outro lado, é conhecido que a zircônia é um efetivo inibidor da sinterização do níquel em altas temperaturas de reação. Este material também apresenta elevada estabilidade térmica e alta resistência à deposição de coque, tornando-o um material promissor como suporte de catalisadores destinados às reações de reforma (YOUN 2008). A zircônia tem sido utilizada

recentemente como promotor ou como suporte para catalisadores de níquel nas reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma a seco de metano (THERTHIANWONG, 2008a), sendo sua alta resistência à deposição de coque a principal razão para seu uso. Por outro lado, vários estudos indicaram o uso de metais nobres como irídio, ródio, rutênio, paládio e platina para evitar a formação de coque e aumentar a atividade do catalisador nas reações de reforma (CLARIDGE, 1994; THERTHIANWONG, 2008). Desta forma, a adição de rutênio em catalisadores baseados em níquel e suportados em sílica, destinados à reforma a seco, conferiu maior estabilidade e atividade catalítica mais alta que foi atribuída à formação de agregados bimetálicos de níquel e rutênio, cuja superfície estaria recoberta pelo principalmente pelo níquel, levando ao aumento da sua dispersão (JEONG, 2006).

Considerando esses aspectos, neste trabalho foram estudados catalisadores destinados à reforma a vapor de metano e à reforma autotérmica de metano. Os sólidos são baseados em níquel, contendo ou não rutênio, suportado em óxidos mistos de alumínio e zircônio obtidos por impregnação. Desta forma, buscou-se desenvolver catalisadores mais ativos e mais resistentes à formação de coque nas reações de reforma a vapor e autotérmica de metano.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 Objetivo geral**

- Desenvolver catalisadores baseados em níquel, contendo ou não rutênio, suportado em óxidos de alumínio e zircônio, destinados à reforma a vapor e autotérmica do gás natural.

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar o efeito da presença e do teor de zircônio nas propriedades texturais e redutoras de catalisadores baseados em níquel e/ou rutênio suportados em alumina.
- Avaliar o efeito da presença e do teor de zircônio nas propriedades catalíticas de sólidos baseados em níquel e/ou rutênio suportados na reforma a vapor do metano.
- Avaliar o efeito da presença e do teor de zircônio nas propriedades catalíticas de sólidos baseados em níquel e/ou rutênio suportados na reforma autotérmica do metano

***CAPITULO II***  
***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

## 2 REVISÃO DE BIBLIOGRÁFICA

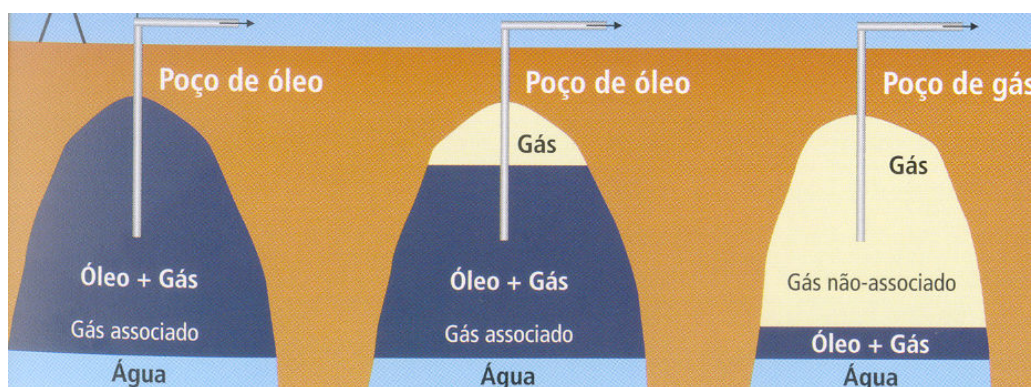
### 2.1 O GÁS NATURAL E SUAS RESERVAS

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que se encontra em estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão. É composto principalmente por metano, cerca de 70 a 98 %, mas contém hidrocarbonetos mais pesados que vão desde etano até hexano, presentes em quantidades de até 16 %. Além destes compostos, nitrogênio, dióxido de carbono, água e ácido sulfídrico também estão presentes no gás natural (ROSS, 1996). Entretanto, a composição do gás natural varia, dependendo da região, como mostrado na Tabela 1 (ARMOR, 1999). Observa-se que as porcentagens mais elevadas de metano encontram-se no gás natural do Reino Unido e Canadá, seguido por pelos Estados Unidos da América e URSS; por outro lado, o conteúdo mais baixo de metano aparece no gás natural presente na Nova Zelândia.

**Tabela 2.1.** Composição de gás natural em diferente regiões do mundo (ARMOR,1999).

Região	Metano (%)	Etano (%)	Propano (%)	H <sub>2</sub> S (%)	CO <sub>2</sub> (%)
USA/Califórnia	88,7	7,0	1,9	-	0,6
Canadá/Alberta	91,0	2,0	0,9	-	-
Venezuela	82,0	10,0	3,7	-	0,2
Nova Zelândia	44,2	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> =11,6	-	-	44,2
Iraque	55,7	21,9	6,5	7,3	3,0
Líbia	62,0	14,4	11,0	-	1,1
UK/Hewett	92,6	3,6	0,9	-	-
URSS/Urengoy	85,3	5,8	5,3	-	0,4

Na natureza, o gás natural encontra-se acumulado em rochas porosas, acompanhado ou não de petróleo. De acordo com a origem, o gás natural pode ser classificado como associado, quando há predominantemente petróleo na jazida ou não-associado quando é obtido em grandes quantidades no reservatório em relação à pequena quantidade de petróleo, como mostrado na Figura 1. O gás natural também pode ser denominado como gás seco ou úmido; no ultimo caso contém frações líquidas de hidrocarbonetos enquanto o outro a fração líquida foi removida por processamento (VIEIRA, 2005).

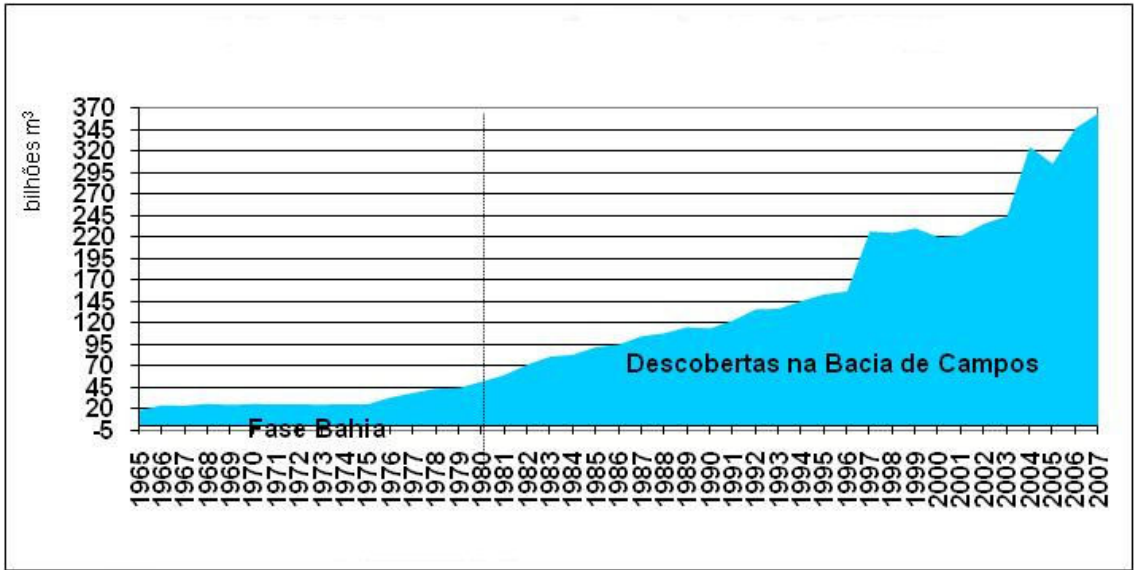


**Figura 2.1.** Reservatórios de gás natural associado e não-associado (VIEIRA, 2005).

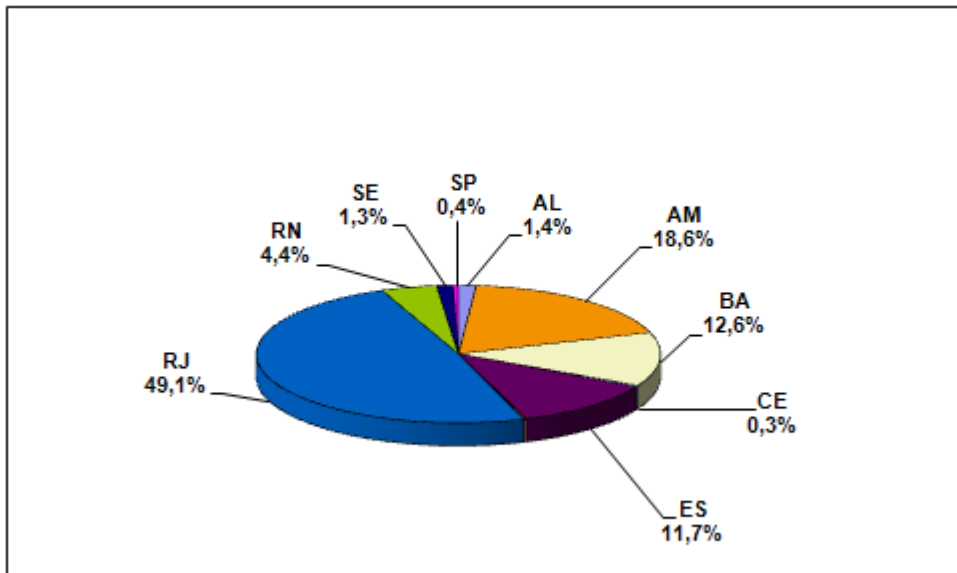
No Brasil, as reservas de gás natural cresceram a uma taxa média de 7,7 % ao ano entre o período compreendido entre 1964 a 2007. Este crescimento está relacionado principalmente às descobertas decorrentes do esforço contínuo do País para diminuir o grau de dependência do petróleo. Até 2007, as reservas de gás natural permaneceram em torno de 364,9 bilhões de m<sup>3</sup>, representando um aumento de 4,4 % em relação a 2006.

A maior parte do gás natural descoberto no Brasil encontra-se na forma associada com o petróleo, sendo que 18,7 % se encontra em terra, principalmente no campo de Urucu (Amazonas) e em campos produtores da Bahia. Os 81,3 % restantes encontram-se no mar, principalmente na Bacia de Campos, que detém 42,2 % de todas as reservas do Brasil. As Figuras 2 e 3 mostram a evolução histórica das reservas brasileiras de gás natural no período de 1965 – 2007, assim como a sua distribuição geográfica, respectivamente. Em decorrência da expectativa de aumento da produção de gás natural, novos investimentos estão previstos para o setor de processamento, que permitirão uma expansão de cerca de 13,1 milhões de m<sup>3</sup>/dia. Estes projetos incluem a estação de tratamento de São Francisco, no Estado da Bahia e a unidade de processamento de gás natural (UPGN) Cacimbas no Estado de Espírito Santo (BOLETIN MENSAL DO GÁS NATURAL, 2008).

Mundialmente, até o final de 2007, a distribuição das reservas provadas do gás natural encontra-se distribuídas como mostrado na Tabela 2. Observa-se que as maiores reservas se encontram no Oriente Médio, seguidos de Europa e Eurásia e as menores reservas encontram-se na América Central e América do Sul (BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, 2008).



**Figura 2.2.** Evolução histórica das reservas de gás natural no Brasil no período de 1965 – 2007 (BOLETIM MENSAL DO GÁS NATURAL, 2008).



**Figura 2.3.** Distribuição percentual das reservas provadas de gás natural para cada estado no Brasil (BOLETIM MENSAL DO GÁS NATURAL, 2008).

**Tabela 2.2.** Reservas mundiais provadas de gás natural em trilhões de m<sup>3</sup> e %, até final de 2007 (BP ESTATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, 2008).

<b>Regiões</b>	<b>Reservas provadas (Trilhões de m<sup>3</sup>)</b>	<b>Reservas provadas (%)</b>
Médio Oriente	73,21	41,3
Europa e Eurásia	59,41	33,5
África	14,58	8,2
Ásia	14,46	8,2
América do Norte	7,98	4,5
América do Sul e América Central	7,73	4,4

## 2.2 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE OU HIDROGÊNIO A PARTIR DE GÁS NATURAL

A conversão de metano em hidrogênio e gás de síntese deverá ter um importante papel no século vinte e um, tanto nos processos de conversão de gás a líquido (processo *gás to liquid* - GTL) e refinarias, assim como em unidades que fornecerão hidrogênio para as células a combustível (ROSTRUP-NIELSEN, 2000; SHIRAGA, 2007). Desta forma, a produção de hidrogênio e gás de síntese é uma das principais aplicações do gás natural. Além disto, o hidrogênio é empregado na indústria química, petroquímica e outras. Na indústria química e petroquímica ele é amplamente usado na produção de amônia, peróxido de hidrogênio e alcoóis, entre outros; na indústria de alimentos, ele é especialmente utilizado na hidrogenação de gorduras e óleos; nas refinarias, e na hidrodessulfurização e na indústria eletrônica na fabricação de dispositivos eletrônicos (ARMOR, 1999). O hidrogênio também pode ser queimado diretamente em um motor de combustão interna ou convertido em energia elétrica nas células a combustível (CHRISTOFOLETTI, 2005). O gás natural também é importante na produção de gás de síntese, principalmente para uso na síntese de combustíveis líquidos através do processo de Fischer-Tropsch (O'SHEA, 2007).

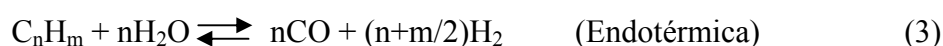
Os processos de reforma de metano são importantes rotas para a produção de hidrogênio ou gás de síntese, importantes matérias primas em vários processos como síntese de amônia e metanol, assim como em vários processos em petroquímica. Os principais deles são a reforma a vapor, a oxidação parcial, a reforma autotérmica e a reforma com dióxido de carbono (ARMOR, 1999; CHRISTOFOLETTI, 2005; LIMA, 2008). A reação de reforma a



vapor é atualmente o processo mundialmente mais empregado para a produção de hidrogênio a partir de gás natural. Este processo é atrativo para a geração de gás de síntese com altos conteúdos de hidrogênio obtendo-se uma razão  $H_2/CO$  igual a três. No caso da oxidação parcial, este processo é exotérmico e converte hidrocarbonetos a gás de síntese através da combustão incompleta com oxigênio. Através deste processo, é obtida uma razão  $H_2:CO$  igual a dois. Uma desvantagem deste processo é necessitar uma fonte externa de oxigênio. Por outro lado, a reforma autotérmica é um processo que combina a reação de oxidação parcial com a reforma a vapor e desta forma, diminui-se o gasto energético, já que o calor necessário é proporcionado pela primeira reação; além disso, a produção de hidrogênio através da reação de reforma a vapor é maximizada. Este processo, de modo similar à oxidação parcial, tem a desvantagem de necessitar uma fonte de oxigênio, o que aumenta os custos (HOLLADAY, 2009). A reforma com dióxido de carbono, também chamada reforma a seco, tem despertado um crescente interesse, por consumir o dióxido de carbono e o metano que são gases relacionados ao efeito estufa. Esta reação proporciona razão  $H_2:CO$  igual a um, adequada para o processo de Fisher - Tropsch (HOU, 2006). Os catalisadores mais amplamente utilizados nos processos de reforma de metano estão baseados em níquel, sendo suficientemente ativos e de baixo custo quando comparado aos metais nobres; porém, apresentam problemas de formação de coque (MARTURANO 1999; JEONG, 2006).

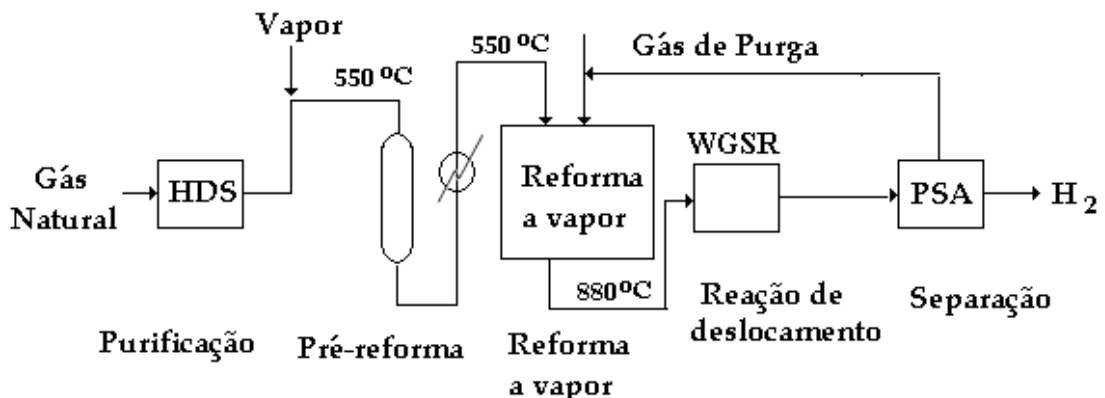
### 2.2.1 Reforma a vapor de metano

A reforma a vapor de metano (*Steam Methane Reforming*, SMR) tem sido a via mais empregada para a obtenção de gás de síntese, sendo este um processo bem estabelecido, que vem sendo otimizado por várias décadas (SHIRAGA, 2007). As principais reações envolvidas no processo são a conversão de metano em monóxido de carbono e hidrogênio e a reação de deslocamento de monóxido de carbono com água (*water gas shift reaction*, WGSR) como mostram as Equações 1 e 2, respectivamente (ROSTRUP-NIELSEN, 1991; TWIGG, 1997; MALUF, 2003; CHRISTOFOLETTI, 2005; BERMAN, 2005; LIMA, 2008).



A reação de reforma é altamente endotérmica (Equação 1), sendo favorecida por baixas pressões e altas temperaturas. Industrialmente, o processo é operado em altas temperaturas e pressões (800 °C e 30 bar). A estequiometria da reação sugere o consumo de uma molécula de água por átomo de carbono porém, nas operações comerciais, os catalisadores tendem favorecer as reações que produzem carbono, quando se utiliza esta relação; por isto, industrialmente, são utilizadas razões molares  $H_2O/H_2$  na faixa de 2,5 a 3,0 (KRUMPELT, 2002; ARMOR, 1999).

O processo de reforma a vapor em escala industrial é constituído por várias etapas, como indicado na Figura 2.4. A primeira delas é a purificação do gás natural, para a eliminação dos compostos de enxofre, que é um veneno do catalisador de níquel. Nesta etapa, os compostos de enxofre, geralmente tióis, são convertidos a ácido sulfídrico sobre um catalisador de cobalto e molibdênio em temperaturas na faixa de 290 a 370 °C, através do processo de hidrodessulfurização, sendo posteriormente removido da corrente gasosa por adsorção em óxido de zinco. Em alguns casos encontram-se traços de espécies cloreto, no gás natural, que são eliminadas em um leito de alumina. A segunda etapa do processo de reforma é chamada de pré-reforma. Neste caso, os hidrocarbonetos de peso molecular mais elevados,



**Figura 2.4.** Esquema do processo de reforma a vapor de metano (ARMOR, 1999)

que se encontram na corrente de alimentação, são convertidos a metano, hidrogênio e óxidos de carbono, diminuindo drasticamente a tendência de formação de coque na etapa seguinte (ARMOR, 1999; SPERLE, 2005). Esta etapa é conduzida em temperaturas de aproximadamente 500 °C, sobre catalisadores de níquel contendo 25 % em peso do metal. A etapa seguinte é a reforma a vapor de metano, em que este composto reage com vapor de água

para formar monóxido de carbono e hidrogênio. O catalisador usado contém de 12 a 20 % de níquel suportado em um material refratário como a alfa alumina contendo promotores, como potássio ou cálcio, que ajudam a diminuir a deposição de coque. As temperaturas utilizadas neste processo estão entre 780 a 880°C. Na próxima etapa, o monóxido de carbono formado na etapa anterior reage com vapor d'água para formar hidrogênio e dióxido de carbono; esta reação é denominada de reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (*WGSR*). Esta reação é conduzida em duas etapas, uma a alta temperatura (HTS) sobre um catalisador de oxido de ferro (magnetita) e temperaturas de 340 – 360 °C e outra a baixa temperatura (LTS) sobre um catalisador baseado em cobre a 200 °C. A última etapa do processo é a purificação do hidrogênio produzido através de uma unidade denominada PSA, *Pressure Swing Adsorption*, em que o monóxido e dióxido de carbono, formados na etapa anterior, são removidos obtendo-se hidrogênio com pureza de 99,95 % (ARMOR, 1999).

Em processos industriais, o reator no qual ocorre a reação de reforma a vapor é constituído por um feixe de tubos verticais, contendo o catalisador, inseridos em um forno equipado com queimadores (TWIGG, 1997). Nestes reformadores, aproximadamente 50 % do calor produzido pela combustão dos queimadores é transferido através das paredes dos tubos do reformador e absorvido pelo processo; a outra metade é recuperada e utilizada na produção de vapor de água (ROSTRUP – NIELSEN, 1993). Atualmente as plantas modernas, utilizando altas temperaturas e baixa razão vapor/gás, têm atingido uma eficiência de 94 % em relação ao valor teórico calculado, indicando que a tecnologia existente para a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de metano tem evoluído significativamente. Desta forma, o custo de produção de hidrogênio tem sido reduzido pela diminuição dos custos de operação através do projeto de um processo mais eficiente (ROSTRUP-NIELSEN, 2005).

### **2.2.2 Oxidação parcial de metano**

Nos últimos anos, tem existido um crescente interesse pela reação de oxidação catalítica parcial de metano (*Catalytic Partial Oxidation*, CPO), a qual permite produzir gás de síntese com razão molar  $H_2/CO$  igual a dois, adequada para o processo de Fischer – Tropsh e para a produção de metanol (LANZA; GUO, 2007; De SMET, 2000). A reação direta de oxidação parcial de metano é descrita pela Equação 4, sendo moderadamente exotérmica. Em um sistema reacional típico deste processo, podem ocorrer, simultaneamente com a oxidação parcial, outras reações que devem ser evitadas, que são a de combustão ou oxidação total, a

metanação, a reação de Boudouard e a reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água, representadas pelas Equações 5 a 9 respectivamente (LØDENG, 2007).

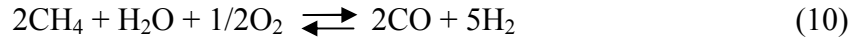


Dois mecanismos tem sido proposto para a oxidação parcial: o mecanismo direto e o indireto para a produção de gás de síntese. A síntese direta envolve a formação inicial de monóxido de carbono e hidrogênio que se desorvem da superfície do catalisador, antes de serem convertidos nos produtos da oxidação total (dióxido de carbono e água). No caso da síntese indireta, parte do metano é convertido em dióxido de carbono e água, produtos da oxidação total, que posteriormente são reformados a gás de síntese (VERNON, 1990; De SMET, 2000; LØDENG, 2007).

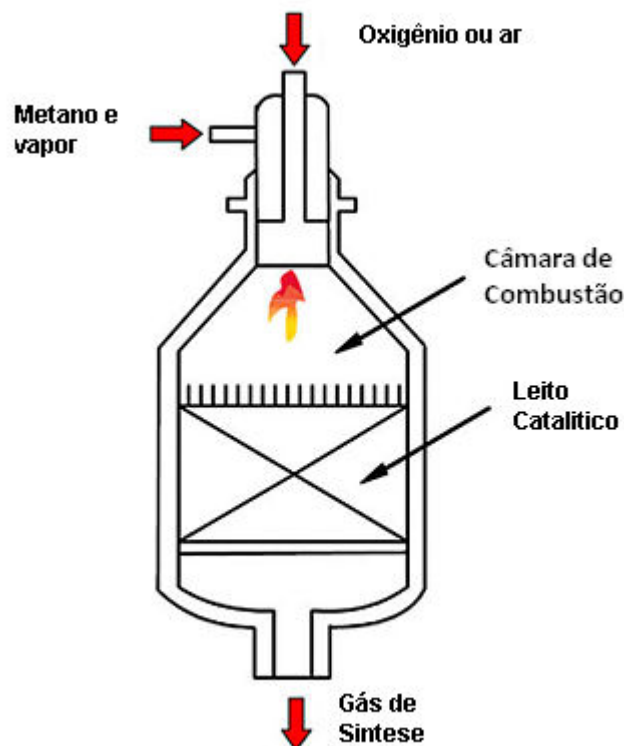
O processo de reforma de metano por oxidação parcial possui algumas vantagens em relação à reforma a vapor. Entre elas pode ser citado o menor gasto energético, devido exotermicidade da reação, o que permite aproveitar o calor gerado no processo. Reatores com alta capacidade, menor volume e peso, podem ser utilizados no futuro, oferecendo flexibilidade em relação à escala de produção, assim como uma resposta mais rápida às variações das condições de operação (WANG, 2005, LØDENG, 2007). Uma desvantagem deste processo é a necessidade de grandes quantidades de oxigênio continuamente, o que requer o investimento na construção de uma planta para a geração deste produto (ARMOR, 1999).

### 2.2.3 Reforma autotérmica de gás natural

A reforma autotérmica (*Autothermal Reforming*, ATR) combina a reforma a vapor com a oxidação parcial, como mostrado na Equação 10. A principal vantagem deste processo é o fato de se trabalhar simultaneamente com uma reação endotérmica e outra exotérmica,



minimizando o gasto energético da planta (ARMOR, 1999; HOLLADAY, 2009; PEÑA, 1996). Neste processo, existe uma zona térmica, na qual o calor gerado na reação exotérmica de oxidação parcial é usado na reação de reforma a vapor na zona catalítica. Para operar apropriadamente o processo de reforma autotérmica, existe a necessidade de controlar rigidamente a razão de oxigênio, metano e vapor, com a finalidade de controlar a temperatura da reação e os produtos obtidos (HOLLADAY, 2009). As temperaturas normais de operação na reforma autotérmica são altas, aproximadamente de 2000 a 2200 °C, na zona de combustão e de 1000 a 1200 °C, na zona catalítica (BHARADWAJ, 1995; FRENI, 2000). De forma geral, existem dois sistemas no processo de reforma autotérmica. O primeiro é um sistema compacto e útil para aplicações em células a combustíveis, no qual tanto a reação de oxidação como a de reforma a vapor ocorrem simultaneamente sobre o leito do catalisador. No segundo sistema, existem duas seções separadas. Na primeira, chamada câmara de combustão, ocorre a reação de oxidação parcial não catalítica e, na segunda seção, se encontra o leito do catalisador onde ocorre a reação de reforma a vapor (NEZHAD, 2009), como mostrado na Figura 5.



**Figura 2.5.** Esquema de um reator utilizado para a reforma autotérmica de gás natural (NEZHAD, 2009)

Apesar da reforma autotérmica ter sido originalmente usada para maximizar a quantidade de hidrogênio nas plantas de amônia, ela pode ser utilizado na produção de gás de síntese com altos conteúdos de monóxido de carbono (PEÑA, 1996). Cavallaro e colaboradores (1998), realizaram um estudo teórico da influência da composição dos gases na entrada do reator (água e metano). Eles concluíram que o incremento da razão molar  $H_2O/CH_4$  aumentava a produção de hidrogênio devido ao favorecimento da reação de reforma a vapor e, com o incremento de razão molar  $O_2/CH_4$  se favorece a formação de monóxido de carbono, pelo fato da reação de oxidação ser favorecida.

#### 2.2.4. Reforma do gás natural com dióxido de carbono

Esta reação, também chamada de reforma a seco (Equação 11), tem recebido destaque nos últimos anos pelo fato de se poder obter uma razão  $H_2/CO$  igual a 1, favorável ao uso de gás de síntese na reação de Fisher – Tropsch, além de consumir dois gases relacionados com o efeito estufa (dióxido de carbono e metano) transformando-os em produtos de alto valor comercial; isto torna a reação atrativa do ponto de vista ambiental (HOU, 2006; TSYGANOK, 2005).



Este processo apresenta a desvantagem de promover maior deposição de coque sobre os catalisadores quando comparada à reforma a vapor (HEGARTY, 1998; LEMONIDOU, 2002).

### 2.3 CATALISADORES EMPREGADOS NA REFORMA DE METANO

#### 2.3.1 Reforma a vapor de metano

O catalisador comercial, tradicionalmente usado na reforma a vapor de metano, é baseado em níquel suportado em alumina, com teor do metal de 12 a 20 % e dopados com metais alcalinos para melhorar a estabilidade do suporte e evitar as reações de formação de carbono (ARMOR, 1999; WANG, 2004). Os metais nobres também podem ser utilizados, tais como cobalto, irídio, platina, paládio, rutênio e ródio, os quais são menos afetados pela deposição de coque (LIMA, 2008; TWIGG, 1997; THERDTHIANWONG, 2008a). Os

suportes utilizados devem ser resistentes mecânica e termicamente, com área superficial específica suficiente para promover uma alta dispersão do metal e não deve catalisar reações secundárias, principalmente aquelas formadoras de coque (TWIGG, 1997). Entre os suportes que podem ser utilizados na reforma a vapor de metano, tem-se o óxido de alumínio, de silício, de magnésio, de cálcio, de zircônio, de titânio, de cério, de háfnio, de tântalo, de tório, de estrôncio e de bário, carbeto de silício, o fosfato de bário e o aluminato de cálcio (LASA, 1991).

O catalisador de níquel para a reforma a vapor de metano, pode ser preparado por precipitação ou impregnação da fase ativa no suporte. O sólido obtido através da impregnação, geralmente, é mais resistente térmica e mecanicamente nas condições da reação, sendo o mais utilizado industrialmente (TWIGG, 1997). Uma ilustração deste catalisador é apresentada na Figura 6 (FERTILIZERS..., 2009)

A atividade do catalisador de reforma está relacionada tanto com o conteúdo de níquel como com a sua dispersão no suporte. Desta forma, por exemplo, com o incremento do conteúdo do metal, a atividade catalítica é favorecida pelo aumento do número de sítios ativos, porém, a dispersão do níquel diminuiria como consequência da agregação das partículas de níquel (SEO, 2008).



**Figura 2.6.** Ilustração do catalisador comercial de níquel suportado em alumina para a reforma a vapor (FERTILIZERS..., 2009)

A reação de reforma a vapor ocorre na superfície do níquel, pelo que é necessário obter o metal reduzido no início e durante o processo, sendo esta normalmente realizada com uma mistura de vapor d'água e hidrogênio (TWIGG, 1997). Estudos realizados por Matsumura e colaboradores (2004), com o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicaram que sob fluxo de hidrogênio e temperatura de 500 °C o catalisador não era apreciavelmente reduzido, sendo inativo na reforma a vapor do metano na mesma temperatura. O catalisador só apresentou atividade após redução a 700 °C.

Diversos materiais têm sido estudados como suportes de catalisadores de níquel, incluindo as perovskitas. Em um estudo com os óxidos LaAlO<sub>3</sub>, LaFeO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> e La<sub>0,4</sub>Ba<sub>0,6</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> impregnados com 10 % de níquel, Urasak e colaboradores (2005) observaram que as conversões variaram consideravelmente, sendo os catalisadores Ni/LaAlO<sub>3</sub> e Ni/SrTiO<sub>3</sub> os que apresentaram os valores de conversão mais elevados (91,7 e 88,4 %), sendo estes valores próximos àquele apresentado pelo catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também estudado nesse trabalho. Os outros catalisadores estudados apresentaram baixos valores de atividade. Estes resultados foram relacionados à dispersão do níquel nos suportes de perovskitas, que foi mais alta nos materiais que apresentaram os valores mais elevados de conversão (Ni/LaAlO<sub>3</sub> e Ni/SrTiO<sub>3</sub>). Também se estudou a estabilidade dos catalisadores do tipo Ni/LaAlO<sub>3</sub> e Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por 24 h de reação, observando-se que o catalisador Ni/LaAlO<sub>3</sub> apresentava uma maior resistência à diminuição da conversão, quando comparado ao catalisador de níquel suportado em alumina, devido ao fato deste último gerar espécies carbono de difícil eliminação, no transcurso de reação. Por outro lado, Pompeo e colaboradores (2009) estudaram um catalisador de níquel suportado em  $\gamma$ -alumina modificado com óxido de cério e/ou óxido de zircônio em diferentes reações de reforma. Os resultados indicaram que este catalisador apresentava uma atividade e estabilidade mais elevada que o catalisador de referência de níquel sobre alumina. O estudo mostrou que, com a adição de pequenas quantidades de óxido de cério e de zircônio à alumina, apareciam zonas na superfície do suporte de óxidos mistos do tipo Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> que aumentavam a interação do metal com o suporte, evitando que ele fosse facilmente desativado por sinterização além de conferir ao sistema uma alta proporção de oxigênio adsorvido que favoreceriam a eliminação do coque.



Outros autores (CARVALHO e colaboradores, 2009) estudaram catalisadores do tipo Ru/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com várias razões Mg/Al (molar) = 0,2; 0,5 e 5 impregnados com 1% de rutênio na reforma a vapor de gás natural a 700 °C. Os resultados indicaram que a adição de magnésio diminuiu a acidez do catalisador suportado em alumina e aumentou a dispersão do rutênio. Observou-se que a atividade dos catalisadores foi igual ou maior a do catalisador comercial, sendo promissores para a reação. Por outro lado, Moura e colaboradores (2008) estudaram o efeito do magnésio nas propriedades dos catalisadores de níquel suportados em óxido de lantânio na reação de reforma a vapor de metano. Foram estudados sólidos com 15% de níquel em suportes com razões molares lantânio/magnésio = 5 e 10. Os autores encontraram que a adição de pequenas quantidades do magnésio ao óxido de lantânio (La/Mg (molar) = 10) e após impregnação com níquel não causaram variações na conversão de metano quando comparados aos sólidos isentos de magnésio, porém, quantidades mais elevadas de magnésio (La/Mg (molar) = 5) levaram ao aumento desse parâmetro.

### **2.3.2 Oxidação parcial de metano**

Vários catalisadores podem ser utilizados na reação de oxidação parcial de metano, entre eles o níquel, que, mostra uma forte tendência à sinterização e formação de carbono necessitando ser estabilizado com pequenas quantidades de óxido de cálcio, de potássio ou sílica (FRENI, 2000; LANZA 2007). Os catalisadores baseados em metais nobres também têm sido investigados, sendo mais ativos que o catalisador de níquel; entre eles, pode-se citar o irídio, a platina, o paládio, o ródio e o rutênio, porém de custo mais elevado. Entretanto, comparando o custo dos metais nobres, o rutênio é o metal de custo mais baixo entre eles (LANZA 2007; GUO, 2007).

Em outro trabalho realizado por Berrocal e colaboradores (2009) estudou-se o efeito da alumina em catalisadores baseados em níquel (15 %) suportados em zircônia com diferentes proporções (Zr/Al (molar) = 0,2, 1 e 2) na oxidação parcial de metano. Observou-se que a adição do alumínio causava variações nas propriedades texturais e catalíticas. Desta forma, a atividade aumentou com a adição de alumínio ao sólido e a razão molar hidrogênio/monóxido de carbono diminuiu com a sua presença. Todos os catalisadores foram ativos na reação na faixa de 450 a 750 °C, sendo que o catalisador mais promissor foi aquele com razão molar zircônio/alumínio igual a 2.

### **2.3.3 Reforma autotérmica de gás natural**

Os catalisadores utilizados no processo de reforma autotérmica de metano são aqueles utilizados na reforma a vapor e oxidação parcial de metano. Desta forma, são utilizados catalisadores baseados em níquel ou cobalto suportado sobre um material refratário como alumina ou aluminato de magnésio, promovidos com metais alcalinos ou alcalino terrosos. Também são usados metais nobres como ródio, rutênio, paládio, platina e rênio, suportados em alumina ou em óxidos de terras raras, especialmente óxido de cério (DIAS, 2008; GHENCIU, 2002).

Outros autores (AYABE, 2003) estudaram e compararam a atividade de vários metais nobres preparados por impregnação em alumina com uma carga do metal de 2 % em peso na reforma autotérmica de metano. Os autores observaram que todos os catalisadores apresentavam uma alta atividade na reforma autotérmica de metano, encontrando a seguinte ordem decrescente de atividade: Rh > Pd > Ni > Pt > Co.

### **2.3.4 Reforma de metano a seco ou com dióxido de carbono**

Na reforma a seco, o catalisador mais freqüentemente utilizado é baseado em níquel, que apresenta uma elevada tendência a formar coque, desativando-o rapidamente. Por esta razão, tem havido muitos esforços para obter um catalisador que possa inibir a formação de coque, incluindo o uso de metais nobres como irídio, ródio, platina, rutênio e paládio em diferentes tipos de suportes e/ou promotores (THERDTHIANWONG, 2008a; THERDTHIANWONG, 2008b). Entre os suportes mais estudados encontram-se a sílica, a alumina (WANG, 1998), óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de estrôncio, óxido de bário (RUCKENSTEIN, 1995), óxido de lantânio (LIMA, 2008), e zircônia (WEI, 2000). Em num estudo realizado por therdthianwong e colaboradores, (2008a), encontrou-se que a adição de óxido de zircônio ao catalisador com 15 % de níquel impregnado em alumina (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a formação de coque diminuiu em cerca de 50 % em comparação com o catalisador sem zircônia. Eles sugeriram que isto se devia a uma modificação superficial da alumina pela presença do óxido de zircônio. Desta forma, ocorre a gasificação do oxigênio dissociado com os intermediários carbonáceos, evitando-se a deposição de coque. Em outro estudo, estudou-

se o efeito da adição de rutênio no catalisador de níquel suportado em sílica, na reação de reforma a seco. Encontrou-se que a atividade e seletividade aumentaram significativamente, formando-se de um agregado bimetálico de rutênio e níquel que melhorava a dispersão do níquel superficial (CRISAFULLI, 2002).

Em outro trabalho Rangel e colaboradores (ARAUJO, 2008) estudaram óxidos do tipo  $\text{LaRu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$  ( $0,0 < X < 1,0$ ) preparados por decomposição de precursores de citrato na reação de reforma a seco nas temperaturas de 750 °C a 800 °C. Eles observaram que todos os catalisadores apresentaram alta atividade produzindo gases com razões molares hidrogênio/monóxido de carbono próximo de 0,6. Observou-se que o catalisador baseado em níquel ( $\text{LaNiO}_3$ ) produziu elevadas quantidades de coque que diminuíram com a adição de rutênio. O catalisador  $\text{La Ni}_{0,8}\text{Ru}_{0,2}\text{O}_3$  foi o mais promissor, embora ele não fosse o mais ativo foi o mais resistente à deposição de coque.

#### 2.4 PROCESSOS DE DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES NA REFORMA DE METANO

A desativação de catalisadores consiste na perda de sua atividade e/ou seletividade durante o seu uso. Ela ocorre por diferentes fatores, nos catalisadores empregados na reforma a vapor, entre os quais: a destruição ou fratura do catalisador, a destruição dos tubos do reformador, o superaquecimento do catalisador, o envenenamento do catalisador e o envelhecimento térmico. A fratura e a destruição dos tubos geram um aumento na perda de carga no reformador, podendo provocar superaquecimento e perda da atividade do material. Todos estes efeitos podem ser causados pela deposição de coque. A má operação de um reformador também pode gerar superaquecimento do catalisador. O envenenamento por contaminantes no gás de processo é um fator que deve ser altamente controlado, já que pode gerar superaquecimento do catalisador e o bloqueio dos tubos do reformador. O envelhecimento térmico ou a perda de atividade está relacionada com a progressiva perda de área superficial provocada pela sinterização. Na prática, os efeitos mais importantes são o envenenamento e a formação de coque nos catalisadores (TWIGG, 1997).

### **2.4.1 Envenenamento por contaminantes**

Os venenos mais comuns na reforma a vapor de metano são o enxofre e o arsênio. O enxofre está presente no gás natural, na forma de sulfetos inorgânicos e/ou orgânicos sendo que a sua concentração deve ser reduzida a valores inferiores a 0,5 ppm no gás de alimentação, para evitar o envenenamento do catalisador. A remoção deste veneno é normalmente realizada em uma unidade de desulfurização, que utiliza um catalisador de cobalto e molibdênio convertendo os tióis em ácido sulfídrico e olefinas; posteriormente, o composto de enxofre é removido através de um leito de óxido de zinco (TWIGG, 2000; ARMOR, 1999).

Por outro lado, o arsênio quando presente, inclusive em quantidades muito baixas (1 ppm de  $As_2O_3$ ), pode envenenar irreversivelmente o catalisador de reforma a vapor em poucos dias. O envenenamento com arsênio pode ocorrer em plantas nas quais exista um sistema de remoção de dióxido de carbono que contenha arsênio. Desta forma, vazamentos de soluções contendo arsênio podem chegar ao reformador, depositando-se sobre o catalisador e nos tubos do reformador, se deslocando progressivamente para baixo. Com o aumento do conteúdo deste veneno, a atividade do catalisador diminui (TWIGG, 2000; ARMOR, 1999). A presença de 1 ppm de arsênio no sistema prejudica o desempenho do processo em poucos dias, de forma irreversível. Este elemento é aderido às paredes dos tubos do reformador, podendo contaminar as novas cargas de catalisadores, se não for removido. A sua remoção pode ser feita mecanicamente raspando os tubos ou, em casos severos, através da aplicação ácidos inorgânicos (TWIGG, 1997).

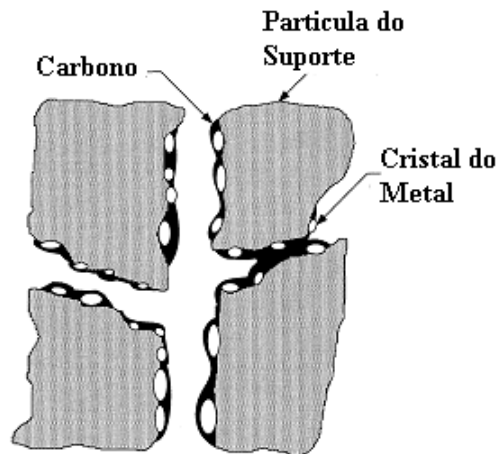
### **2.4.2 Formação de coque**

A deposição de coque é um dos principais processos de desativação dos catalisadores de reforma a vapor. As altas temperaturas empregadas nesses processos favorecem a formação de carbono, através das reações de Boudouard e da decomposição direta de metano, mostradas nas Equações 12 e 13, respectivamente (TRIMM, 1997, 1999; PEÑA, 1996).

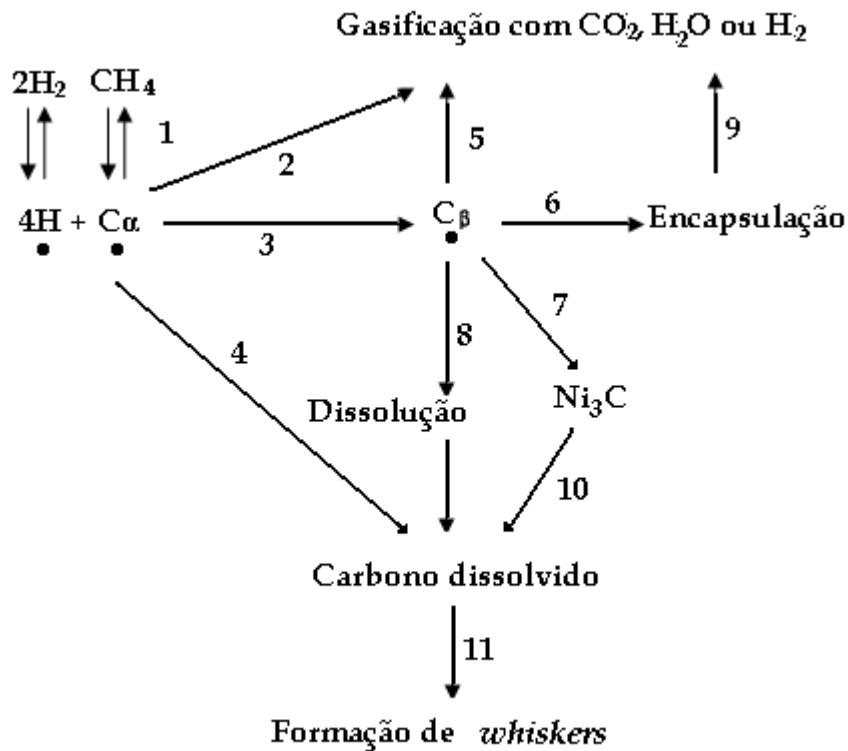


Em temperaturas superiores a 650 °C, o carbono conduz à formação de intermediários carbonáceos, que se condensam sobre a superfície do catalisador bloqueando o acesso de reagentes aos sítios metálicos ou encapsular uma partícula metálica, desativando-a totalmente, como mostrado na Figura 2.7. Também pode, em casos extremos, fraturar o suporte causando desintegração dos *pellets* do catalisador pela formação e crescimento dos carbonos filamentosos (TRIMM, 1997). A adsorção de metano sobre o níquel, no catalisador de reforma, envolve a ruptura de uma ligação carbono – hidrogênio da molécula de metano, a qual [através de contínuas etapas de desidrogenação] forma um átomo de carbono que gera coque superficial (ROSTRUP – NIELSEN, 1993). Tem-se observado que a dissociação de hidrocarbonetos sobre o catalisador baseado em níquel produz três tipos de espécies carbonáceas. Uma espécie de carbono altamente reativa,  $C_{\alpha}$ , que provavelmente é constituída por átomos de carbono, dos quais muitos são gasificados e outros se convertem numa espécie menos reativa,  $C_{\beta}$ , provavelmente por polimerização ou rearranjo das espécies  $C_{\alpha}$ . O carbono pode ser gasificado, encapsular o metal na superfície ou dissolver-se nos cristais de níquel precipitando-se na interface suporte-metal. Isto traz como consequência a formação de carbonos filamentosos (*whiskers*) que deslocam os cristais de níquel da superfície, resultando inicialmente em uma maior exposição dos sítios ativos. O contínuo crescimento dos filamentos produz a fragmentação do catalisador com perda da área ativa e bloqueio do leito reacional (CHEN, 1997; MALUF, 2003; TRIMM, 1997 e 1999). Uma forma de diminuir esta formação de carbono é através do uso de metais nobres como ródio, rutênio e platina. Na Figura 8 apresenta-se um esquema da formação de coque no catalisador de reforma.

A perda da atividade, por deposição de carbono, pode ser minimizada inibindo-se a nucleação do carbono. Um dos métodos usados para isto é o envenenamento seletivo dos sítios de alta atividade; desta forma, pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio são introduzidas continuamente em um reformador comercial. O sulfeto é preferencialmente adsorvido nos sítios mais reativos do níquel, retardando a nucleação, mas também causando uma perda de atividade (CHIN, 2006).



**Figura 2.7.** Esquema ilustrando o Modelo conceitual de incrustação, encapsulamento dos cristais e bloqueio dos poros (BARTHOLOMEW, 2001).



**Figura 2.8.** Esquema ilustrando a formação de coque sobre o catalisador de níquel na reação de reforma de metano (TRIMM, 1997).

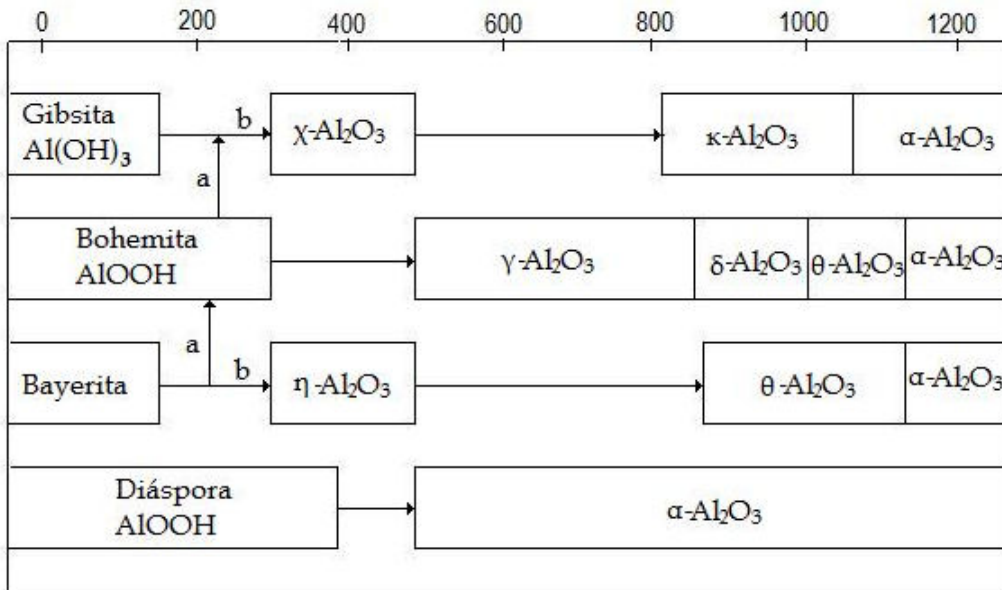
## 2.5 PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS DE ALUMÍNIO E ZIRCÔNIO

### 2.5.1 Óxido de alumínio

O óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é amplamente usado em catalise, principalmente como suporte de catalisadores devido a sua elevada estabilidade térmica, assim como por suas propriedades físico-químicas e catalíticas. Existe uma grande variedade de óxidos de alumínio que se encontram bem caracterizados, com uma ampla faixa de áreas superficiais específicas ( $0,5 - 600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), tamanho e distribuição de poros e acidez (FARRAURO, 1987). As duas formas cristalinas mais comuns destes óxidos são as denominadas  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou corundum e a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . A primeira forma é um mineral, porém pode ser preparada aquecendo-se  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , em temperatura de aproximadamente de  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este sólido possui uma estrutura de empacotamento hexagonal e os íons de alumínio distribuem-se simetricamente nos interstícios dos octaedros. Por outro lado, a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  também é obtida pela desidratação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , em temperatura de aproximadamente  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , possuindo uma estrutura de espinelho defeituosa (COTTON, 1998; LEE, 2004; GREENWOOD, 1998). Os tratamentos térmicos em temperaturas mais baixas produzem as chamadas aluminas de transição, como por exemplo  $\chi$ ,  $\theta$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ , entre outras, dependendo do precursor e do tratamento térmico empregado. As aluminas de transição  $\gamma$  e  $\eta$  são as mais importantes em catálise (TANABE, 1989). Algumas das transformações de fase em função da temperatura são mostradas na Figura 2.9 (FARRAURO, 1987).

### 2.5.2 Óxido de zircônio

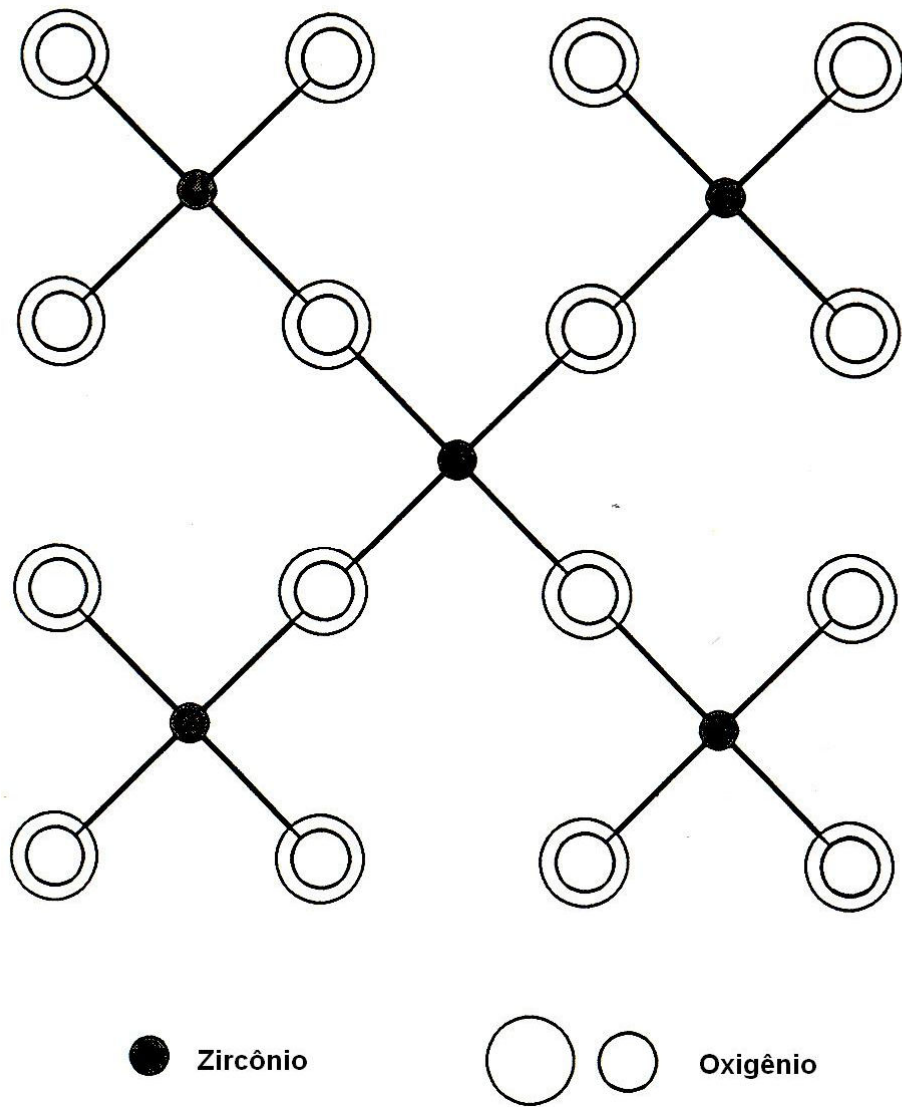
A adição de hidróxidos a uma solução de  $\text{Zr}^{+4}$  produz um precipitado gelatinoso branco,  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , com conteúdo variável de água não existindo o hidróxido verdadeiro. Aquecendo-se fortemente o precipitado, forma-se o óxido de zircônio ou zircônia,  $\text{ZrO}_2$ , que é duro, branco, insolúvel em água, resistente a ácidos e álcalis, com ponto de fusão de  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$  (COTTON, 1998). O óxido de zircônio pode ser usado como material refratário ou cerâmico devido as suas propriedades, como alto ponto de fusão, baixa condutividade térmica, alta resistência à corrosão e excelentes propriedades mecânicas. Também pode ser empregado como condutor iônico e sensor de oxigênio e como suporte catalítico.



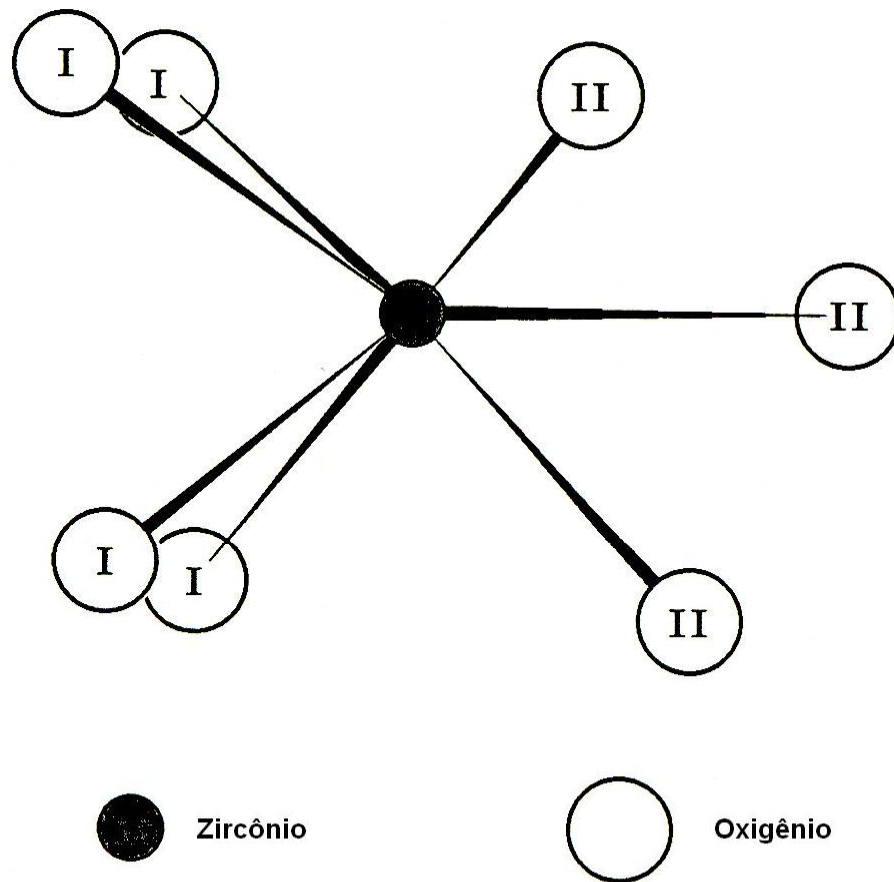
**Figura 2.9.** Transformações de fases da alumina em função da temperatura (FARRAURO, 1987).

A zircônia é um sólido que apresenta polimorfismo exibindo três fases cristalinas a cúbica, a monoclínica e a tetragonal (AARON, 1993). A fase cúbica também pode ser estabilizada a temperatura ambiente por adição de óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ , de 15 – 28 % em mol com aquecimento a  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  (SMART, 1995). Esta fase possui uma estrutura tipo fluorita, no qual cada átomo de zircônio está cercado por oito átomos de oxigênio equidistantes entre si e cada átomo de oxigênio está tetraedricamente coordenado a quatro átomos de zircônio (Figura 2.10). A fase tetragonal, estável entre  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  e  $2370\text{ }^\circ\text{C}$  pode ser preparada como uma fase metaestável abaixo de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , uma vez que a transformação para a fase monoclínica não ocorre apreciavelmente abaixo de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Garvie (GARVIE, 1965) propôs que a estabilização da fase tetragonal está relacionada com o seu menor tamanho do cristal, alta superfície específica e maior excesso de energia. Esta fase possui uma estrutura do tipo fluorita distorcida, na qual os átomos de zircônio encontram-se octa-coordenados. A fase monoclínica, é estável abaixo de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  e os átomos metálicos encontram-se heptacoordenados aos átomos de oxigênio, como mostrado na Figura 2.11 (AARON, 1993).





**Figura 2.10.** Geometria de coordenação da fase cúbica do óxido de zircônio (AARON, 1993).



**Figura 2.11.** Geometria de coordenação da fase monoclinica do óxido de zircônio (AARON, 1993).

***CAPITULO III***  
***PARTE EXPERIMENTAL***

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 PROCEDÊNCIA DOS MATERIAIS UTILIZADOS

Tabela 3.1. Procedência e pureza dos materiais utilizados na síntese e análise das amostras obtidas.

<b>Materiais</b>	<b>Procedência</b>
Oxicloreto de zircônio octahidratado p.a (99,0 %)	Merck
Nitrato de alumínio nonahidratado p.a (98,0 %)	Vetec
Nitrato de níquel hexahidratado p.a (97,0 %)	Vetec
Hidróxido de amônio p.a (28-30 %)	Synth
Cloreto de rutênio (45-55%)	Aldrich
Ar Sintético (80 % N <sub>2</sub> , 20 % O <sub>2</sub> )	AGA
Nitrogênio (99,999 %)	White Martins
Oxigênio (99,999 %)	AGA
Mistura TPR (5 % H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> balanço)	White Martins

#### 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

##### 3.2.1 Preparação dos Suportes

Foram preparadas amostras de óxidos de alumínio e zircônio com relações molares alumínio/zircônio: 1, 2, 5 e 10 e os óxidos puros de alumínio e de zircônio, que foram usados como referências. As amostras foram preparadas utilizando-se o método sol-gel à temperatura ambiente, empregando-se o nitrato de alumínio hexahidratado e o oxicloreto de zircônio octahidratado como precursores.

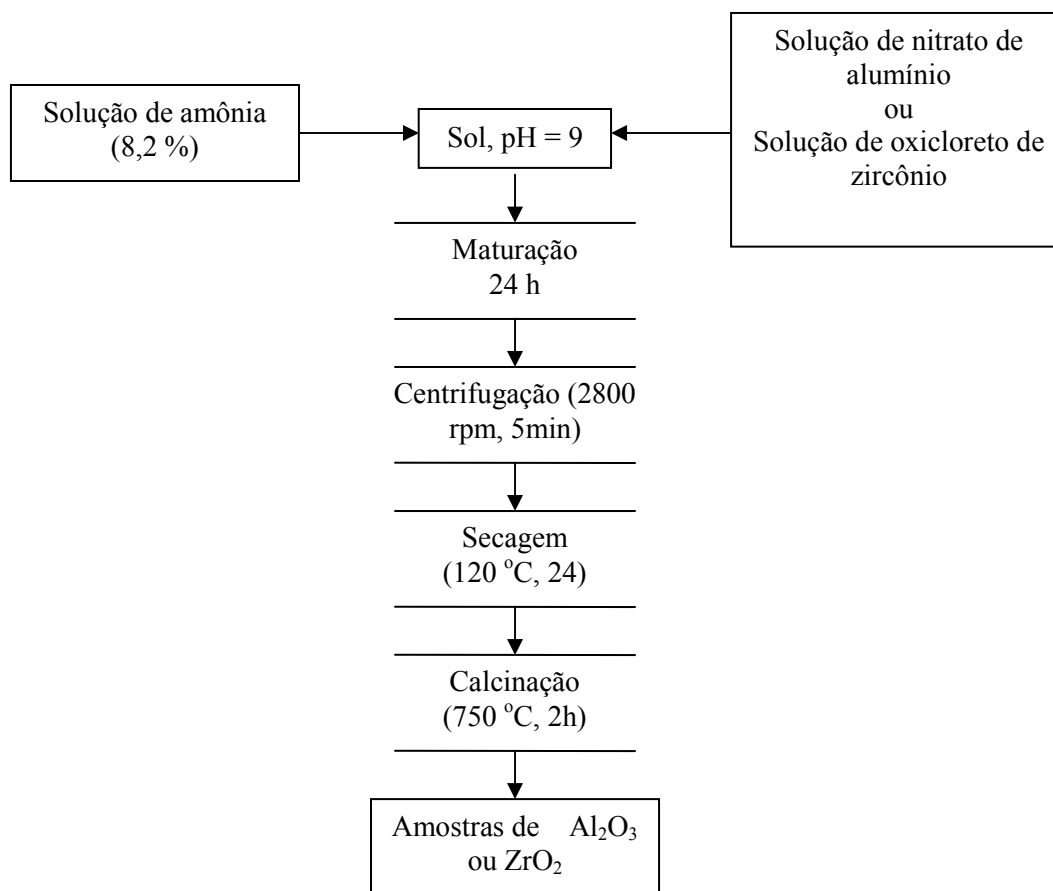
### 3.2.1.1 Preparação do Óxido de Alumínio e do Óxido de Zircônio

A amostra de óxido de alumínio foi obtida por precipitação à temperatura ambiente. Foram preparados 250 mL de uma solução aquosa 1M em alumínio, dissolvendo-se 95,7 g de nitrato de alumínio nonahidratado em água. Esta solução foi adicionada simultaneamente com uma solução aquosa (8,2 % v/v) de hidróxido de amônio, a um béquer contendo 50 mL de água, através de uma bomba peristáltica. Durante a reação, o sistema foi mantido sob agitação, à temperatura ambiente, obtendo-se um valor de pH de 9 ao final do processo. Em seguida, o sol obtido foi maturado, por 24 h e centrifugado a 2800 rpm, por 5 min. O gel obtido foi lavado com uma solução aquosa 1 % v/v de hidróxido de amônio, repetindo-se este processo por nove vezes, com o objetivo de remover os íons nitrato. A amostra foi seca a 120 °C por 24 h e calcinada a 750 °C, por 2 h, sob fluxo de ar (100 mL.min<sup>-1</sup>) e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. O sólido foi, então, triturado e peneirado em 80 mesh, obtendo-se a Amostra A.

A amostra de óxido de zircônio foi preparada por precipitação à temperatura ambiente. Preparou-se 250 mL de uma solução 1M em zircônio, dissolvendo-se 81,4 g de oxicloreto de zircônio octahidratado em água. Esta solução foi adicionada simultaneamente com uma solução aquosa 8,2 % v/v de hidróxido de amônio, a um béquer contendo 50 mL de água, através de uma bomba peristáltica. Em seguida, procedeu-se como descrito anteriormente, obtendo-se a Amostra Z. O fluxograma deste procedimento é mostrado na Figura 3.1.

### 3.2.1.2 Preparação dos Óxidos de Zircônio e Alumínio

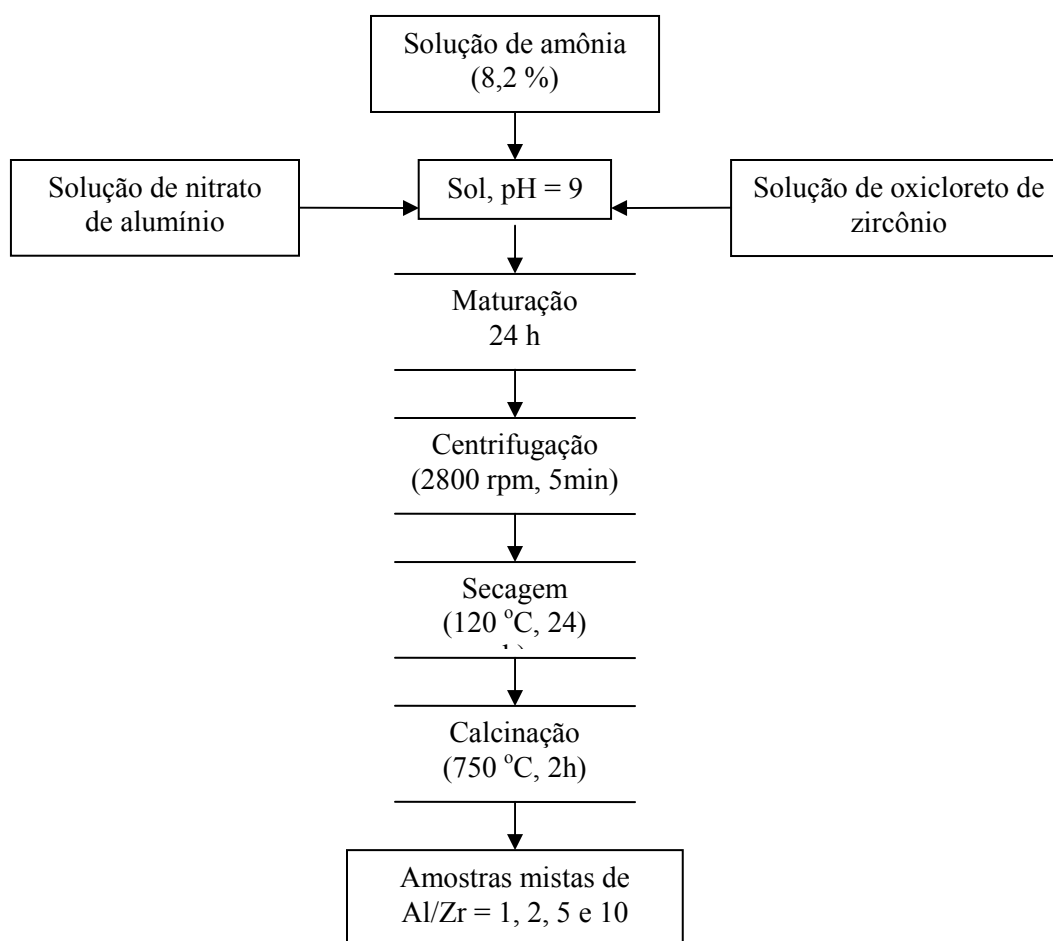
As amostras dos óxidos mistos de zircônio e alumínio foram preparadas pela adição simultânea de soluções de nitrato de alumínio nonahidratado, oxicloreto de zircônio octahidratado e de hidróxido de amônio (8,2 % v/v), a um béquer contendo 50 mL de água, através de uma bomba peristáltica. Em seguida, procedeu-se como descrito na preparação dos óxidos puros. O procedimento empregado é mostrado na Figura 3.2.



**Figura 3.1.** Método experimental utilizado na preparação dos suportes de óxido de zircônio e/ou alumínio.

### 3.2.2 Preparação dos Catalisadores

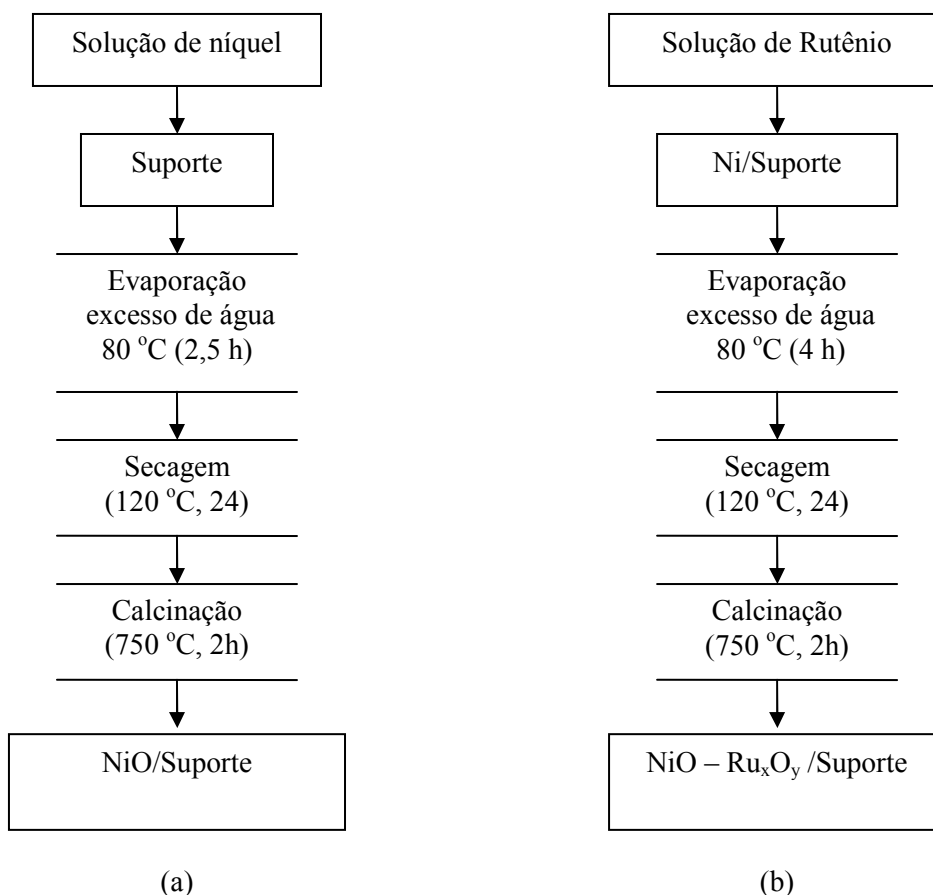
Foram preparados catalisadores bimetálicos de níquel e rutênio por impregnação úmida nos suportes preparados, de modo de obter 15 % de carga em massa do níquel e uma relação molar Ru/Ni = 0,1. Para isto, adicionou-se o sólido a solução de nitrato de níquel, empregando-se 1,4 mL de água por grama de suporte. O material foi mantido sob agitação em um rotavapor a 80 °C, por aproximadamente 2,5 h, com a finalidade de evaporar a água da solução. O sólido foi, então, seco a 120 °C por 24 h e calcinado a 750 °C por 2 h sob um fluxo de 100 mL.min<sup>-1</sup>, com uma taxa de aquecimento de 10 mL.min<sup>-1</sup>. Em seguida, o sólido foi impregnado com rutênio, seguindo o procedimento descrito anteriormente, empregando-se 3,5 mL de solução por grama de catalisador. O procedimento empregado está mostrado na Figura 3.3.



**Figura 3.2.** Método experimental utilizado na preparação dos suportes de óxidos de alumínio e zircônio.

### 3.2.3 Preparação do Óxido de Níquel

Para efeito de comparação, foi sintetizado o óxido de níquel. Este material foi preparado por adição simultânea de uma solução de nitrato de níquel hexahidratado 1M e uma solução de hidróxido de amônio 8,2%, através de uma bomba peristáltica, até atingir pH de 9 e posterior aquecimento a 90 °C por 2 h. O hidróxido de níquel obtido foi centrifugado, seco a 120 °C por 24 h e calcinado em ar (100 mL.min<sup>-1</sup>) a 750 °C por 2 h sob taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.



**Figura 3.3.** Método experimental utilizado na impregnação dos suportes com níquel (a) e na impregnação dos sólidos com rutênio (b).

### 3.3 NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS OBTIDAS

Os catalisadores obtidos foram identificados de acordo com a nomenclatura indicada na Tabela 3.2.

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

#### 3.4.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram conduzidos em um espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum One, com um detector de iodeto de cézio. As amostras foram analisadas em forma de pastilhas dispersas em brometo de potássio, na região de  $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .



**Tabela 3.2.** Códigos dos catalisadores obtidos. N representa 15 % de níquel e R representa o rutênio na razão molar Ru/Ni = 0,1.

<b>Códigos</b>	<b>Descrição</b>
NA	Níquel impregnado em óxido de alumínio
NAZ10	Níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 10
NAZ5	Níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 5
NAZ2	Níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 2
NZA1	Níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Zr/Al = 1
NZ	Níquel impregnado em óxido de zircônio
RNA	Níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio
RNAZ10	Níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 10
RNAZ5	Níquel rutênio impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 5
RNAZ2	Níquel rutênio impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 2
RNZA1	Níquel rutênio impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1
RNZ	Níquel rutênio impregnado em óxido de zircônio

### 3.4.2 Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial

Os experimentos de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram conduzidos em um equipamento TGA/DTA 851e da Mettler Toledo. O experimento foi realizado utilizando uma massa de 0,005g da amostra, sob fluxo de ar sintético ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), em uma faixa de temperatura de 25 até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  e a uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Os experimentos de termogravimetria (TG) dos catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxido de zircônio e alumínio, após os ensaios catalíticos foram realizados em um analisador termodiferencial SDT 2960 - TA Instruments. Nas análises foi empregado aproximadamente 0,017 g de amostra e um fluxo de ar sintético com velocidade de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , desde temperatura ambiente até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esses experimentos foram realizados no Departamento de engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos – SP).

### 3.4.3 Difração de Raios X

Os difractogramas de raios X (DRX) foram obtidos através de um aparelho marca Shimadzu XRD-6000, usando um tubo de cobre  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$ ), no intervalo de  $2\theta$  entre 10 a 80 graus, com uma velocidade de varredura de  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . As amostras foram analisadas sob a forma de pó, colocando-as em um porta-amostra de alumínio e compactadas, visando à obtenção de uma superfície uniforme.

### 3.4.4 Medidas de Área Superficial Específica e de Porosidade

As medidas de área superficial específica foram realizadas em um aparelho ASAP Micromeritics 2020. Pesou-se aproximadamente 0,3 g de amostra, que foi colocada em um tubo porta-amostra e submetida à etapa de pré-tratamento, para a limpeza da superfície, através de um vácuo sob pressão de  $10 \mu\text{mmHg}$  durante 30 min; em seguida, foi feito um tratamento térmico a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min sob fluxo de nitrogênio. Esta etapa teve como objetivo remover umidade e compostos voláteis do sólido. Posteriormente, a amostra foi novamente pesada e submetida a uma segunda etapa de limpeza, sob vácuo de  $1 \mu\text{mmHg}$ . Em seguida, a cela foi imersa em nitrogênio líquido e foram realizadas as medidas. Para calcular a área superficial específica foi utilizado o método de Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T) e o modelo matemático de Barret-Joyner-Halenda (BJH) no cálculo da distribuição de poro.

### 3.4.5 Redução à Temperatura Programada

Os experimentos de redução à temperatura programada (TPR) foram realizados em um aparelho TPD/TPR 2900. Nas análises foi empregado aproximadamente 0,3 g de amostra, que foi colocada em uma cela de quartzo. Esta cela foi acoplada ao aparelho e submetida a um aquecimento até  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma velocidade constante de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de nitrogênio por 30 min, sob fluxo de nitrogênio. Esta etapa tem como objetivo eliminar a umidade e impurezas que poderiam estar adsorvidas no material. A amostra foi resfriada até à temperatura ambiente e analisada utilizando uma mistura redutora de 5 %  $\text{H}_2/\text{N}_2$  aquecendo-se o reator até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Foi utilizada uma mistura de acetona e nitrogênio líquido ( $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) em um trap externo com o objetivo de reter água e outras

substâncias formadas durante o processo de redução e que podem danificar o aparelho ou interferir no resultado da análise.

Os experimentos de redução à temperatura programada para as amostras contendo rutênio foram realizados em um aparelho Micromeritics Pulse Chemisorb 2705, com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, em porta-amostra de quartzo, utilizando 50 mg de amostra, com mistura H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, com 5% de H<sub>2</sub>, a uma vazão de 30 mL/min. Esses experimentos foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos – SP).

#### **3.4.6 Avaliação Catalítica na Reforma a Vapor e Reforma Autotérmica de Metano.**

Os experimentos de reforma a vapor e reforma autotérmica do metano foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos – SP).

A avaliação dos catalisadores na reforma a vapor foi conduzida em um reator de leito fixo, utilizando-se 0,1 g de amostra. Os experimentos foram conduzidos em diferentes temperaturas, na faixa de 450 a 750 °C e pressão atmosférica, sob fluxo de metano (20 mL/min), e água (7,1 g/h). Antes da reação, os sólidos foram reduzidos *in situ* a 700 °C, sob fluxo de hidrogênio (30 mL/min), por 2 h. Os produtos da reação foram analisados em linha em um cromatógrafo a gás da Varian, modelo CG-3800 equipado com dois detectores de condutividade térmica, duas válvulas de amostragem e colunas de separação Porapaq Q e peneira molecular 13x.

Os experimentos de reforma autotérmica foram conduzidas após a reforma a vapor, usando o mesmo sólido, em diferentes temperaturas, na faixa de 450 a 750 °C e pressão atmosférica, sob fluxo de metano (20 mL/min), ar (47 mL/min) e água (3,9 g/h), utilizando 0,1 g de amostra. Antes da reação, os sólidos foram reduzidos *in situ* a 700 °C, sob fluxo de hidrogênio (30 mL/min), por 30 min. Os produtos da reação foram analisados em linha em cromatógrafo a gás da Varian CG-3800.

Os valores de conversão do metano, de seletividade para monóxido de carbono e dióxido de carbono e de rendimento para os dois experimentos foram calculados através dos valores molares (n) na saída do reator pelas Equações 14 a 17.

$$\text{Conversão do metano (\%molar)} = \frac{(n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2}) * 100}{(n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})} \quad (14)$$

$$\text{Seletividade a monóxido de carbono} = [(n_{\text{CO}})/(n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})] * 100 \quad (15)$$

$$\text{Seletividade a dióxido de carbono} = [(n_{\text{CO}_2})/(n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2})] * 100 \quad (16)$$

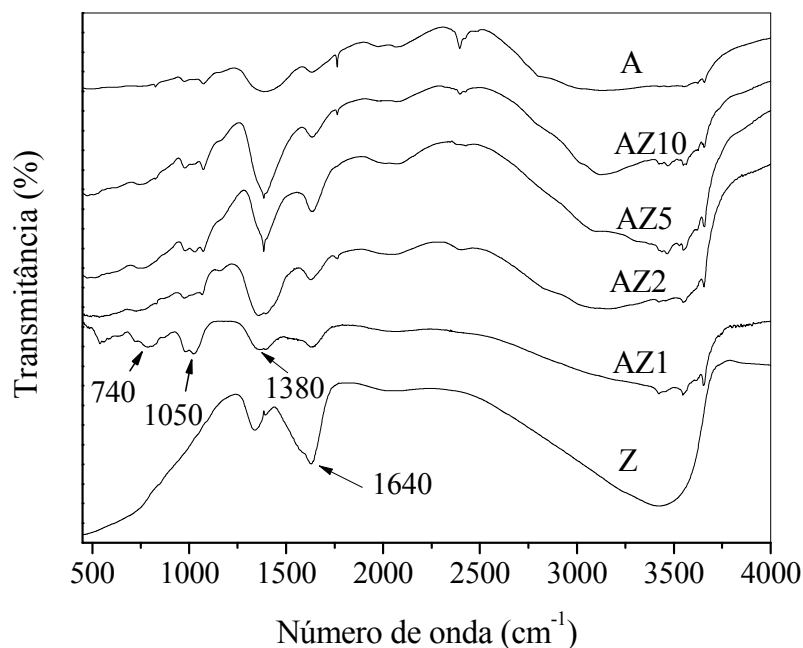
$$\text{Rendimento a hidrogênio} = [(n_{\text{H}_2})/(n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{CH}_4})] * 100 \quad (17)$$

***CAPITULO IV***  
***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

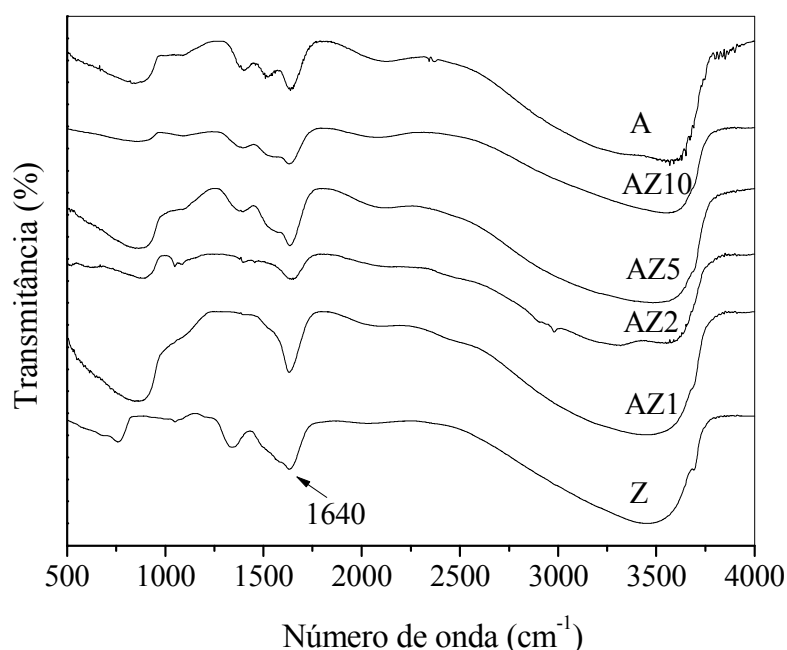
### 4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER

Os resultados de espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) dos precursores dos suportes estão mostrados na Figura 4.1. Observa-se uma banda larga e intensa acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila e da água residual e outra em  $1640\text{ cm}^{-1}$  devida à deformação angular das moléculas de água. Nota-se, também, uma banda em  $1380\text{ cm}^{-1}$ , característica de espécies nitrato e cloreto (PEJOVA, 2000; NYQUIST, 1971), indicando que a lavagem do precipitado foi insuficiente para remover estes grupos dos sólidos. Em todos os espectros das amostras contendo alumínio, há uma banda em  $1050\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída às vibrações de deformação dos grupos hidroxila, características da boemita e uma banda em cerca de  $740\text{ cm}^{-1}$ , característica da vibração de estiramento da ligação Al-O e associada aos átomos de oxigênio coordenados octaédricamente ao redor do alumínio, também típicas da boemita (MISHRA, 2000; HUBERT, 1997).



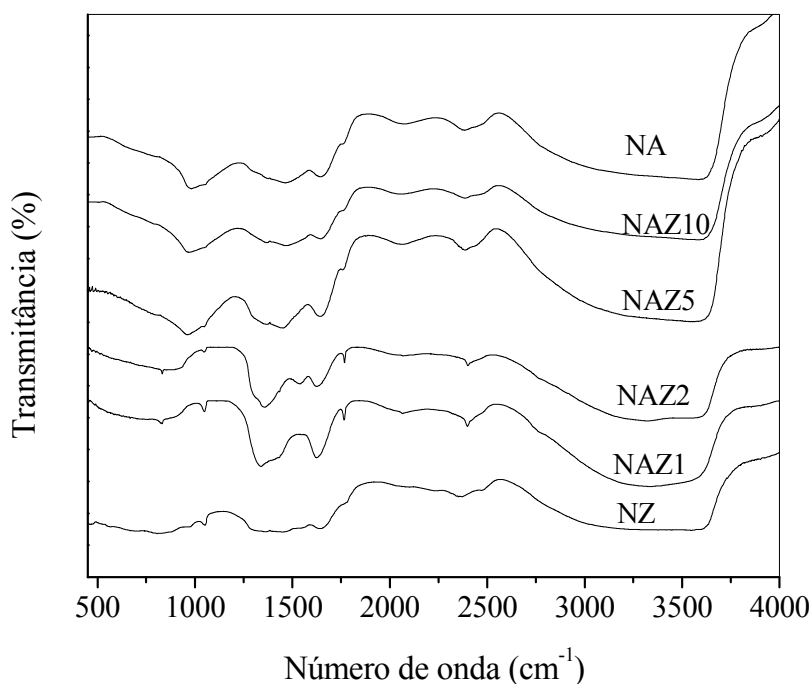
**Figura 4.1.** Espectros de FTIR dos precursores dos suportes. Amostra A: óxido de alumínio. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostras AZ1, AZ2, AZ5 e AZ10: compostos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente.

Os espectros de FTIR dos suportes são apresentados na Figura 4.2. Neste caso, assim como no anterior, os espectros mostram uma banda larga acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , referente às vibrações do grupo hidroxila e outra relacionada à vibração angular de moléculas de água adsorvidas em cerca de  $1650\text{ cm}^{-1}$  (PEJOVA 2000; NYQUIST, 1971). Nos espectros desses materiais calcinados, observa-se que a banda referente às espécies nitrato não aparece nos espectros das Amostras AZ2 e AZ1, indicando que este foi totalmente removido desses materiais; nos outros casos, esta banda aparece menos intensa em relação ao seu precursor indicando que, no processo de calcinação, essas espécies não foram totalmente removidas do sólido.

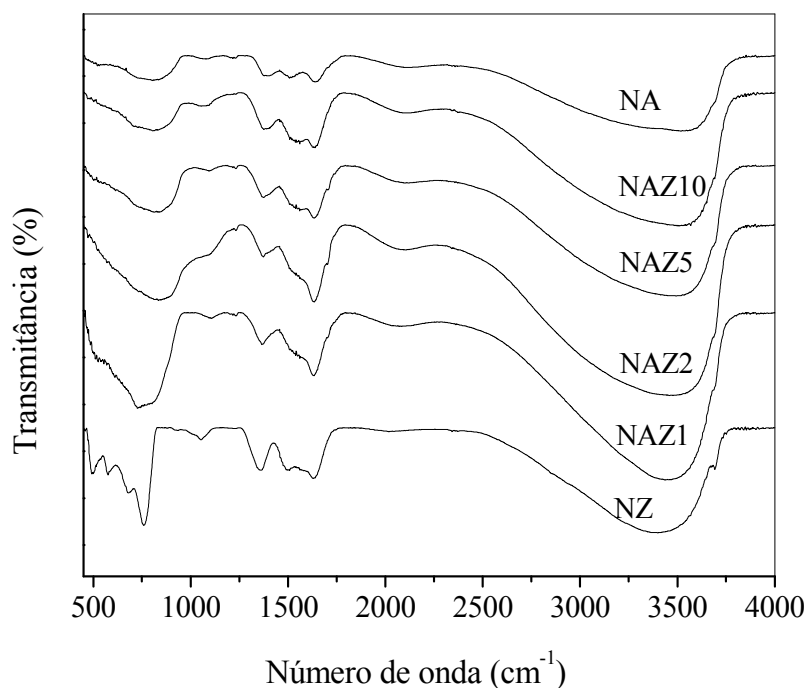


**Figura 4.2.** Espectros de FTIR dos suportes. Amostra A: óxido de alumínio. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostras AZ1, AZ2, AZ5 e AZ10: compostos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são mostrados os espectros dos precursores e dos catalisadores, respectivamente. De modo similar aos suportes observa-se, no caso dos precursores e dos catalisadores, as absorções em  $1640\text{ cm}^{-1}$  e superiores a  $3000\text{ cm}^{-1}$  das vibrações de deformação e estiramento das moléculas de água, respectivamente e uma banda na região de  $1380\text{ cm}^{-1}$  característica das espécies nitrato, que aparece fraca nos espectros dos catalisadores, indicando que uma pequena quantidade desta espécie ainda permanece no sólido. Esta banda era esperada nos precursores dos catalisadores, como resultado da impregnação do suporte com o sal de nitrato de níquel. Observa-se, antes e após a calcinação, uma banda abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , característica da vibração alumínio – oxigênio e ou zircônio – oxigênio (BUENO, 1990).



**Figura 4.3.** Espectros de FTIR dos precursores dos catalisadores contendo níquel. Amostra NA e NZ: níquel impregnado em óxido de alumínio e óxido de zircônio respectivamente. Amostras NAZ1, NAZ2, NAZ5 e NAZ10: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente.



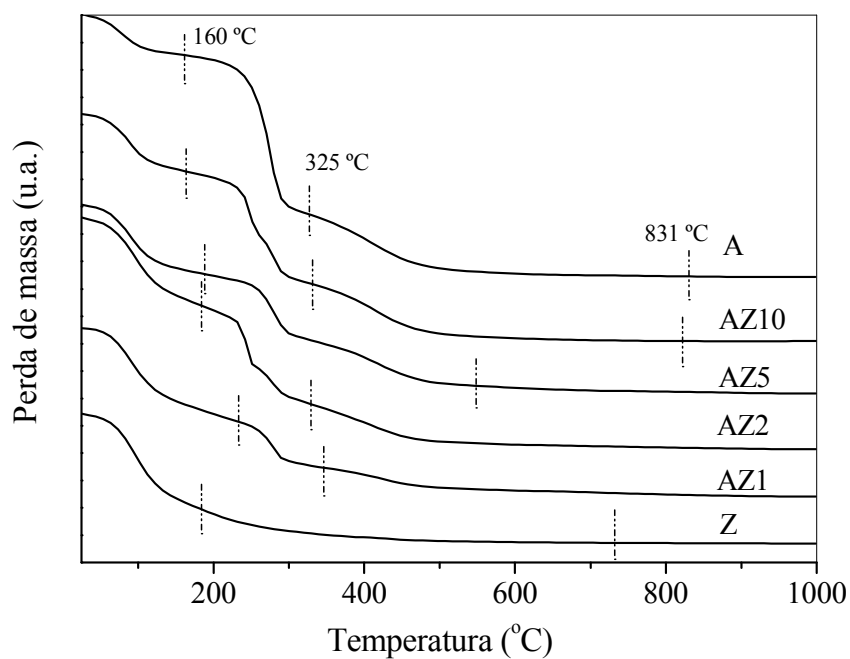
**Figura 4.4.** Espectros de FTIR dos catalisadores contendo níquel. Amostra NA e NZ: níquel impregnado em óxido de alumínio e óxido de zircônio respectivamente. Amostras NAZ1, NAZ2, NAZ5 e NAZ10: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente.



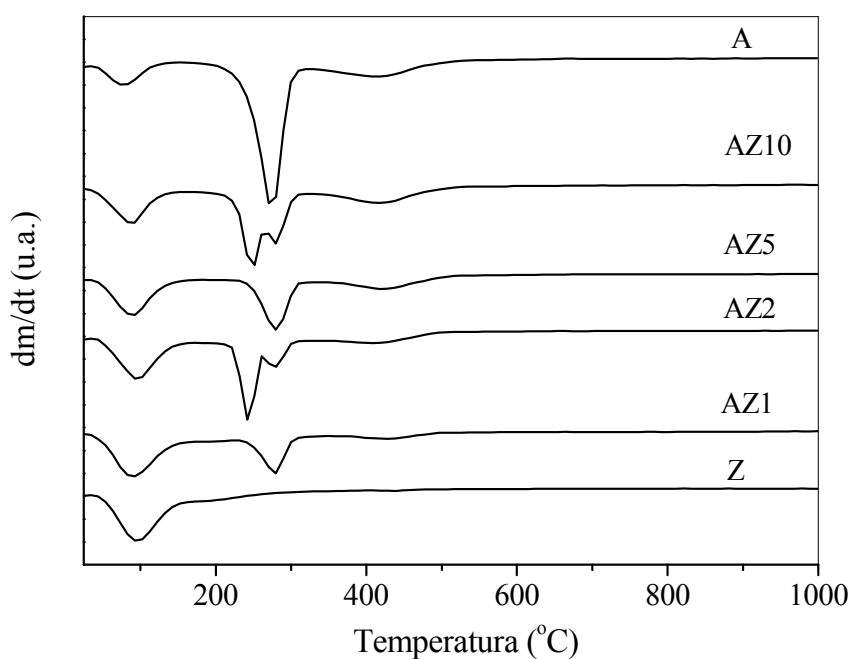
## 4.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMETRIA

As curvas de termogravimetria (TG) e de termogravimetria derivada (DTG) dos precursores dos suportes são mostrados na Figura 4.5 e 4.6. A porcentagem de perda de massa destes materiais, correspondentes às curvas de TG, são apresentados na Tabela 4.1. Nota-se que as amostras apresentaram uma perda de massa total de 23 – 48 %; de forma geral, essa perda diminuiu com o aumento da quantidade de zircônio no material devido a uma menor perda de água. Desta forma, a amostra contendo somente alumínio (Amostra A) foi a que apresentou a maior perda de massa (47,7 %), que ocorreu em três etapas. A primeira (7,2 %) foi observada na faixa de 25-160 °C e pode ser associada à saída de água e de materiais voláteis adsorvidos no sólido (ERSOY, 2004; LIMA, 2008; MARTURANO, 1999; MISHRA, 2000). A segunda etapa (29,0 %) foi observada na faixa de temperatura de 160-325 °C e pode ser relacionada à desidroxilação do hidróxido de alumínio, que é acompanhada de perda de água e remoção de espécies nitrato residuais provenientes do sal precursor (ERSOY, 2004; LIMA, 2008; MISHRA, 2000). A terceira etapa (11,5 %), na faixa de 325-831°C, corresponde à formação de óxido de alumínio (MARTURANO, 1999; PEREGO, 1997). As amostras contendo alumínio e zircônio apresentaram perfis similares àquele do composto de alumínio, porém com perdas de massa menores. Observa-se que, com o aumento da quantidade de zircônio nestes materiais, o segundo e terceiro pico diminuem progressivamente, porém a perda de massa na primeira etapa aumentou. Nota-se, nas amostras com razão molar Al/Zr = 10 e 2 (AZ10 e AZ2), que a perda de massa que ocorreu na segunda etapa está dividida em duas etapas, o que pode ser devido à dificuldade de difusão das espécies durante o processo de saída de água, por desidroxilação do material, ou durante a remoção de espécies nitrato residuais. Por outro lado, no composto contendo somente zircônio (Amostra Z), nota-se uma perda de massa em dois estágios, a primeira na faixa de 25-182 °C relacionada com a saída de material fisissorvido e a segunda, na faixa de 182-733 °C, associada à formação do óxido de zircônio (CARUSO, 2004).

Os termogramas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos suportes são mostrados na Figura 4.7. Os resultados das curvas de DTA dos compostos contendo apenas alumínio, e aqueles contendo alumínio e zircônio, mostraram picos endotérmicos, que podem ser associados à perda de massa em três estágios, observadas nas curvas de TG e DTG. O primeiro pico centrado em aproximadamente 100 °C indica a saída de água e outros



**Figura 4.5.** Curvas de termogravimetria (TG) dos precursores dos suportes. Amostra A: óxido de alumínio. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostras AZ1, AZ2, AZ5 e AZ10: compostos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente.



**Figura 4.6.** Curvas de termogravimetria diferencial (DTG) dos precursores dos suportes. Amostra A: óxido de alumínio. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostras AZ1, AZ2, AZ5 e AZ10: compostos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente. (Vide anexos 5.1 – 5.6)

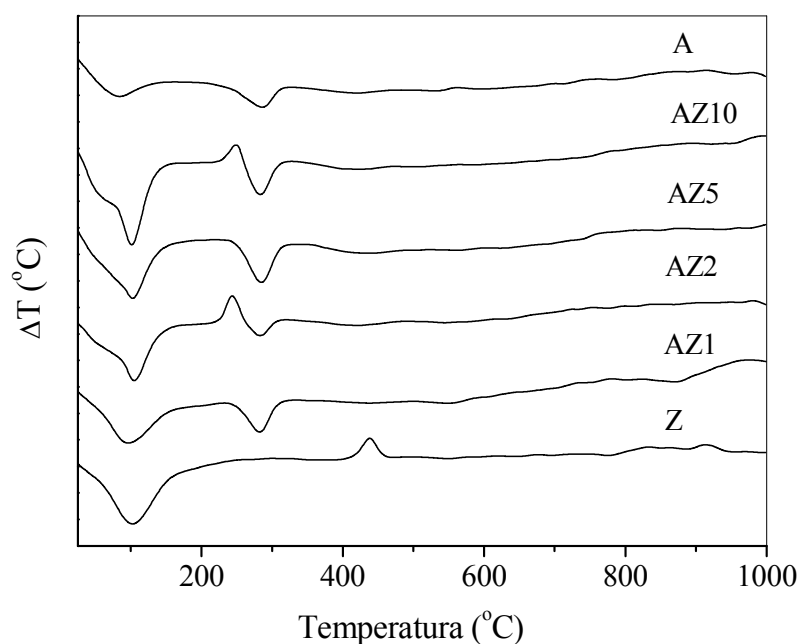
**Tabela 4.1.** Perda de massa (%) e as correspondentes faixas de temperatura dos precursores dos suportes de zircônio e alumínio puros e mistos obtidas pelos termogramas de TG. Amostra A: óxido de alumínio. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostras AZ1, AZ2, AZ5 e AZ10: compostos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente.

Amostra	Primeira Etapa		Segunda Etapa		Terceira Etapa		Perda Total (%)
	Perda (%)	$\Delta T$ (°C)	Perda (%)	$\Delta T$ (°C)	Perda (%)	$\Delta T$ (°C)	
A	7,2	25-160	29,0	160-325	11,5	325-831	47,7
AZ10	10,5	25-165	20,2	165-322	10,8	322-821	41,5
AZ5	12,6	25-191	20,4	191-546	1,3	546-919	34,3
AZ2	15,8	25-182	18,1	182-330	8,2	330-950	42,1
AZ1	17	25-231	8,6	231-349	5,1	349-890	30,7
Z	17,2	25-182	6,3	182-733	-	-	23,5

materiais voláteis (ERSOY, 2004; LIMA, 2008; MISHRA, 2000). O segundo pico na faixa de 160 - 325 °C e está relacionado à desidroxilação do hidróxido de alumínio com a formação da boemita a partir da bayerita e à saída de grupos nitrato proveniente do precursor de alumínio (ERSOY, 2004; MISHRA, 2000). O terceiro pico é muito largo, iniciando-se em 325 °C e se estendendo até temperaturas de 850 – 900 °C; podendo ser atribuído à formação de diferentes tipos de aluminas de transição, tais como a  $\gamma$ -alumina, que se forma a 450 °C e à fase  $\delta$ -alumina, que é produzida em temperaturas próximas a 900 °C (PEREGO, 1997). Nos termogramas das amostras contendo alumínio e zircônio nas razões molares Al/Zr =10 e 2 (AZ10 e AZ2), nota-se um pico exotérmico, centrado em 248 °C, possivelmente relacionado à formação de óxidos mistos. A curva do composto contendo apenas zircônio apresentou um pico centrado em 100 °C, atribuído à saída de água e de materiais voláteis e um pico exotérmico centrado em 440 °C devido à formação do óxido de zircônio (CARUSO, 2004).

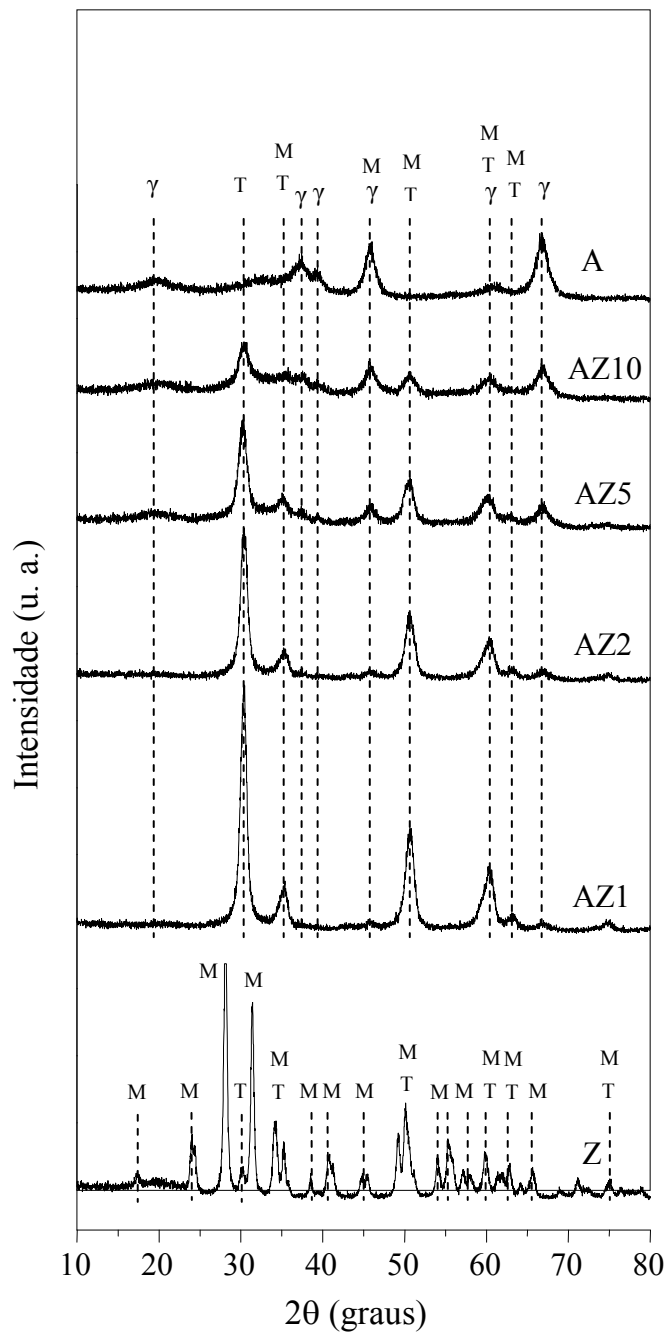
### 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas de raios X (DRX) dos suportes dos catalisadores são apresentados na Figura 4.8. Nas Tabelas 4.2 e 4.3 são mostradas as distâncias interplanares dos suportes, calculadas a partir dos difratogramas assim como os valores das distâncias interplanares das



**Figura 4.7.** Curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos precursores dos suportes. Amostra A: óxido de alumínio. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostras AZ1, AZ2, AZ5 e AZ10: compostos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente. (Vide anexos 5.7 – 5.12).

Fichas JCPDS N° 17-0923 (fase tetragonal do óxido de zircônio), JCPDS N° 37-1484 (fase monoclinica do óxido de zircônio) e JCPDS N° 10-0425 (fase gama da alumina). Observa-se, na curva do óxido de zircônio puro (Amostra Z) picos correspondentes à fase monoclinica e tetragonal em concordância com outros trabalhos (VIRGENS, 1998; COSTA, 2004; BERROCAL, 2005), sendo que aqueles de maior intensidade correspondem à fase monoclinica sugerindo que ela é a fase predominante. Por outro lado, o difratograma da amostra de alumina (Amostra A) apresentou picos correspondentes à fase  $\gamma$ -alumina. Com a adição de alumínio ao óxido de zircônio, houve uma estabilização da fase tetragonal relacionada com a formação de partículas menores, em todos os casos. Além disso, observa-se uma diminuição da intensidade do pico da  $\gamma$ -alumina, com o aumento de zircônio nos sólidos, até que ele desaparece nas curvas das amostras com maior quantidade de zircônio (Amostras AZ2 e AZ1).



**Figura 4.8.** Difratoogramas de raios X de dos suportes. Amostra A: óxido de alumínio. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostras AZ1, AZ2, AZ5 e AZ10: compostos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente.  $\gamma$  = gama – alumina; M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T= fase tetragonal do óxido de zircônio. Os difratoogramas não estão na mesma escala de intensidade. (Vide anexos 5.13 – 5.18).

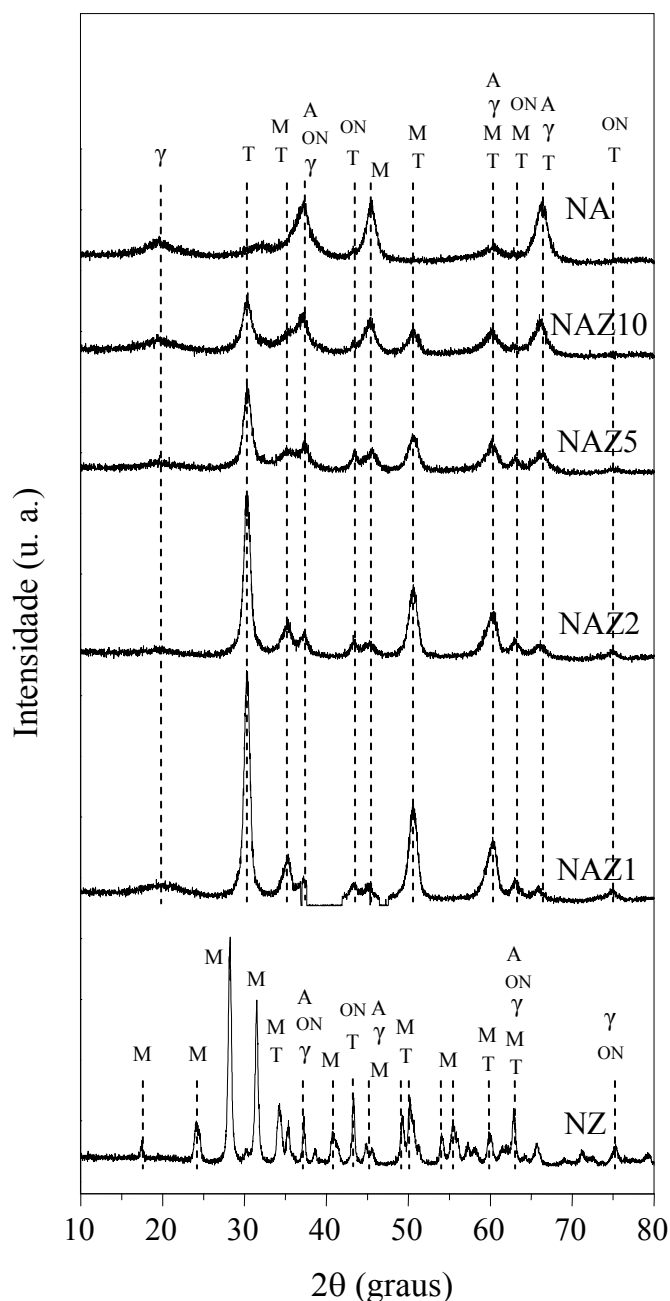
**Tabela 4.2.** Distâncias interplanares (d) dos suportes puros de óxido de alumínio e óxido de zircônio (Amostras A e Z) e as correspondentes intensidades relativas dos picos de difração.  $\gamma$  = gama – alumina; M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T= fase tetragonal do óxido de zircônio.

Ficha 37-1484 2000 JCPDS (ZrO <sub>2</sub> Monoclínico)	Ficha 17-0923 2000 JCPDS (ZrO <sub>2</sub> Tetragonal)	Ficha 10-0425 2000 JCPDS ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Distancia Interplanar, d (Å) $\pm$ 0,05% e intensidade relativa do pico em % (I)				
			Z d (Å)	Z I (%)	A d (Å)	A I (%)	Fase
-	-	4,53	-	-	4,55	15	$\gamma$
3,70	-	-	3,70	18	-	-	M
3,16	-	-	3,17	100	-	-	M
-	2,96	-	2,96	8	-	-	T
2,84	-	-	2,84	73	-	-	M
2,61	2,60	-	2,62	27	-	-	M+T
2,54; 2,50	2,54	-	2,54	19	-	-	M+T
-	-	2,39	-	-	2,41	49	$\gamma$
-	-	2,28	-	-	2,29	30	$\gamma$
2,33	-	-	2,33	7	-	-	M
2,21	-	-	2,21	15	-	-	M
2,02; 1,99	-	-	2,02	7	-	-	M
-	-	1,97	-	-	1,98	80	$\gamma$
1,84; 1,81; 1,80	1,83; 1,81	-	1,82	34	-	-	M+T
1,69; 1,66	-	-	1,70	13	-	-	M
1,69; 1,66	-	-	1,66	19	-	-	M
1,55; 1,54	1,58; 1,55	-	1,54	15	-	-	M+T
-	-	1,52	-	-	1,53	15	$\gamma$
1,48; 1,51	1,49	-	1,48	10	-	-	M+T
1,42	-	-	1,42	10	-	-	M
-	-	1,39	-	-	1,40	100	$\gamma$
-	1,28	-	1,26	6	-	-	M+T

**Tabela 4.3.** Distâncias interplanares (d) dos compostos de óxidos de alumínio e de zircônio com razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 (Amostras AZ1, AZ2, AZ5 e AZ10) e as correspondentes intensidades relativas dos picos de difração.  $\gamma$  = gama – alumina; M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T= fase tetragonal do óxido de zircônio.

Ficha 37-1484 2000 JPDS (ZrO <sub>2</sub> Monoclinico)	Ficha 10-0425 2000 JPDS (ZrO <sub>2</sub> Tetragonal)	Ficha 10-0425 2000 JPDS ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Distancia Interplanar, d (Å) $\pm$ 0,05% e intensidade relativa do pico em % (I)								Fase
			AZ10 d (Å)	AZ10 I (%)	AZ5 d (Å)	AZ5 I (%)	AZ2 d (Å)	AZ2 I (%)	AZ1 d (Å)	AZ1 I (%)	
-	2,96	-	2,94	100	2,95	100	2,94	100	2,94	100	T
2,62	-	-	2,67	24	-	-	-	-	-	-	M
2,60; 2,54	2,54	-	2,56	31	2,56	20	2,54	14	2,55	16	M+T
-	-	2,39	2,41	29	2,42	8	-	-	-	-	$\gamma$
-	-	2,28	2,30	15	-	-	-	-	-	-	$\gamma$
2,02; 1,99	-	1,97	1,98	51	1,98	15	-	-	-	-	M+ $\gamma$
1,85; 1,82; 1,80	1,83; 1,81	-	1,80	39	1,81	43	1,80	42	1,80	41	M+T
1,55; 1,54	1,58; 1,55	1,52	1,53	34	1,54	28	1,54	24	1,54	25	M+T+ $\gamma$
-	-	1,39	1,40	62	1,40	20	-	-	-	-	$\gamma$

Os difratogramas dos catalisadores contendo níquel são mostrados na Figura 4.9. Nas Tabelas 4.4 e 4.5 são mostradas as distancias interplanares, calculadas a partir dos difratogramas, assim como os valores das distancias interplanares das fichas JCPDS N° 17-0923 (fase tetragonal do óxido de zircônio), JCPDS N° 37-1484 (fase monoclinica do óxido



**Figura 4.9.** Difratogramas de raios X dos catalisadores contendo níquel. Amostra NA e NZ: níquel impregnado em óxido de alumínio e óxido de zircônio respectivamente. Amostras NAZ1, NAZ2, NAZ5 e NAZ10: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente.  $\gamma$  = gama – alumina; M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T= fase tetragonal do óxido de zircônio; A=aluminato de níquel; ON= óxido de níquel. Os difratogramas não estão na mesma escala de intensidade.



**Tabela 4.4.** Distâncias interplanares (d) dos catalisadores de níquel impregnado em óxido de alumínio e óxido de zircônio (Amostra NA e NZ) e as correspondentes intensidades relativas dos picos de difração.  $\gamma$  = gama – alumina; M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T= fase tetragonal do óxido de zircônio; A=aluminato de níquel; ON= óxido de níquel.

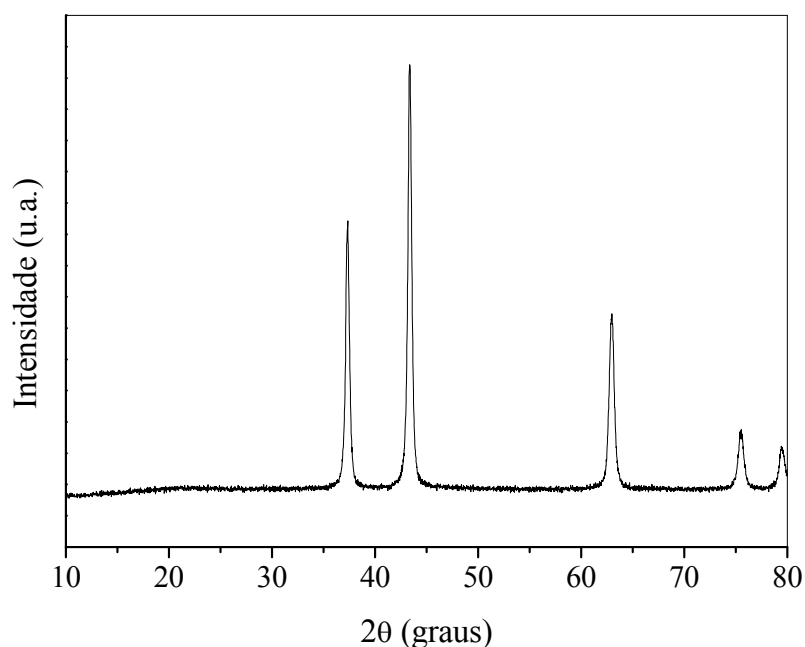
Ficha 37-1484 2000 JCPDS (ZrO <sub>2</sub> Monoclínico)	Ficha 17-0923 2000 JCPDS (ZrO <sub>2</sub> Tetragonal)	Ficha 10-0425 2000 JCPDS ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Ficha 47-1049 2000 JCPDS (NiO)	Ficha 10-0339 2000 JCPDS (NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Distancia Interplanar, d (Å) $\pm$ 0,05% e intensidade relativa do pico em % (I)				
					NZ d (Å)	NZ I (%)	NA d (Å)	NA I (%)	Fase
-	-	4,56	-	-	-	-	4,53	22	$\gamma$
3,70	-	-	-	-	3,69	16	-	-	M
3,16	-	-	-	-	3,17	100	-	-	M
2,84	-	-	-	-	2,84	73	-	-	M
-	-	2,80	-	2,85	-	-	2,78	16	$\gamma$ , A
2,62; 2,61	2,60	-	-	-	2,62	26	-	-	M, T
2,54	2,54	-	-	-	2,54	17	-	-	M, T
-	-	2,39	2,41	2,43	2,42	19	2,43	89	$\gamma$ , A, ON
2,21	-	-	-	-	2,21	15	-	-	M
-	2,12	-	2,09	-	2,09	31	-	-	T, ON
2,02; 1,99	-	1,97	-	2,01	2,02	9	2,00	95	$\gamma$ , M, A
1,85; 1,81; 1,80	1,83; 1,81	-	-	-	1,85; 1,81	32	-	-	M, T
1,69	-	-	-	-	1,70; 1,66	17	-	-	M
1,55; 1,54	1,58; 1,55	-	-	-	1,54	13	1,54	22	M, T
1,48	1,49	1,52	1,48	1,55	1,48	24	1,48	9	M, T, $\gamma$ , A, ON
-	-	1,39	-	1,42	1,42	9	1,41	100	$\gamma$ , A
-	1,28	-	1,26	-	1,26	8	-	-	T, ON

**Tabela 4.5.** Distâncias interplanares (d) dos catalisadores de níquel impregnado nos óxidos mistos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 (NAZ1, NAZ2, NAZ5 e NAZ10) e as correspondentes intensidades relativas dos picos de difração.  $\gamma$  = gama – alumina; M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T= fase tetragonal do óxido de zircônio; A = aluminato de níquel; ON= óxido de níquel.

Ficha 37-1484 2000 JPDS (ZrO <sub>2</sub> Monoclinico)	Ficha 17-0923 2000 JPDS (ZrO <sub>2</sub> Tetragonal)	Ficha 10-0425 2000 JCPDS ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Ficha 47-1049 2000 JCPDS (NiO)	Ficha 10-0339 2000 JCPDS (NiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Distancia Interplanar, d (Å) $\pm$ 0,05% e intensidade relativa do pico em % (I)								Fase
					NAZ10 d (Å)	NAZ10 I (%)	NAZ5 d (Å)	NAZ5 I (%)	NAZ2 d (Å)	NAZ2 I (%)	NAZ1 d (Å)	NAZ1 I (%)	
-	-	4,56	-	-	4,54	21	4,53	8	-	-	-	-	$\gamma$
-	2,96	-	-	-	2,94	100	2,94	100	2,94	100	2,94	100	T
2,54	2,54	-	-	-	-	-	2,55	21	2,55	17	2,55	18	T, M
-	-	2,39	2,41	2,43	2,44	70	2,42	32	2,42	12	2,40	13	$\gamma$ , ON A
-	2,12	-	2,09	-	2,10	13	2,08	20	2,08	10	2,09	9	T, ON
2,02	-	1,97	-	2,01	2,00	64	2,00	23	2,00	7	2,01	9	M, $\gamma$ , A
1,84; 1,82; 1,80	1,83; 1,81	-	-	-	1,80	41	1,80	44	1,80	42	1,80	43	M, T
1,54	1,58; 1,55	1,52	-	1,55	1,54	40	1,54	31	1,54	26	1,54	25	M, T, $\gamma$ , A
1,48	1,49	-	1,48		1,48	11	1,47	12	1,47	7	1,47	7	M, T, ON
-	1,38	1,39	-	1,42	1,41	64	1,41	22	1,41	6	-	-	T, $\gamma$ , A

de zircônio), JCPDS N° 10-0425 (fase gama da alumina), JCPDS N° 47-1049 (óxido de níquel) e JCPDS N° 10-0339 (aluminato de níquel). Foram observados, na curva do catalisador contendo níquel e zircônio, picos correspondentes às fases tetragonal e monoclínica do óxido de zircônio, assim como picos correspondentes ao óxido de níquel. De modo similar, os picos apresentados pela amostra NA podem ser atribuídos à fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxido de níquel e aluminato de níquel. No caso dos catalisadores contendo alumínio e zircônio, foram detectados as fases  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e tetragonal da zircônia, assim como a presença das fases de óxido de níquel.

Na Figura 4.10 e na Tabela 4.6 são apresentados o difratograma do óxido de níquel e os valores de distancias interplanares calculadas a partir do difratograma, assim como os valores de distancias interplanares das Fichas JCPDS N° 47-1049 e 44-1159, correspondentes às fases cúbica e romboédrica do óxido de níquel. Nota-se, através das fichas cristalográficas que os valores de distancia interplanar dessas fases são muito próximos entre si, impedindo a distinção entre elas.



**Figura 4.10.** Difratogramas de raios X do óxido de níquel.

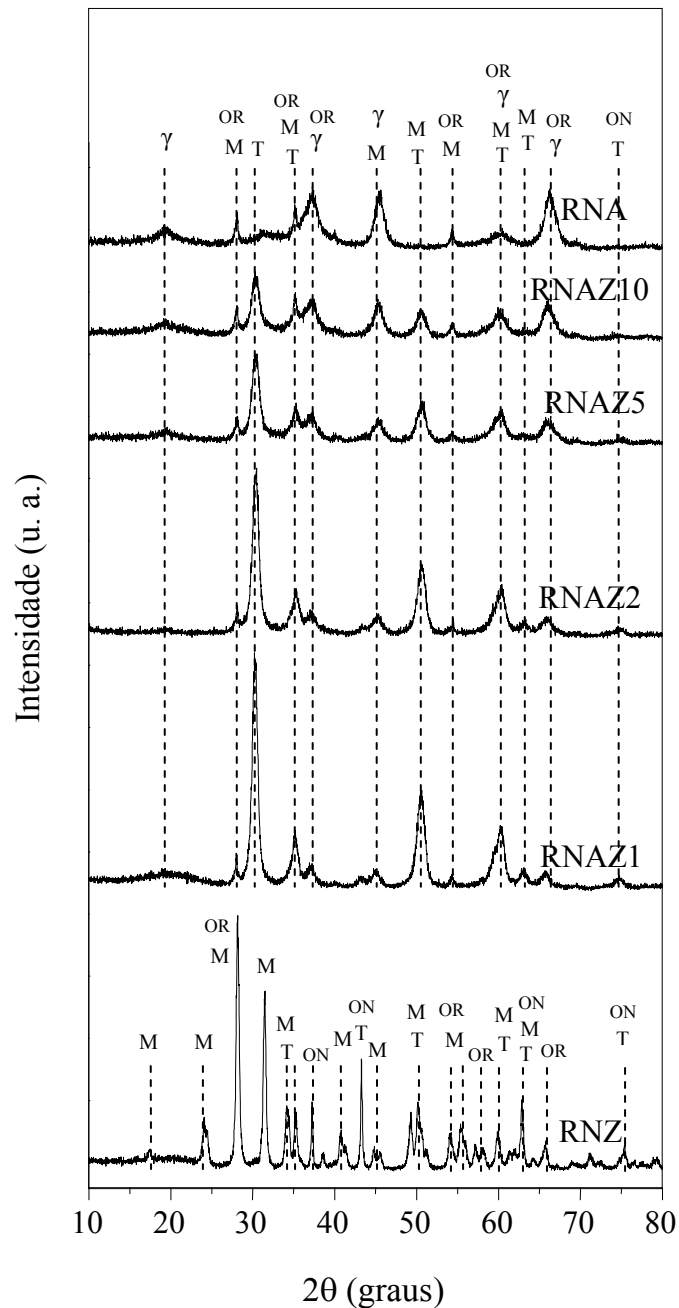
**Tabela 4.6.** Distâncias interplanares (d) do óxido de níquel. C = fase cúbica; R = fase romboédrica.

Ficha 47-1049 2000 JCPDS (NiO Cúbico)	Ficha 44-1159 2000 JCPDS (NiO Romboédrico)	Distancia Interplanar d (Å) ± 0,05% e intensidade relativa do pico em % (I)		
		NiO d (Å)	NiO I (%)	Fase
2,41	2,41	2,41	63	C,R
2,09	2,09	2,08	100	C,R
1,48	1,48	1,48	35	C,R
1,26	1,26	1,26	14	C,R
1,21	1,21	1,20	10	C,R

Os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo níquel e rutênio são apresentados na Figura 4.11 e nas Tabelas 4.7 e 4.8 são mostradas as distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas, assim como os valores de distancias interplanares das Fichas JCPDS N° 43-1027, correspondentes ao óxido de rutênio IV. Além das fases encontradas anteriormente nos suportes e catalisadores, também foram observados picos correspondentes ao óxido de rutênio que, em sua maioria, coincidem com aqueles do óxido de zircônio e alumina.

#### 4.4 MEDIDA DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

Os valores das áreas superficiais específicas dos suportes e dos catalisadores de níquel e de níquel e rutênio são mostrados na Tabela 4.9. Como esperado, a amostra de alumina (Amostra A) apresentou uma área superficial específica mais elevada que a zircônia (Amostra Z). Nota-se que a adição de alumínio ao óxido de zircônio gerou um aumento na área superficial específica, o que pode ser atribuído à ação textural do óxido de alumínio atuando como espaçador e dificultando o contacto entre as partículas, evitando a sinterização. Este aumento também pode ser associado à presença de íons estranhos na estrutura do óxido de zirconio, causando tensões na rede cristalina e deslocando o equilíbrio para a formação de partículas menores pela diminuição da razão tensão/superfície (ARAUJO, 2002; NATESAKHAWAT, 2005; TOPSØE, 1973). A posterior adição de alumínio ao óxido de zircônio aumenta ainda mais este efeito.



**Figura 4.11.** Difratogramas de raios X dos catalisadores contendo níquel e rutênio. Amostra RNA e RNZ: níquel e rutênio impregnados em óxido de alumínio e óxido de zircônio, respectivamente. Amostras RNAZ1, RNAZ2, RNAZ5 e RNAZ10: níquel e rutênio impregnado em compostos de zircônio e alumínio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente.  $\gamma$  = gama – alumina; M = fase monoclínica do óxido de zircônio; T= fase tetragonal do óxido de zircônio; A = aluminato de níquel; ON= óxido de níquel; OR = óxido de rutênio. Os difratogramas não estão na mesma escala de intensidade.

**Tabela 4.7.** Distancias interplanares (d) dos catalisadores de níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio (RNA) e óxido de zircônio (RNZ) e as correspondentes intensidades relativas dos picos de difração.  $\gamma$  = gama – alumina; M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T= fase tetragonal do óxido de zircônio; A = aluminato de níquel; ON= óxido de níquel; OR = óxido de rutênio.

Ficha 37-1484 2000 JCPDS (ZrO <sub>2</sub> Monoclínico)	Ficha 17-0923 2000 JCPDS (ZrO <sub>2</sub> Tetragonal)	Ficha 10-0425 2000 JCPDS ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Ficha 47-1049 2000 JCPDS (NiO)	Ficha 43-1027 2000 JCPDS (RuO <sub>2</sub> Tetragonal)	Distancia Interplanar, d (Å) $\pm$ 0,05% e intensidade relativa do pico em % (I)				
					RNZ d (Å)	RNZ I (%)	RNA d (Å)	RNA I (%)	Fase
-	-	4,56	-	-	-	-	4,58	24	$\gamma$
3,70	-	-	-	-	3,68	16	-	-	M
3,16	-	-	-	3,18	3,16	100	3,18	31	M, OR
2,84	-	2,80	-	-	2,84	67	2,82	19	M, $\gamma$
2,62; 2,61	2,60	-	-	-	2,61	24	-	-	M, T
2,54	2,54	-	-	2,55	2,54	21	2,54	47	M, T, OR
-	-	2,39	2,41	-	2,41	23	2,42	92	$\gamma$ , ON
-	-	2,28	-	-	-	-	2,24	10	$\gamma$
2,21	-	-	-	-	2,21	14	-	-	M
-	2,12	-	2,09	-	2,09	38	-	-	T, ON
2,02; 1,99	-	1,97	-	-	2,02; 200	8	2,00	97	M, $\gamma$
1,85; 1,81; 1,80	1,83; 1,81	-	-	-	1,85; 1,82	26	-	-	M, T
1,69	-	-	-	1,69	1,69; 1,66;	16	1,69	18	M, OR
-	-	-	-	1,59	1,61; 1,59;	8	1,59	8	OR
1,55; 1,54	1,58; 1,55	1,52	-	-	1,54	13	1,54	21	M, T, $\gamma$
1,48	1,49	-	1,48	-	1,48;	27	-	-	M, T, ON
-	-	-	-	1,42	1,42	9	-	-	OR
-	-	1,39	-	-	-	-	1,41; 1,36	100	$\gamma$
-	1,28	-	1,27	-	1,26	8	-	-	T, ON

**Tabela 4.8.** Distancias interplanares (d) dos catalisadores de níquel e rutênio impregnado nos óxidos mistos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 (Amostras RNAZ1, RNAZ2, RNAZ5 e RNAZ10) e as correspondentes intensidades relativas dos picos de difração.  $\gamma$  = gama – alumina; M = fase monoclinica do óxido de zircônio; T= fase tetragonal do óxido de zircônio; A = aluminato de níquel; ON= óxido de níquel.

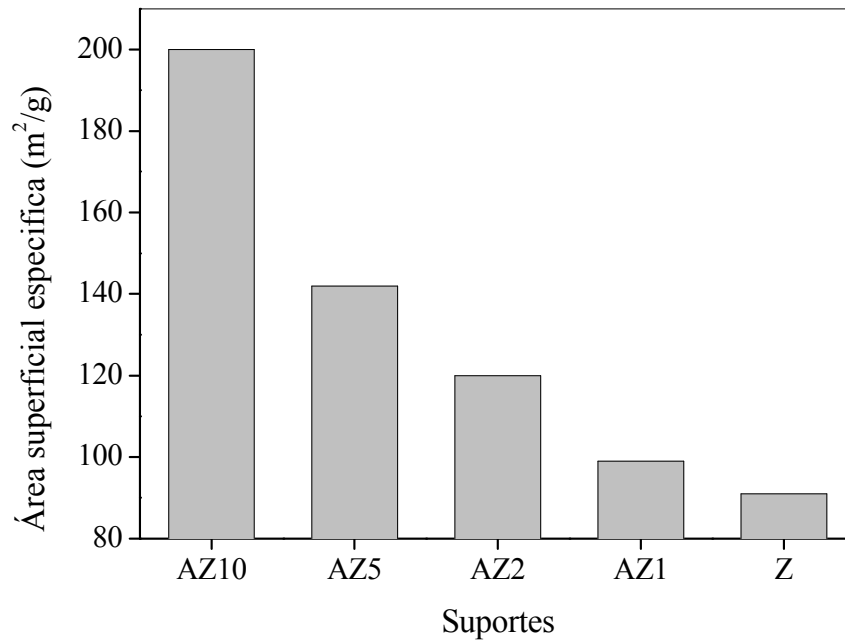
Ficha 37-1484 2000 JPDS (ZrO <sub>2</sub> Monoclínico)	Ficha 17-0923 2000 JPDS (ZrO <sub>2</sub> Tetragonal)	Ficha 10-0425 2000 JCPDS ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Ficha 47-1049 2000 JCPDS (NiO)	Ficha 43-1027 2000 JCPDS (RuO <sub>2</sub> Tetragonal)	Distancia Interplanar, d (Å) $\pm$ 0,05% e intensidade relativa do pico em % (I)								
					RNAZ10 d (Å)	RNAZ10 I (%)	RNAZ5 d (Å)	RNAZ5 I (%)	RNAZ2 d (Å)	RNAZ2 I (%)	RNAZ1 d (Å)	RNAZ1 I (%)	Fase
-	-	4,56	-	-	4,61	16	4,58	7	-	-	-	-	$\gamma$
3,16	-	-	-	3,18	3,18	36	3,17	20	3,17	11	3,18	8	M, OR
-	2,96	-	-	-	2,94	100	2,94	100	2,94	100	2,84	100	T
2,54	2,54	-	-	2,55	2,54	54	2,54	32	2,54	23	2,55	21	M, T, OR
-	-	2,39	2,41	-	2,43	57	2,43	26	2,42	10	2,42	7	$\gamma$ , ON
2,02	-	1,97	-	-	2,00	59	2,00	24	2,00	10	2,01	6	M, $\gamma$
1,84; 1,82; 1,80	1,83; 1,81	-	-	-	1,80	41	1,80	44	1,80	42	1,80	41	M, T
1,69	-	-	-	1,69	1,69	19	1,69	9	-	-	-	-	M, OR
1,54	1,58; 1,55	1,52	-	1,59	1,59; 1,54	38	1,54	30	1,54	26	1,54	25	M, T, $\gamma$ , OR
-	-	1,39	-	1,42	1,41	56	1,41	21	1,41	8	-	-	$\gamma$ , OR

A adição de níquel gerou uma diminuição de área superficial específica em relação aos valores obtidos nos suportes, cujo efeito foi mais acentuado com o aumento do teor de zircônio nos sólidos; isto é ilustrado na Figura 4.13. Este mesmo efeito foi observado com a adição de rutênio (Figura 4.14). Na Tabela 4.10 é apresentada a percentagem de perda dos catalisadores, após a impregnação com níquel e com rutênio, em relação aos valores dos suportes. Nota-se que, no material impregnado somente com o níquel, a porcentagem de perda foi mais elevada nos materiais com quantidades mais elevadas de zircônio (Amostras NAZ1 e NZ) que apresentaram valores de 40 e 74 % de perda de área respectivamente. Este mesmo comportamento foi observado com os catalisadores contendo também rutênio, que apresentaram perdas de área superficial específica de aproximadamente 44 % nas amostras com teores mais altos de alumínio (Amostras RNA, RNAZ10, RNAZ5 e RNAZ2) e de 60 e 86 % nas Amostras RNAZ1 e RNZ, respectivamente. A diminuição de área superficial específica nos catalisadores, após a impregnação dos metais e calcinação, pode ter sido provocada pela sinterização do suporte ou pela obstrução dos poros do suporte, devido às partículas de óxido de níquel e de rutênio formadas ou por uma combinação de ambos os efeitos.

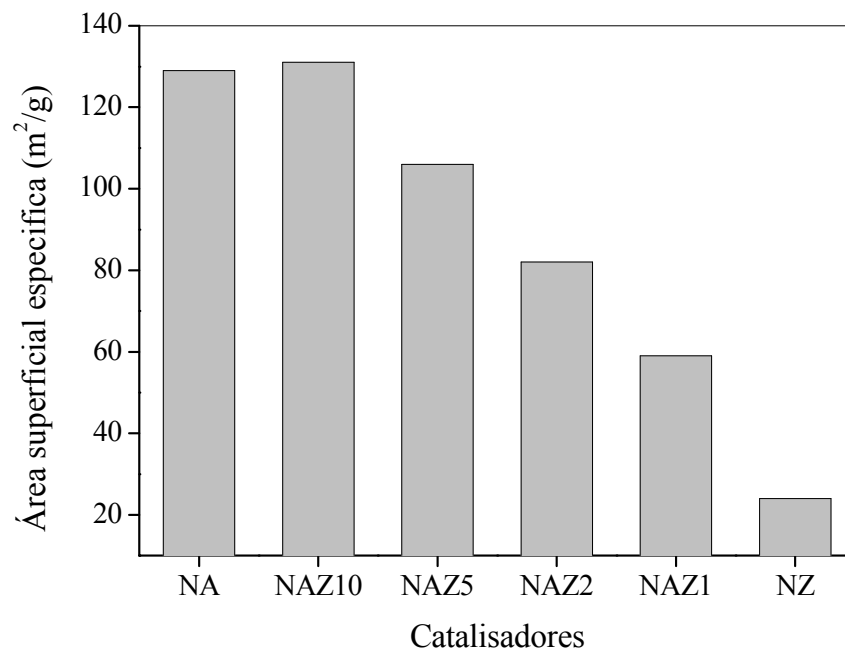
**Tabela 4.9.** Áreas superficiais específicas dos suportes e catalisadores. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostra A: óxido de alumínio. Amostras AZ1, AZ2, AZ5 e AZ10: compostos de zircônio e alumínio nas razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente. A letra N indica a presença de níquel e R a presença de rutênio.

Área Superficial Específica (Sg)					
Amostras	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Amostras	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Amostras	Sg (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
A	178	NA	129	RNA	102
AZ10	200	NAZ10	131	RNAZ10	105
AZ5	142	NAZ5	106	RNAZ5	79
AZ2	120	NAZ2	82	RNAZ2	68
AZ1	99	NAZ1	59	RNAZ1	40
Z	91	NZ	24	RNZ	13

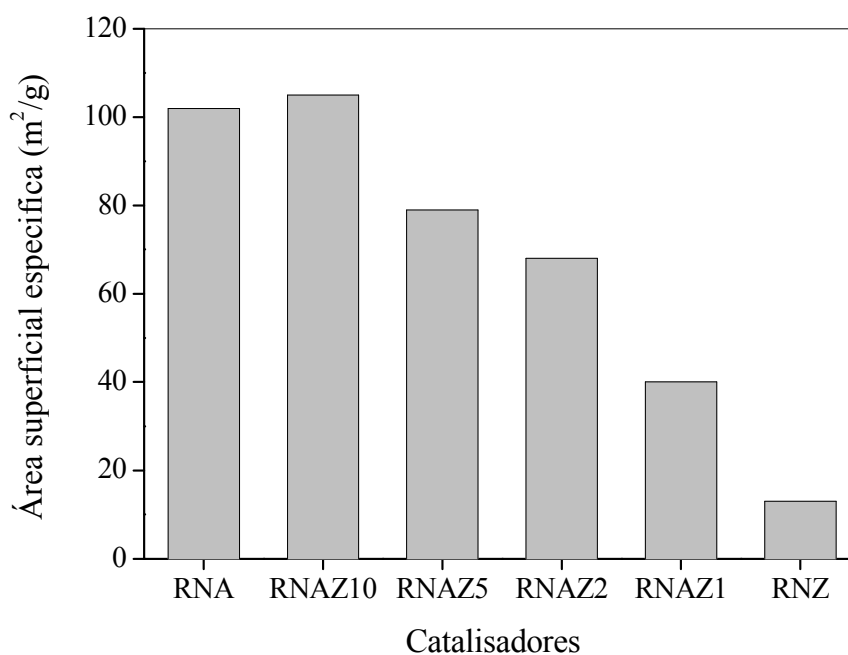




**Figura 4.12.** Gráfico da área superficial específica dos suportes obtidos em função da sua composição.



**Figura 4.13.** Gráfico da área superficial específica obtidos dos catalisadores de níquel em função da composição do suporte. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostras NAZ1, NAZ2, NAZ5 e NAZ10: níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10, respectivamente.



**Figura 4.14.** Gráfico da área superficial específica obtida dos catalisadores de níquel e rutênio em função da composição do suporte. Amostra RNA: rutênio e níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostra RNZ: rutênio e níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostras RNAZ1, RNAZ2, RNAZ5 e RNAZ10: rutênio e níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10, respectivamente.

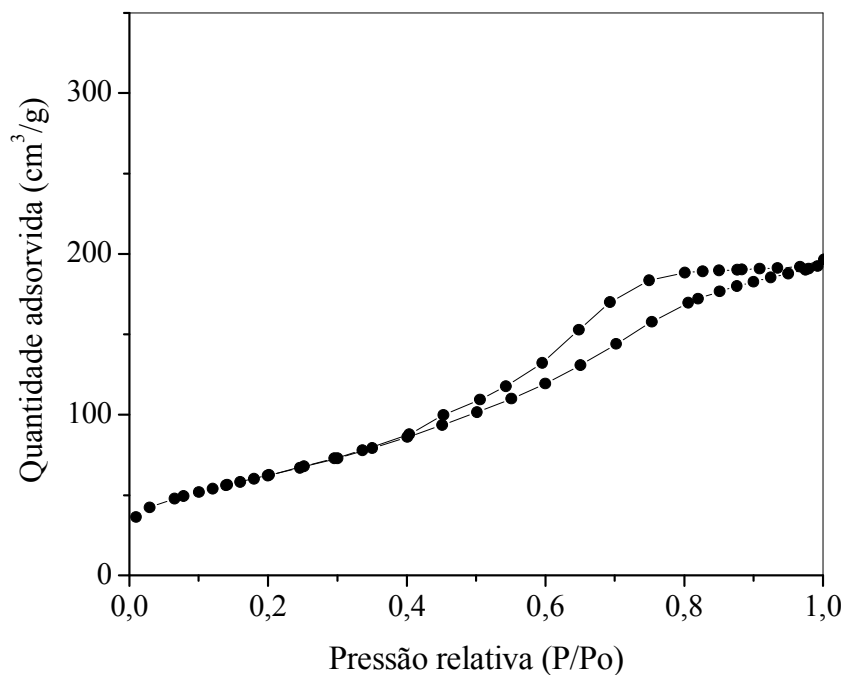
**Tabela 4.10.** Perda de área superficial específica dos catalisadores em relação a os suportes. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostras NAZ10, NAZ5, NAZ2 e NAZ1: níquel impregnado em compostos de zircônio e alumínio nas razões molares Al/Zr= 10, 5, 2 e 1, respectivamente.

Amostra	Perda de área superficial específica (%)	Amostra	Perda de área superficial específica (%)
NA	28	RNA	43
NAZ10	35	RNAZ10	47
NAZ5	25	RNAZ5	44
NAZ2	28	RNAZ2	43
NAZ1	40	RNAZ1	60
NZ	74	RNZ	86

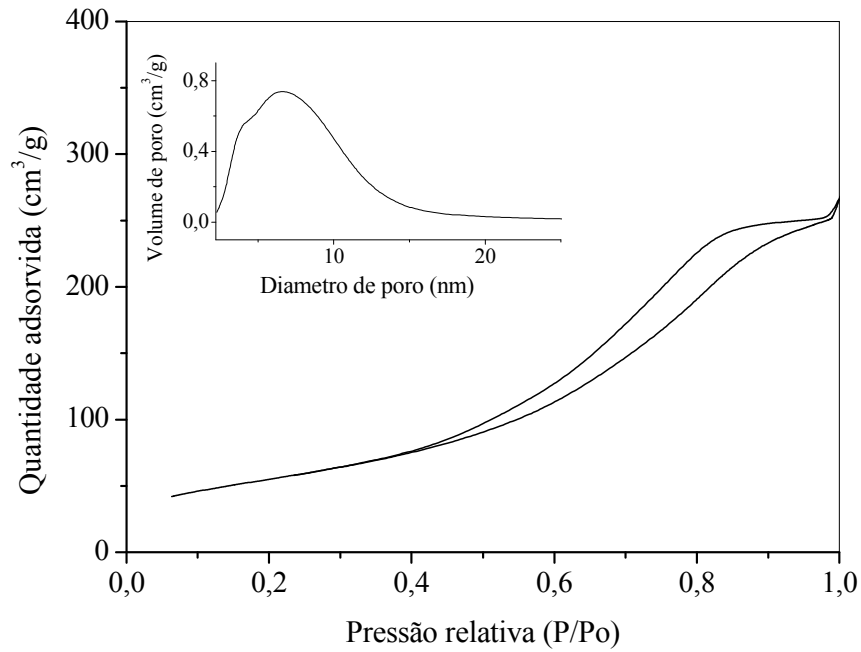
#### 4.5 MEDIDA DE POROSIDADE

Através das medidas de adsorção de nitrogênio, foram obtidas isotermas com diferentes perfis dos suportes como mostrado nas Figuras 4.15 a 4.20. O óxido de alumínio (Amostra A) apresentou uma isoterma de Tipo II com uma malha de histerese, característica de géis inorgânicos de poros interconectados. Nota-se que a adição de zircônio ( $Al/Zr = 1, 2, 5$  e  $10$ ) não produz mudanças na curva de alumina (WEBB, 1997). Na curva da amostra de óxido de zircônio, nota-se o perfil da isoterma Tipo III com uma malha de histerese característica de agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando fendas (WEBB, 1997).

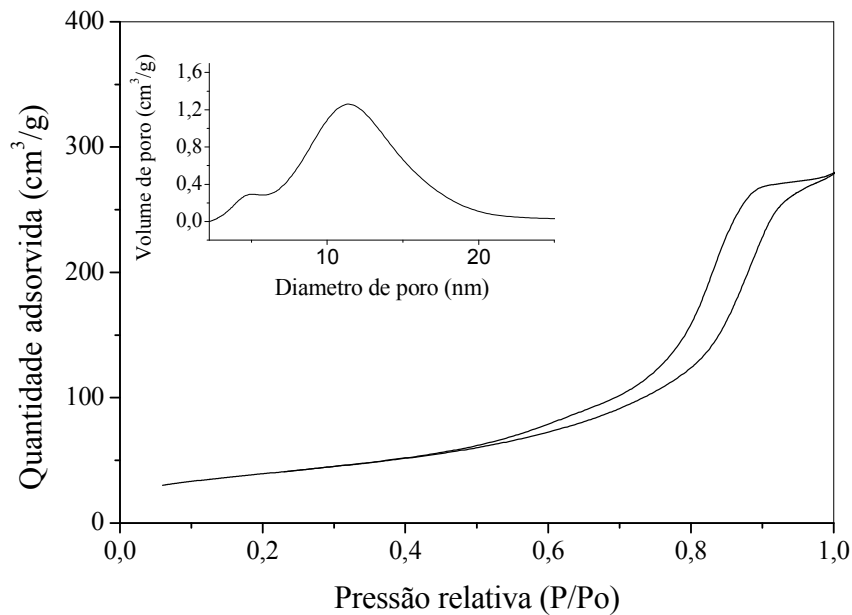
Na Tabela 4.11, são mostrados os valores de diâmetro e volume médio de poro dos suportes utilizados. Os valores dos diâmetros encontraram-se na faixa de mesoporos ( $2 - 500 \text{ \AA}$ ) não se observando uma tendência regular desses parâmetros com o teor de zircônio; por outro lado, os valores de volume médio de poro dos suportes mistos diminuíram com o aumento do teor de zircônio.



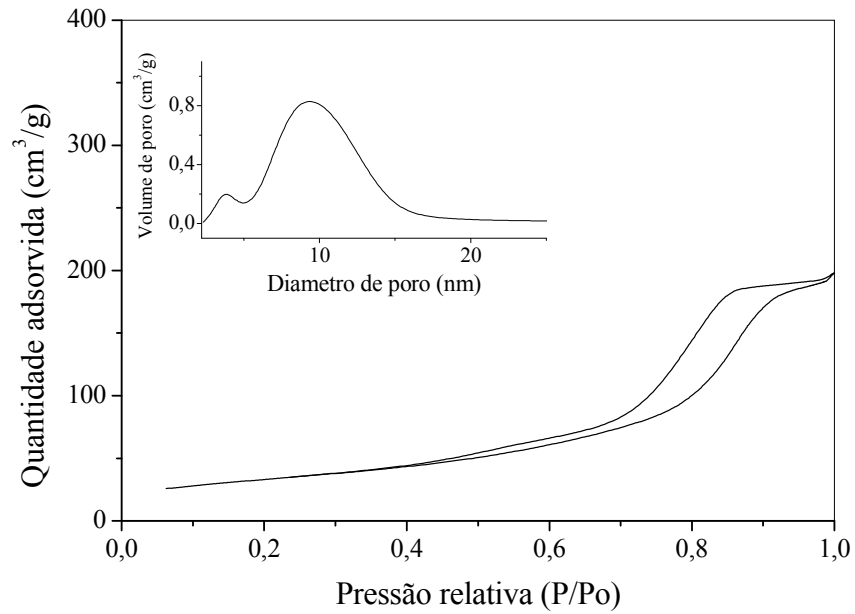
**Figura 4.15.** Isoterma de adsorção – dessorção da amostra de óxido de alumínio (Amostra A).



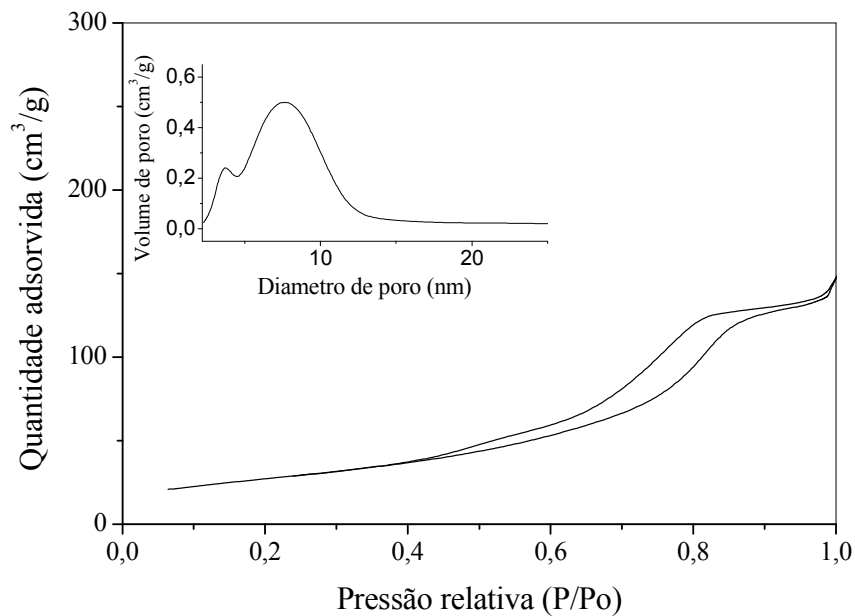
**Figura 4.16.** Isotherma de adsorção – dessorção e distribuição do volume de poro em função do diâmetro de poro da amostra de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra AZ10).



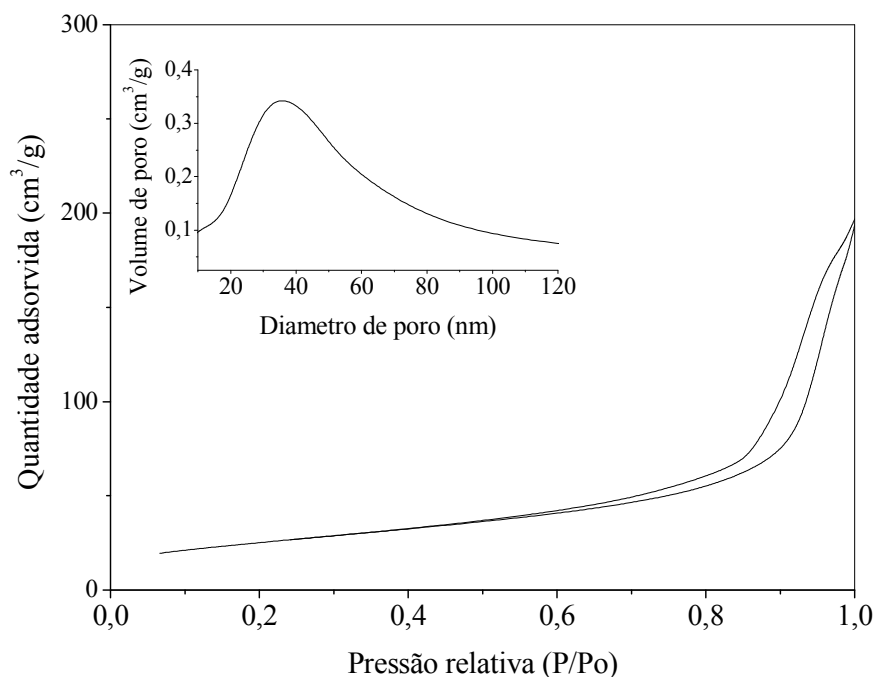
**Figura 4.17.** Isotherma de adsorção – dessorção e distribuição do volume de poro em função do diâmetro de poro da amostra de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra AZ5).



**Figura 4.18.** Isotherma de adsorção – dessorção e distribuição do volume de poro em função do diâmetro de poro da amostra de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra AZ2).



**Figura 4.19.** Isotherma de adsorção – dessorção e distribuição do volume de poro em função do diâmetro de poro da amostra de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra AZ1).



**Figura 4.20.** Isotherma de adsorção – dessorção e distribuição do volume de poro em função do diâmetro de poro da amostra de óxido de zircônio (Amostra Z).

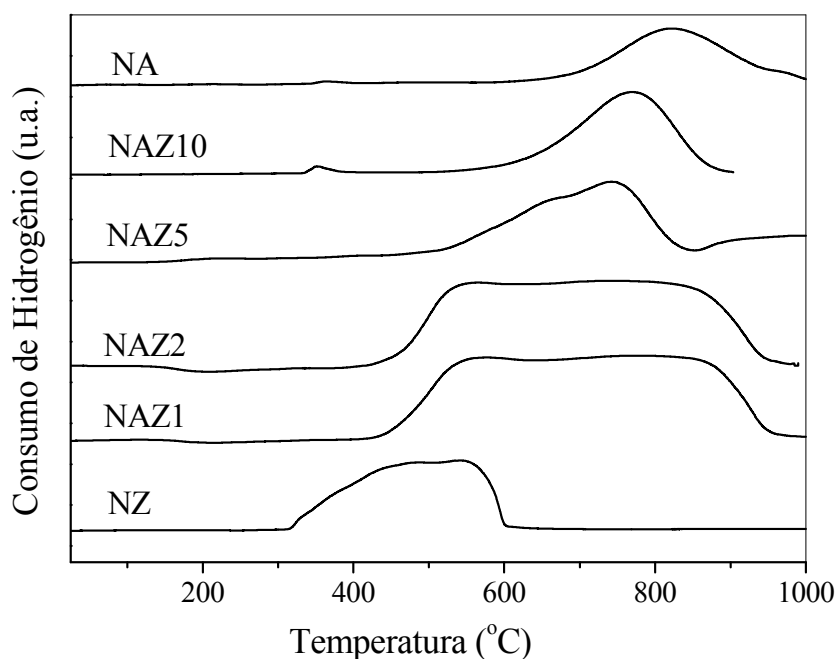
**Tabela 4.11.** Diâmetro e volume médio de poro dos suportes. Amostra A: óxido de alumínio. Amostra Z: óxido de zircônio. Amostras AZ1, AZ2, AZ5 e AZ10: compostos de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente.

Amostra	Diâmetro médio de poro (Å)	Volume médio de poro (cm <sup>3</sup> /g)
A	69	0,31
AZ10	56	0,40
AZ5	88	0,43
AZ2	76	0,30
AZ1	64	0,22
Z	71	0,52

#### 4.6 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA

Os termogramas de redução à temperatura programada (TPR) dos catalisadores de níquel impregnados em óxido de zircônio e alumínio estão mostrados na Figura 4.21 e na Tabela 4.12 são apresentados os valores de temperatura do máximo dos picos de redução

desses catalisadores. A Amostra NA apresentou uma curva com dois picos de redução; o primeiro, pouco intenso, a 367 °C (melhor observado no Anexo 1) que foi atribuído à redução de níquel em fraca interação com o suporte (WANG, 1998) e outro pico de maior intensidade a 821°C, que pode ser associado à redução do níquel em forte interação com o suporte com a formação de aluminato de níquel,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (SANCHEZ-SANCHEZ, 2007; MALUF, 2003; TEIXEIRA, 1999; WANG, 1998;). Isto pode ser atribuído à interação do alumínio com o óxido de níquel inibindo a sua redução (TWIGG, 2000; RYNKOWSKI, 1993). Pode-se observar que, com a adição de zircônio, as temperaturas de redução foram deslocadas para valores inferiores, indicando que o zircônio facilita a redução do níquel indiretamente o que pode ser associado a uma menor interação do metal com o suporte, o que pode ser relacionado à diminuição da quantidade de aluminato de níquel. Desta forma, observa-se que os valores mais baixos de temperaturas de redução foram apresentados pelo óxido de níquel impregnado em óxido de zircônio, o qual mostrou um pico largo com dois máximos, o primeiro em 476 °C e o segundo em 536 °C, indicando diferentes interações entre o metal e o suporte.



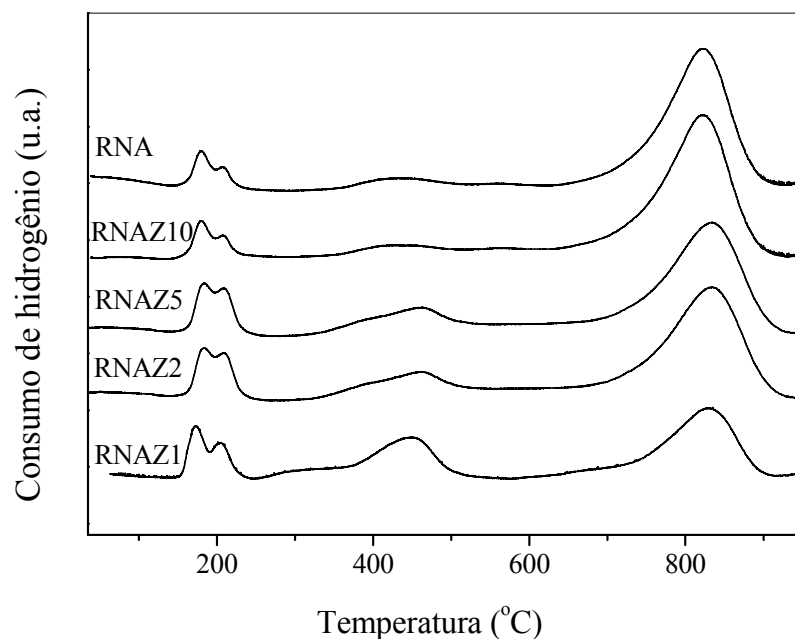
**Figura 4.21.** Perfis de TPR dos catalisadores de níquel impregnados em óxidos de zircônio e alumínio. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostras NAZ1, NAZ2, NAZ5 e NAZ10: níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio nas razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10 respectivamente. (Vide anexos 5.19 – 5.24)

**Tabela 4.12.** Valores de temperatura do máximo dos picos de redução dos catalisadores de níquel impregnados em óxidos de zircônio e alumínio obtidos por TPR. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostras NAZ1, NAZ2, NAZ5 NAZ10: níquel impregnado em óxidos zircônio e alumínio nas razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10, respectivamente.

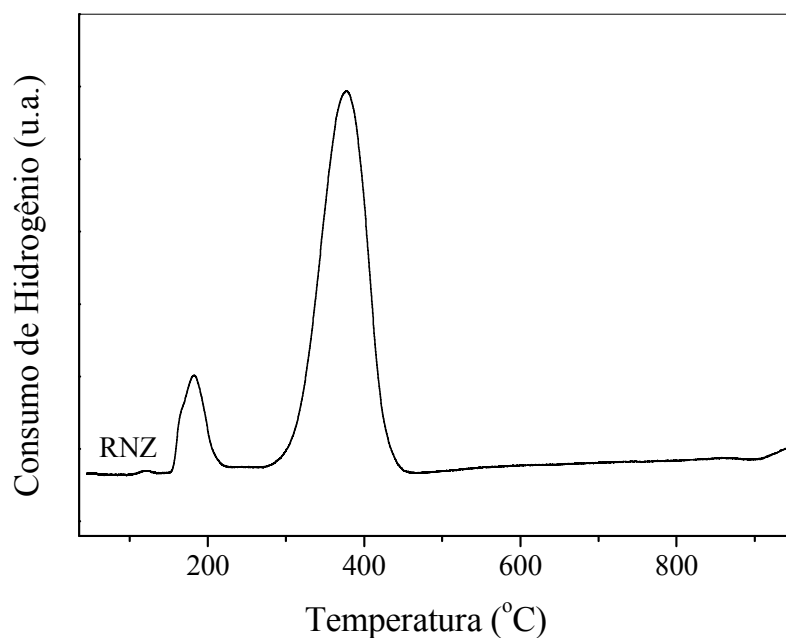
Amostra	Primeiro pico de redução (°C)	Segundo pico de redução (°C)	Terceiro pico de redução (°C)
NA	367	-	821
NAZ10	352	-	770
NAZ5	-	667	745
NZA2	-	560	750
NAZ1	-	560	750
NZ	-	474	536

Na Figura 4.22 e 4.23 são mostrados os termogramas de redução à temperatura programada dos catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxido de zircônio e alumínio e na Tabela 4.13 são apresentados os valores dos máximos dos picos dessas curvas. Observa-se que a amostra de níquel e rutênio impregnada no óxido de alumínio apresentou um pico que se inicia em 147 °C e termina em 243 °C, sendo dois picos não completamente resolvidos. O primeiro deles é centrado em 180 °C e o segundo em 208 °C; eles correspondem à redução de espécies bem dispersas de óxido de rutênio ( $\text{RuO}_x$  e  $\text{RuO}_2$ ) (YAN, 2004; LANZA, 2007). Observa-se, também um segundo pico largo centrado em 433 °C e um terceiro centrado em 822 °C, correspondentes à redução do níquel com diferentes graus de interação com o suporte. Com a adição de zircônio aos catalisadores suportados em alumina não se observou variações apreciáveis nas temperaturas de redução dos picos, mas notou-se que o pico centrado em valores aproximados de 450 °C foi ficando mais intenso com o aumento do teor de zircônio e o pico de redução centrado ao redor de 830 °C diminuiu. Isto indica que existe uma diminuição do níquel em forte interação com o suporte (aluminato de níquel) e um aumento da formação de espécies em menor interação, o que está em concordância com os termogramas de redução dos catalisadores contendo apenas níquel. No catalisador de níquel e rutênio suportado em zircônia, foram observados somente dois picos de redução, centrados nas temperaturas de 183 e 377 °C, relacionados à redução de espécies de óxido de rutênio ( $\text{RuO}_x$  e  $\text{RuO}_2$ ) e de óxido de níquel, respectivamente. Isto indica que a adição de rutênio facilita a redução do óxido de níquel.





**Figura 4.22.** Perfis de TPR dos catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxidos de zircônio e alumínio. Amostra RNA: níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio. Amostras RNAZ1, RNAZ2, RNAZ5 e RNAZ10: níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio e zircônio nas razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.23.** Perfis de TPR do catalisador de níquel e rutênio impregnados em óxido de zircônio (Amostra RNZ.)

**Tabela 4.13.** Valores de temperatura dos picos de redução dos catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxidos de zircônio e alumínio obtidos por TPR. Amostra NA: níquel impregnado em óxido de alumínio. Amostra NZ: níquel impregnado em óxido de zircônio. Amostras RNAZ1, RNAZ2, RNAZ5 e RNAZ10, níquel e rutênio impregnado em óxidos zircônio e alumínio nas razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10, respectivamente.

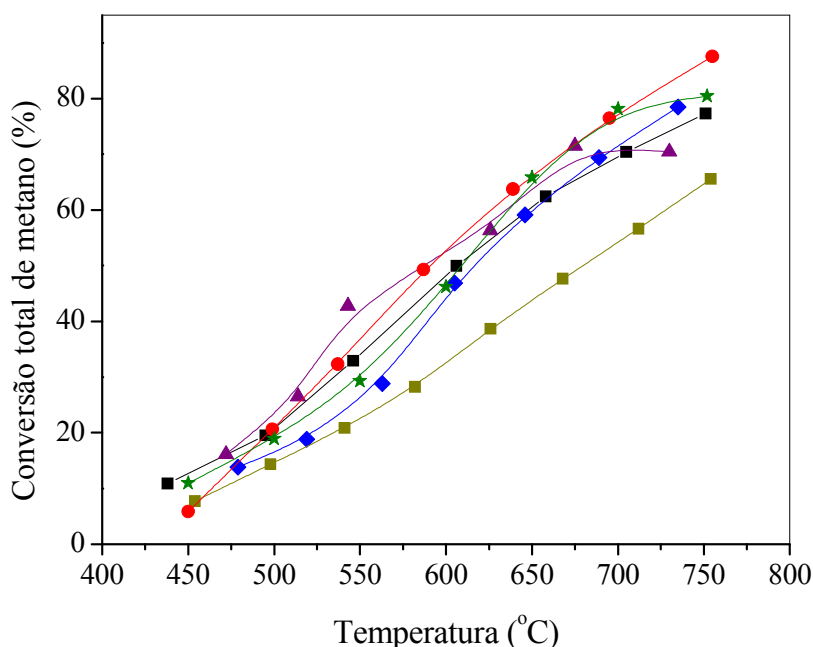
Amostra	Primeiro pico de redução (°C)		Segundo pico de redução (°C)	Terceiro pico de redução (°C)
	(A)	(B)		
RNA	180	208	433	822
RNAZ10	180	208	427	822
RNAZ5	183	210	460	833
RNZA2	176	213	466	836
RNAZ1	173	204	448	830
RNZ	183	337	-	-

#### 4.7 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REFORMA A VAPOR DO METANO

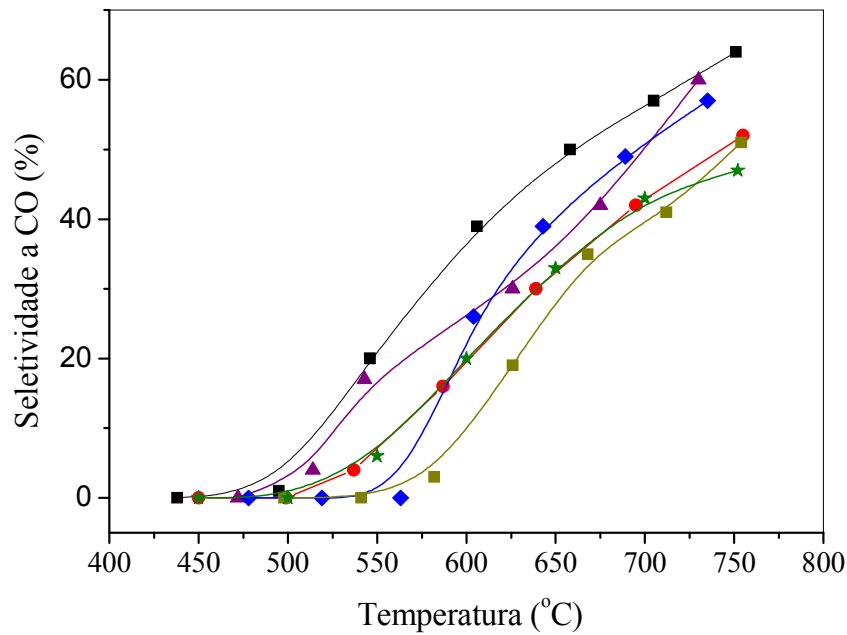
As curvas de conversão de metano, de seletividade a monóxido e a dióxido de carbono e de rendimento a hidrogênio em função da temperatura, obtidos sobre os catalisadores de níquel suportados em óxido de alumínio e zircônio na reforma a vapor de metano, em diferentes temperaturas, são mostrados nas Figuras 4.24 a 4.27. Nas Tabelas 4.14 a 4.19 são mostrados os valores de conversão, seletividade a monóxido de carbono e dióxido de carbono e rendimento a hidrogênio. Estes resultados indicam que a conversão aumentou com a temperatura sobre todos os catalisadores, não se observando desativação. De forma geral, nas temperaturas estudadas as conversões obtidas sobre as diferentes amostras não apresentaram uma ordem regular com a adição de zircônio. O catalisador com o teor mais alto de zircônio (Amostra NAZ1) conduziu aos valores mais baixos de conversão a partir de 500 °C, o que pode estar associado com a sua área superficial específica baixa o que pode significar uma dispersão mais baixa e, conseqüentemente uma menor quantidade de sítios ativos na superfície desfavorecidos, também, pela dificuldade de redução de níquel, como indicado pelas curvas de TPR. Nas temperaturas típicas da reforma (700 – 800 °C) o catalisador que conduziu os valores mais elevados de conversão foi a Amostra NAZ10 (750 °C.)

Nas curvas de seletividade a monóxido e dióxido de carbono (Figuras 4.25 e 4.26) observa-se que o primeiro parâmetro aumentou com a temperatura enquanto que o segundo diminuiu, o que se deve ao fato de que a reação de reforma (Equação 1), endotérmica, ser favorecida pela temperatura, ao contrário da reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor de água (WGSR) (Equação 2), que é exotérmica. Nota-se, nas curvas de

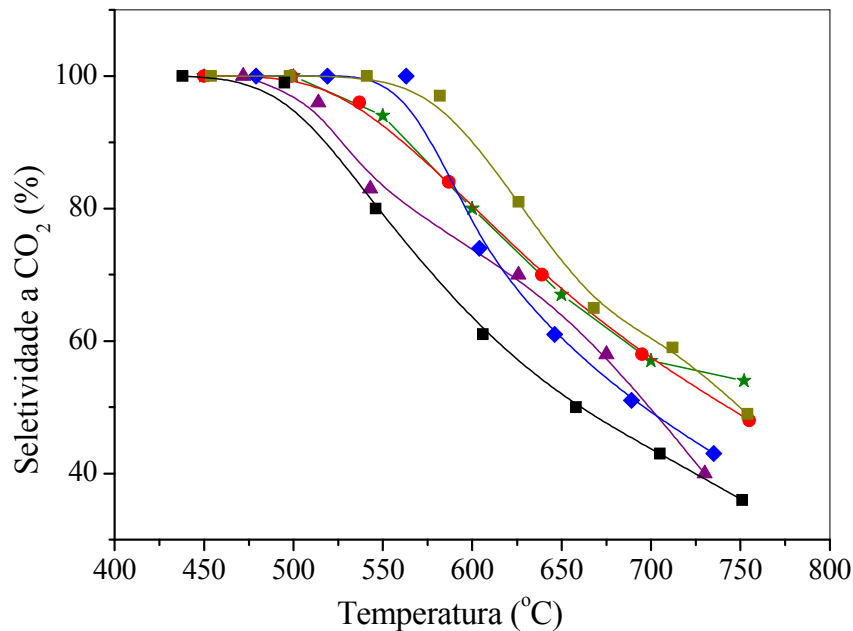
seletividade a monóxido de carbono, que a amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio (Amostra NA) apresentou os valores mais altos enquanto a Amostra NAZ1 foi a que apresentou os valores mais baixos, em quase todas as temperaturas; um comportamento inverso foi observado nas curvas de seletividade a dióxido de carbono. Isto indica que o catalisador isento de zircônio (Amostra NA) é superior aos demais, na reação de reforma. Por outro lado, este catalisador conduz aos mais baixos valores de seletividade a dióxido de carbono, indicando que ele é o menos ativo na reação de WGS. Esses resultados mostram que a adição de zircônio a catalisadores de níquel suportados em alumina desfavorece a reação de reforma, que ocorre inicialmente e favorece a reação de WGS, que ocorre posteriormente. Os valores de rendimento a hidrogênio aumentaram com a temperatura encontrando-se, de modo geral, valores similares em todos os casos, com exceção da Amostra NAZ1, que mostrou os valores mais baixos de rendimento em todas as temperaturas. A partir desses resultados, pode-se concluir que a composição do suporte afeta o rendimento a hidrogênio de diferentes maneiras, em função da temperatura. Isto pode ser atribuído aos diferentes efeitos da temperatura sobre a reação de reforma a vapor e de deslocamento do monóxido de carbono com vapor d'água. Nas temperaturas típicas da reforma (700 a 800 °C) o catalisador mais promissor é aquele com razão molar Al/Zr = 10.



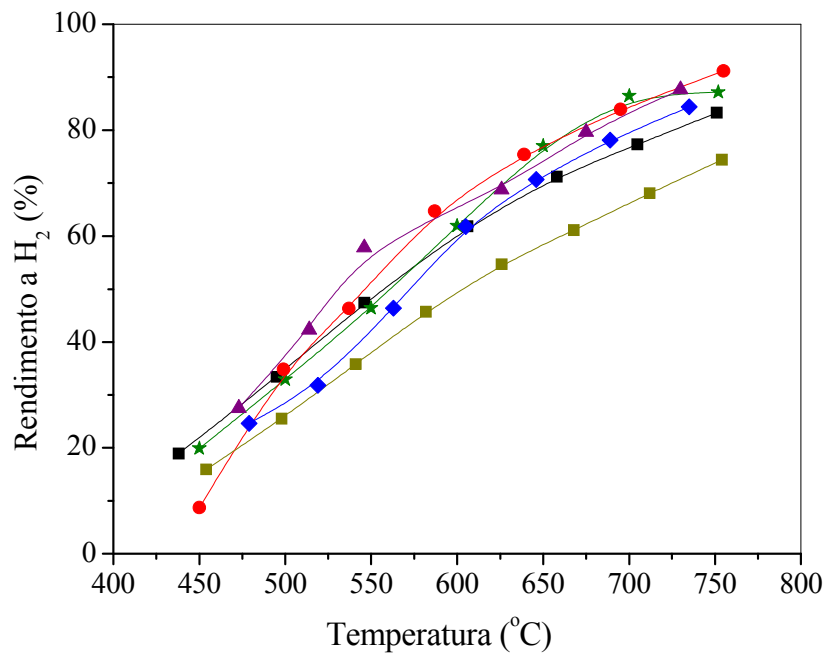
**Figura 4.24.** Conversão de metano em função da temperatura na reforma a vapor sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. Amostra NZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras NAZ1 (■), NAZ2 (◆), NAZ5 (▲) e NAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10, respectivamente.



**Figura 4.25.** Seletividade a monóxido de carbono em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. Amostra NZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras NAZ1 (■), NAZ2 (◆), NAZ5 (▲) e NAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10, respectivamente.



**Figura 4.26.** Seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. Amostra NZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras NAZ1 (■), NAZ2 (◆), NAZ5 (▲) e NAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.27.** Rendimento a hidrogênio em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. Amostra NZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras NAZ1 (■), NAZ2 (◆), NAZ5 (▲) e NAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.

**Tabela 4.14.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio (Amostra NA) na reforma a vapor.

Temperatura (°C)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)-
751	77	64	36	83	5
705	70	57	43	77	5
658	62	50	50	71	6
606	50	39	61	62	8
546	33	20	80	47	18
495	20	1	99	33	100
438	11	0	100	19	-

**Tabela 4.15.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 10 (Amostra NAZ10) na reforma a vapor.

Temperatura (°C)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
755	88	52	48	91	6
695	77	42	57	84	8
639	63	30	70	75	12
587	49	16	84	65	23
537	32	4	96	49	108
499	21	0	100	35	-
450	6	0	100	9	-

**Tabela 4.16.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 5 (Amostra NAZ5) na reforma a vapor.

Temperatura (°C)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
730	71	60	40	66	4
675	72	42	58	80	7
626	56	30	70	69	11
543	43	17	83	58	21
514	27	4	96	42	99
473	16	0	10	28	-

**Tabela 4.17.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 2 (Amostra NAZ2) na reforma a vapor.

Temperatura (°C)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
735	78,5	57	43	84	5,2
689	69,4	49	51	78	6,4
646	59,1	39	61	71	8,5
605	46,8	26	74	62	14,2
563	28,8	0	100	46	-
519	18,8	0	100	32	-
479	13,8	0	100	25	-

**Tabela 4.18.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 1 (Amostra NAZ1) na reforma a vapor.

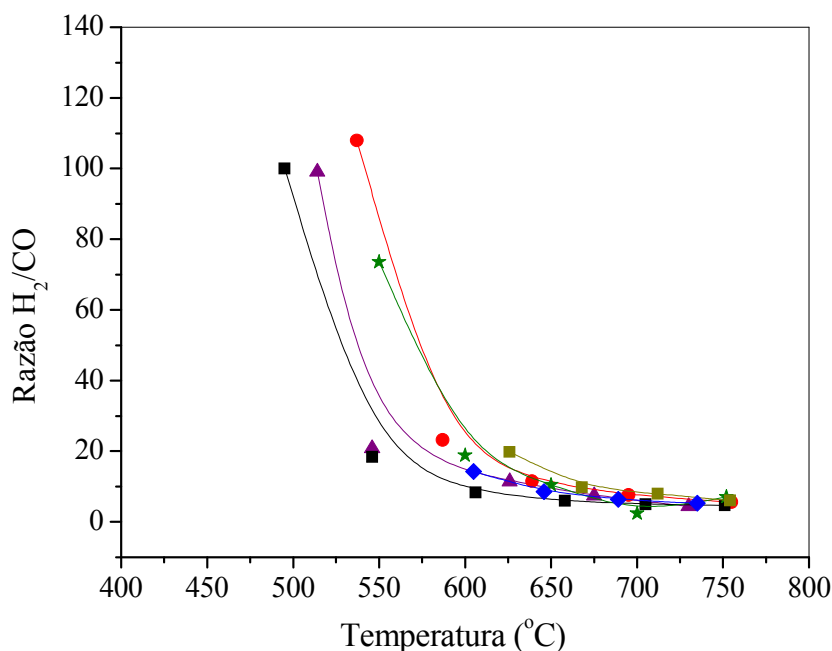
Temperatura (°C)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
754	66	51	49	74	6,0
712	57	41	59	68	7,9
668	48	35	65	61	9,8
626	39	19	81	55	19,8
582	28	3	97	46	-
541	21	0	100	36	-
498	14	0	100	26	-
454	8	0	100	16	-

**Tabela 4.19.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnado em óxido de zircônio (Amostra NZ) na reforma a vapor.

Temperatura (°C)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
752	80,4	47	53	87	7,1
700	78,1	43	57	87	2,4
650	65,8	33	67	77	10,5
600	46,2	20	80	62	18,8
550	29,3	6	94	46	73,6
500	18,9	0	100	33	-
450	11,0	0	100	20	-



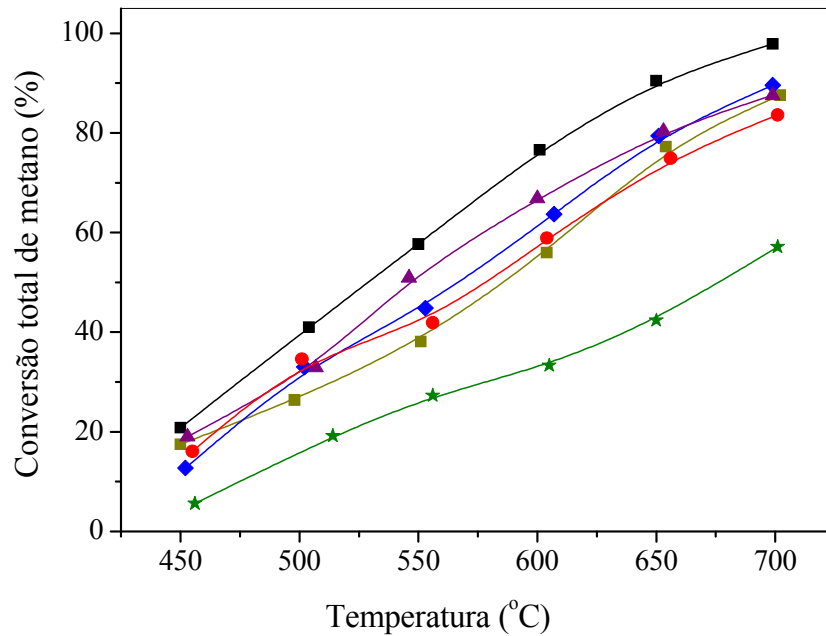
As curvas da razão H<sub>2</sub>/CO obtidas na reforma do metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em óxidos de zircônio e alumínio são mostradas na Figura 4.28. Observou-se que essa razão diminuiu com o aumento da temperatura não havendo diferenças significativas nestes valores a partir de 650 °C. Os altos valores desta razão em baixas temperaturas podem ser explicados pelas baixas quantidades produzidas de hidrogênio e de monóxido de carbono, gerando valores muito elevados a partir de pequenas diferenças.



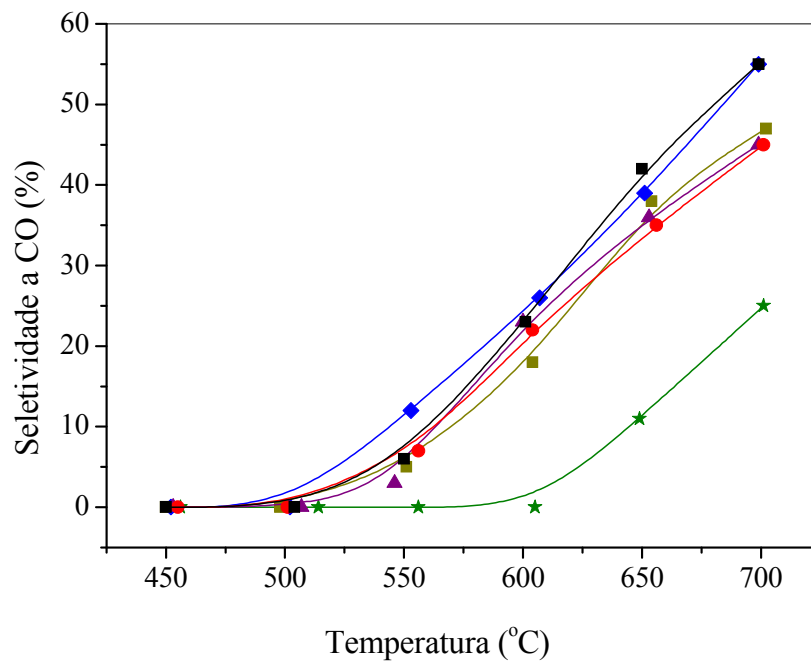
**Figura 4.28.** Razão  $H_2/CO$  em função da temperatura na reforma a vapor de metano. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. NZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras NAZ1 (■), NAZ2 (◆), NAZ5 (▲) e NAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.

Nas Figuras 4.29 a 4.32 são apresentadas as curvas de conversão de metano, seletividade a monóxido e dióxido de carbono e rendimento a hidrogênio em função da temperatura, obtidos sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxidos de alumínio e zircônio na reforma a vapor. Pode-se notar que a conversão aumentou com a temperatura indicando que não houve desativação. De modo geral, a adição de rutênio provocou um aumento nos valores de conversão, exceto no caso da Amostra RNZ, cujos valores foram inferiores àqueles da Amostra NZ e da RNAZ10, que levou a valores praticamente iguais àqueles do catalisador sem rutênio. Observou-se também, que a Amostra RNA foi a que conduziu aos valores mais elevados de conversão em todas as temperaturas. Por outro lado, os catalisadores baseados em suportes mistos (Amostras RNAZ1, RNAZ2, RNAZ5 e RNAZ10) conduziram a valores similares entre si; porém, na faixa de temperatura de 525 a 625 °C nota-se uma ligeira diferença entre estas amostras; o catalisador RNAZ5 conduziu a valores mais elevados de conversão seguido pelas demais amostras na ordem: RNAZ2 > RNAZ10 > RNAZ1. A Amostra RNZ foi a que gerou os valores de conversão mais baixos em todas as temperaturas. Esses resultados indicam que, de forma geral, a adição de rutênio ao catalisador de níquel conduziu a catalisadores mais ativos, o que pode ser associado

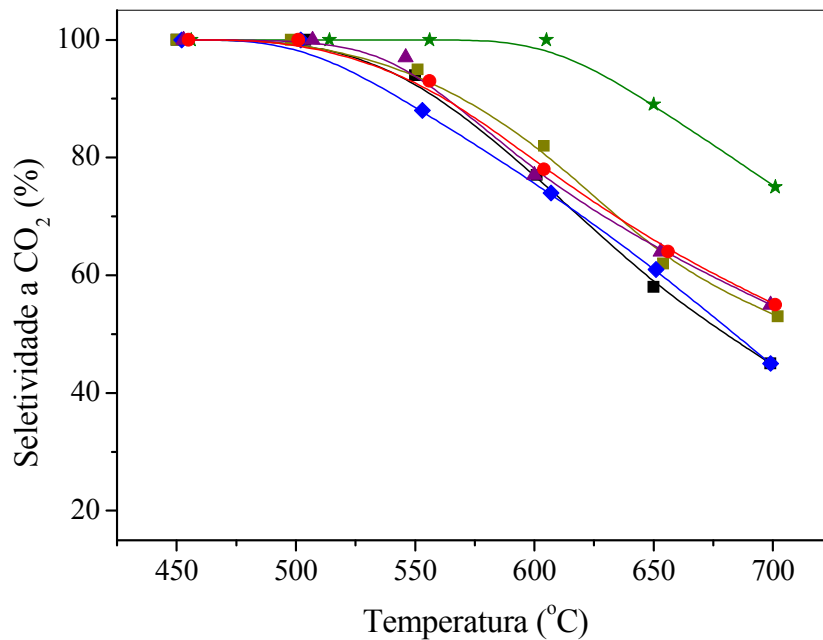




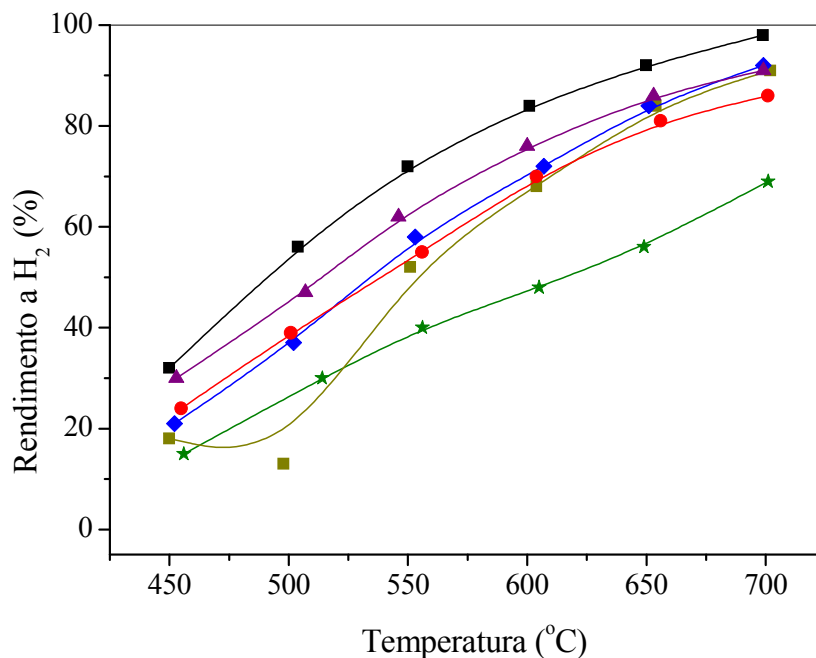
**Figura 4.29.** Conversão de metano em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. Amostra RNA (■): níquel impregnado em alumina. RNZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras RNAZ1 (■), RNAZ2 (◆) RNAZ5 (▲) e RNAZ10 (●): níquel e rutênio impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.30.** Seletividade a monóxido de carbono em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. Amostra RNA (■): níquel impregnado em alumina. RNZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras RNAZ1 (■), RNAZ2 (◆) RNAZ5 (▲) e RNAZ10 (●): níquel e rutênio impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.31.** Seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. Amostra RNA (■): níquel impregnado em alumina. RNZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras RNAZ1 (■), RNAZ2 (◆) RNAZ5 (▲) e RNAZ10 (●): níquel e rutênio impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.32.** Rendimento a hidrogênio em função da temperatura na reforma a vapor de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. Amostra RNA (■): níquel impregnado em alumina. RNZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras RNAZ1 (■), RNAZ2 (◆) RNAZ5 (▲) e RNAZ10 (●): níquel e rutênio impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.

com o aumento da atividade dos sítios, através da interação entre o níquel e o rutênio nos materiais contendo alumínio. A diminuição da conversão com a adição de rutênio na Amostra NZ pode estar relacionada à sua baixa área superficial específica e à formação de agregados de níquel em fraca interação com o suporte, favorecendo a formação de partículas metálicas grandes, com baixa dispersão.

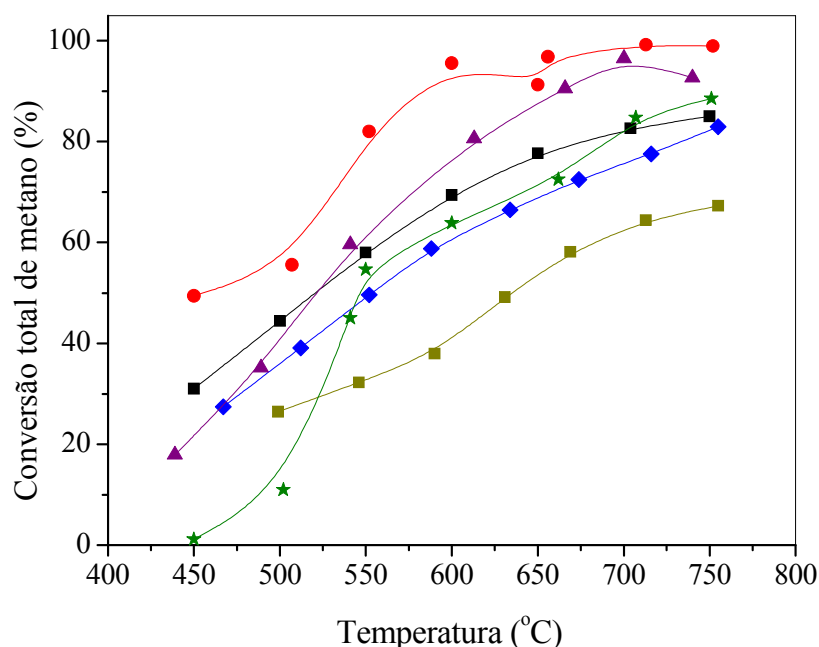
Os valores de seletividade a monóxido de carbono dos catalisadores de níquel e rutênio suportados em óxidos de alumínio e zircônio na reforma a vapor de metano indicam um aumento com a temperatura, indicando que a reação de reforma é favorecida em detrimento da deslocamento com vapor de água (WGSR) (Equação 2). Observa-se, nessas curvas que não há diferenças até 500 °C; no entanto, a partir de 550 °C as curvas apresentam diferenças um pouco maiores, sendo a amostra isenta de alumínio (RNZ) a menos reativa e as amostras RNA e RNAZ2 as mais seletivas. Nas curvas de seletividade a dióxido de carbono observa-se o efeito contrário àquele observado nas de monóxido de carbono.

As curvas de rendimento a hidrogênio mostraram que a Amostra RNA foi a que apresentou os valores mais altos enquanto que a amostra de níquel e rutênio impregnado em zircônio (RNZ) foi a que gerou os valores mais baixos.

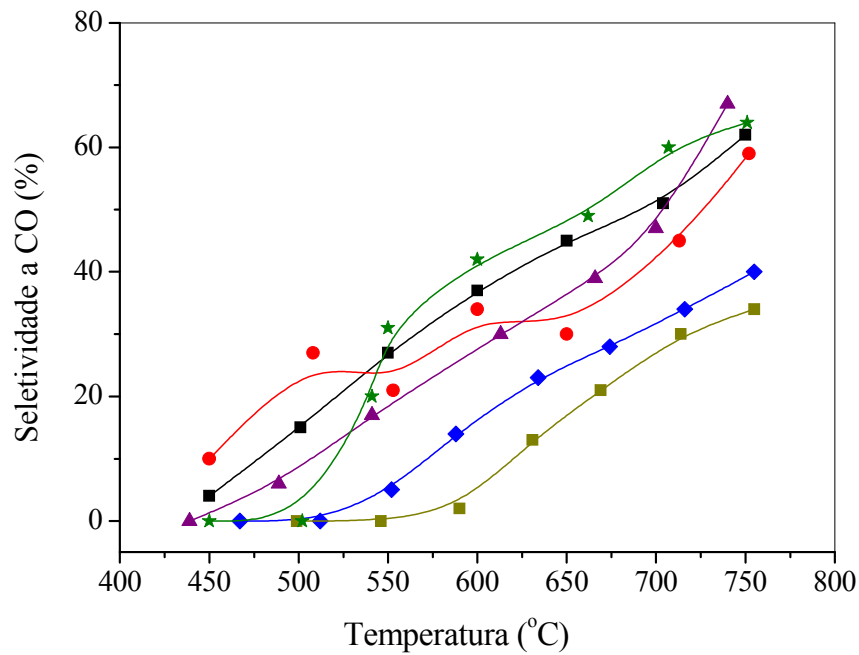
#### 4.8 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NA REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO

Nas Figuras da 4.33 a 4.36 são apresentadas as curvas de conversão de metano, seletividade a monóxido e dióxido de carbono e rendimento a hidrogênio em função da temperatura, obtidos sobre os catalisadores de níquel suportados em óxido de alumínio e zircônio na reforma autotérmica de metano, em diferentes temperaturas. Nas Tabelas 4.20 a 4.25 são mostrados os valores de conversão, seletividade a monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão  $H_2/CO$ . Os resultados mostraram que a conversão de metano aumentou com a temperatura sobre todas as amostras, indicando que não houve desativação. Observa-se que a adição de pequenas quantidades de zircônio ao óxido de alumínio (Amostra NAZ10) gerou sólidos que conduziram a valores de conversão mais elevados em todas as temperaturas. Por outro lado, com as demais amostras, em temperaturas inferiores a 550 °C não houve uma tendência regular entre os valores de conversão; porém, com o aumento de temperatura observa-se que as amostras conduziram a seguinte ordem

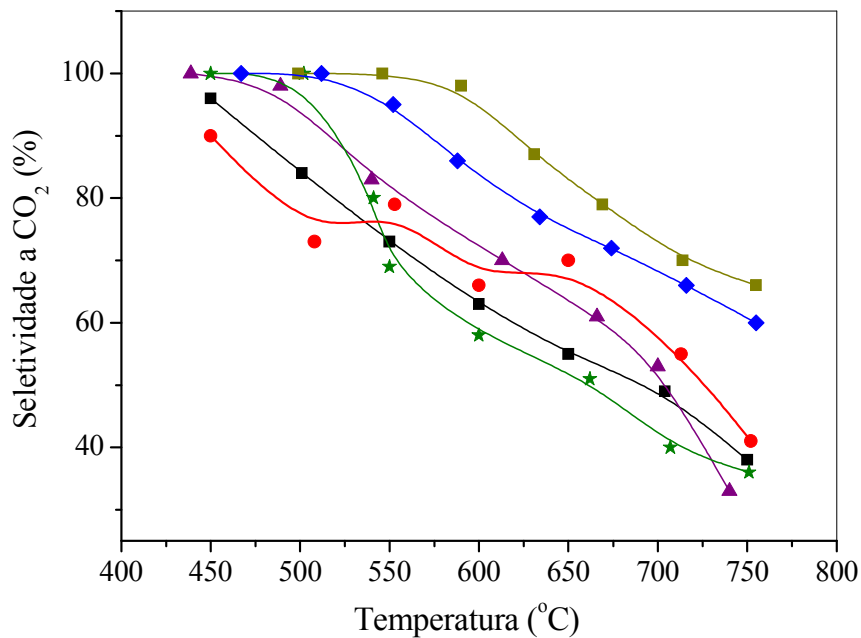
decrecente de conversão: NAZ5 > NA > NZ > NAZ2 > NAZ1. Nota-se, que a amostra de níquel impregnada em zircônia (NZ) apresentou valores ligeiramente mais elevados que a amostra de níquel impregnada em alumina (NA) em temperaturas superiores a 700 °C. Esses resultados podem ser relacionados com os valores de área superficial específica e os perfis das curvas de redução à temperatura programada. Desta forma, o catalisador de níquel impregnado no suporte com razão molar Al/Zr = 10 (NAZ10) e aquele de níquel impregnado em alumina (NA) apresentaram áreas superficiais específicas similares, porém, mais elevadas que as demais amostras pelo que se espera que a dispersão do níquel seja aproximadamente igual indicando um número similar de sítios ativos. Desta forma, a atividade mais elevada do catalisador contendo zircônio pode ser explicada, admitindo-se que este metal interage com o níquel gerando sítios mais ativos. No caso da amostra de níquel impregnada no suporte com razão molar Al/Zr = 5 (NAZ5), que conduziu a valores de conversão intermediários entre as Amostras NAZ10 e NA, pode-se supor que, apesar dela apresentar uma área superficial específica mais baixa que essas amostras, a sua redução ocorre a temperaturas mais baixas gerando sítios ativos de forma mais rápida. Nota-se que a amostra com a quantidade mais elevada de zircônio (Amostra NAZ1) foi a que conduziu aos valores de conversão mais baixos como consequência de sua baixa área superficial específica e sua facilidade de redução, gerando partículas maiores de níquel.



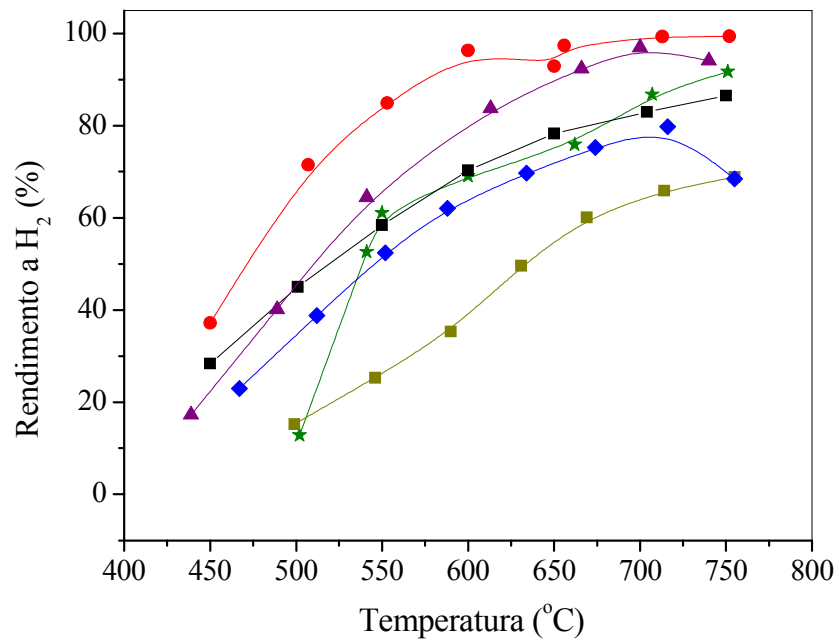
**Figura 4.33.** Conversão de metano em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. NZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras NAZ1 (■), NAZ2 (◆), NAZ5 (▲) e NAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr= 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.34.** Seletividade a monóxido de carbono em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. NZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras NAZ1 (■), NAZ2 (◆) NAZ5 (▲) e NAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.35.** Seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. NZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras NAZ1 (■), NAZ2 (◆) NAZ5 (▲) e NAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.36.** Rendimento a hidrogênio em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em diferentes suportes. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. NZ (★): níquel impregnado em zircônia. Amostras NAZ1 (■), NAZ2 (◆), NAZ5 (▲) e NAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.

**Tabela 4.20.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio (Amostra NA) na reforma autotérmica.

Temperatura (C°)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
750	85	62	38	87	4
704	73	51	49	83	4
650	78	45	55	78	5
600	69	37	63	70	6
550	58	27	73	58	8
501	44	15	85	45	14
450	31	4	96	28	17

**Tabela 4.21.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 10 (Amostra NAZ10) na reforma autotérmica.

Temperatura (C°)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
752	99	59	41	99	5
713	99	45	55	99	5
656	97	38	62	97	7
650	91	30	70	93	8
600	96	34	66	96	7
553	82	21	79	85	12
507	5	27	73	72	21
450	46	10	90	37	22

**Tabela 4.22.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 5 (Amostra NAZ5) na reforma autotérmica.

Temperatura (C°)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
740	93	67	33	94	4
700	97	47	53	97	5
666	91	39	61	92	6
613	81	30	70	84	8
541	60	17	83	65	16
489	35	6	98	40	-
439	18	0	100	17	-

**Tabela 4.23.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 2 (Amostra NAZ2) na reforma autotérmica.

Temperatura (C°)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
755	83	40	60	69	4
716	78	34	66	80	7
674	72	28	72	75	8
634	67	22	77	70	10
588	59	14	86	62	17
552	50	5	94	52	42
512	39	0	100	39	-
467	27	0	100	23	-

**Tabela 4.24.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de alumínio e zircônio com razão Al/Zr = 1 (Amostra NAZ1) na reforma autotérmica.

Temperatura (°C)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
755	67	34	66	69	6
714	64	30	70	66	7
669	58	21	79	60	10
631	49	13	87	50	16
590	38	2	98	35	71
546	32	0	100	25	-
499	26	0	100	15	-

**Tabela 4.25.** Conversão de metano, seletividade de monóxido de carbono e dióxido de carbono, rendimento a hidrogênio e razão hidrogênio/monóxido de carbono da amostra de níquel impregnada em óxido de zircônio (Amostra NZ) na reforma autotérmica.

Temperatura (°C)	Conversão de metano (%)	Seletividade a CO (%)	Seletividade a CO <sub>2</sub> (%)	Rendimento a H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO (molar)
751	89	64	36	92	5
707	85	60	40	87	4
662	73	49	51	76	5
600	64	42	58	69	6
550	55	31	69	61	8
541	45	20	80	53	14
502	11	0	100	13	-
450	1	0	100	1	-

A seletividade a monóxido de carbono dos catalisadores (Figura 4.34) aumentou com a temperatura e a seletividade a dióxido de carbono diminuiu o que indica o favorecimento da reação de reforma em detrimento da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor de água (WGS) (Equação 2). Nas curvas de seletividade a monóxido de carbono nota-se que as Amostras NAZ5, NAZ10, NA e NZ não apresentam uma tendência regular mas, a partir de 550 °C, o catalisador de níquel impregnado em óxido de zircônio (NZ) foi a que apresentou os valores mais elevados, exceto a 750 °C. Por outro lado, as Amostras NAZ1 e NAZ2 apresentaram uma tendência regular, levando a valores mais baixos de acordo com a ordem NAZ2 > NAZ1 o que indica a necessidade de temperaturas mais elevadas para favorecer a reação de reforma. Nas curvas de seletividade a dióxido de carbono observa-se o efeito contrario àquele observado nas de monóxido de carbono.

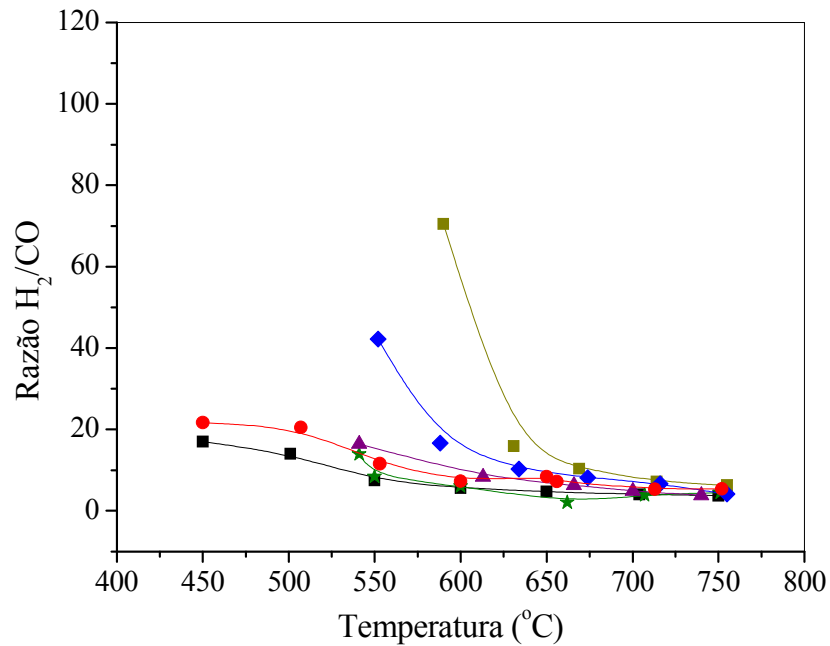




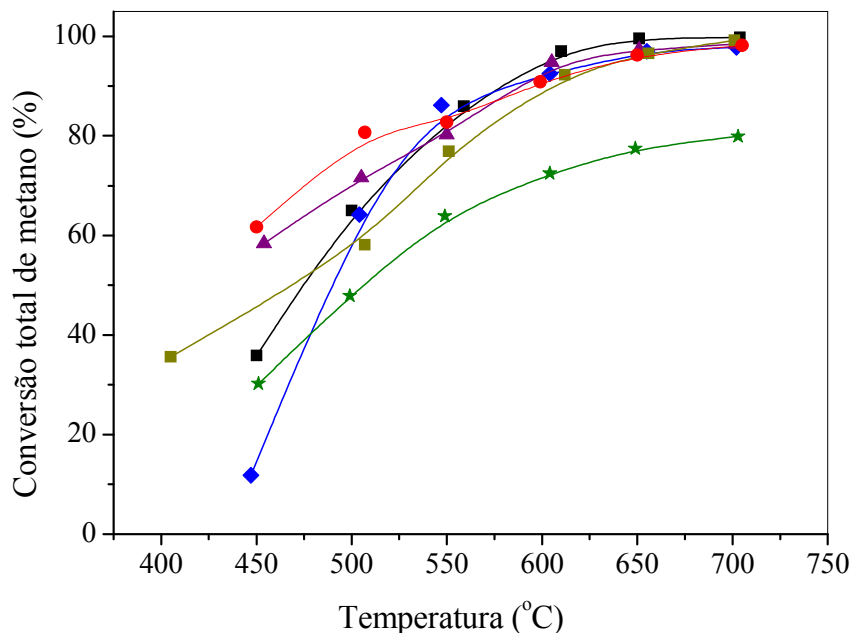
As curvas de rendimento a hidrogênio mostraram um comportamento similar às aquelas das curvas de conversão. Neste caso, a Amostra NAZ10 foi a que apresentou os valores mais elevados de rendimento em todas as temperaturas, sendo a mais promissora. Observou-se que, nas demais amostras, o catalisador NAZ5 foi a que apresentou os valores mais elevados a partir de 550 °C, enquanto que a Amostra NAZ1 foi a que levou a valores mais baixos em quase todas as temperaturas.

As curvas da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  da reação de reforma autotérmica são mostradas na Figura 4.37. Observa-se que, de modo similar à reforma a vapor, existe uma diminuição destes valores com o aumento da temperatura não havendo diferenças significativas nestes valores a partir de 650 °C. Abaixo desta temperatura os valores mais elevados na relação hidrogênio/monóxido de carbono foram apresentados pelas Amostras NAZ1, NAZ2, o que se poderia explicar pelas baixas quantidades produzidas de hidrogênio e de monóxido de carbono, gerando valores muito elevados a partir de pequenas diferenças.

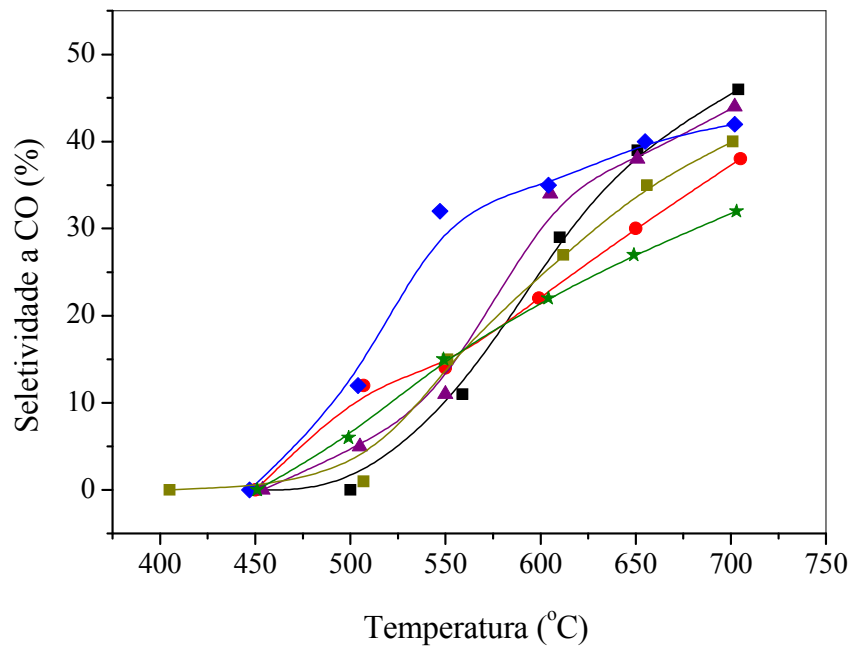
Os resultados de conversão de metano, seletividade a monóxido e dióxido de carbono e a rendimento a hidrogênio obtidos sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxidos de alumínio e zircônio, na reforma autotérmica, são mostrados nas Figuras 4.38 a 4.41. Observou-se que, com a adição de rutênio os valores de conversão sobre os catalisadores aumentaram, exceto sobre a Amostra RNZ, cujos valores foram mais baixos a temperaturas mais elevadas que a Amostra NZ. Por outro lado, nota-se, que em temperaturas inferiores a 550 °C, o catalisador RNAZ10 foi o que conduziu aos valores mais elevados de conversão, seguida pela Amostra RNAZ5; as outras amostras não apresentaram uma tendência regular nesta faixa de temperatura. Em valores superiores a 550 °C, observou-se um comportamento similar entre eles, com exceção da amostra de rutênio e níquel impregnada em óxido de zircônio (RNZ), que conduziu aos valores mais baixos a partir de 500 °C. Isto indica que a adição de rutênio nestes catalisadores conduziu a uma conversão mais elevada em todos os catalisadores, exceto nas Amostras RNZ e RNAZ10, possivelmente devido ao enriquecimento do níquel na superfície atribuído à formação de uma liga de níquel e rutênio causando modificações eletrônicas no níquel ou à exposição do metal nobre na sua superfície elevando a ação do catalisador (CRISAFULLI, 1999; DIAS, 2004). No caso do níquel e rutênio



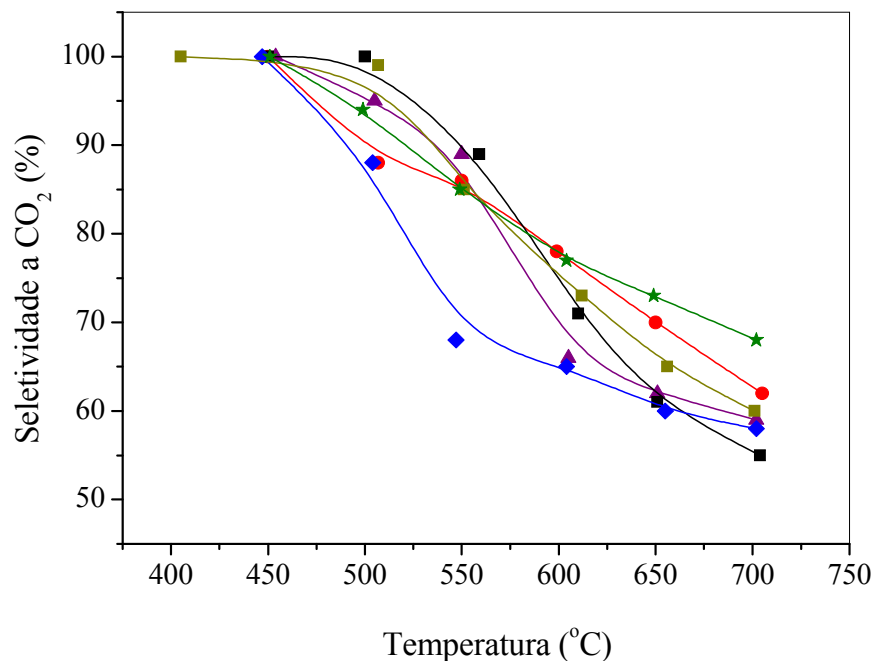
**Figura 4.37.** Razão  $H_2/CO$  em função da temperatura na reforma autotérmica de metano. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. Amostra NA (■): níquel impregnado em alumina. NZ níquel impregnado em zircônia (★). Amostras NAZ1 (■), NAZ2 (◆) NAZ5 (▲) e NAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



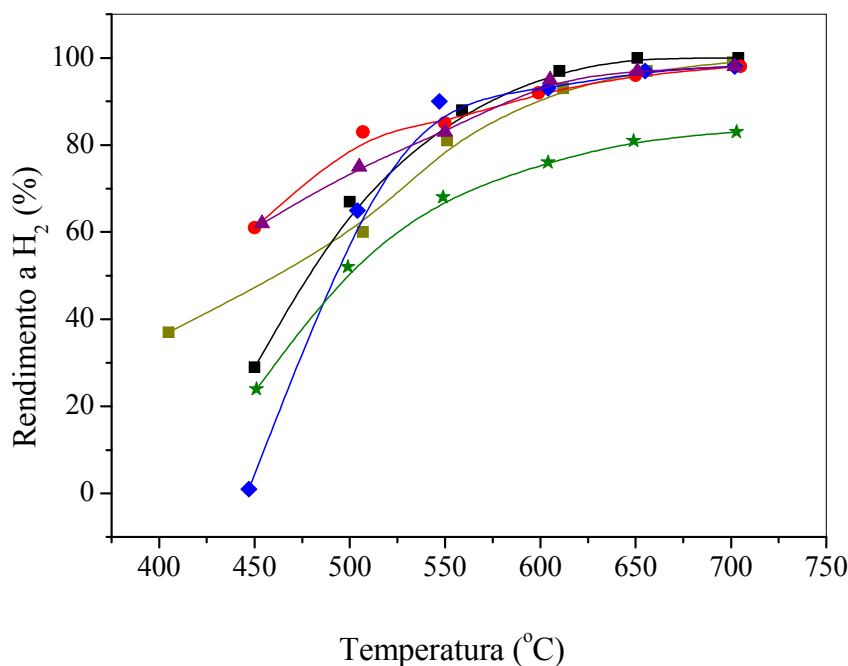
**Figura 4.38.** Conversão de metano em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. Amostra RNA (■): níquel impregnado em alumina. RNZ níquel impregnado em zircônia (★). Amostras RNAZ1 (■), RNAZ2 (◆) RNAZ5 (▲) e RNAZ10 (●): níquel impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.39.** Seletividade a monóxido de carbono em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. Amostra RNA (■): níquel impregnado em alumina. RNZ níquel impregnado em zircônia (★). Amostras RNAZ1 (■), RNAZ2 (◆) RNAZ5 (▲) e RNAZ10 (●): níquel e rutênio impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.40.** Seletividade a dióxido de carbono em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. Amostra RNA (■): níquel impregnado em alumina. RNZ níquel impregnado em zircônia (★). Amostras RNAZ1 (■), RNAZ2 (◆) RNAZ5 (▲) e RNAZ10 (●): níquel e rutênio impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.



**Figura 4.41.** Rendimento a hidrogênio em função da temperatura na reforma autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel e rutênio impregnados em diferentes suportes. Amostra RNA (■): níquel impregnado em alumina. RNZ níquel impregnado em zircônia (★). Amostras RNAZ1 (■), RNAZ2 (◆) RNAZ5 (▲) e RNAZ10 (●): níquel e rutênio impregnado em compostos de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 respectivamente.

impregnado no óxido de zircônio, observou-se os valores mais baixos de conversão, o que estaria associado a sua mais baixa área superficial específica e maior redutibilidade do níquel, causando uma baixa dispersão. Na Amostra RNAZ10, provavelmente o efeito esperado pela adição do rutênio tenha sido diminuído pelo bloqueio de sítios ativos neste catalisador.

Nas curvas de seletividade a monóxido de carbono observou-se que este parâmetro aumentou com a temperatura. Por outro lado, a seletividade a dióxido de carbono apresentou um efeito inverso com a temperatura. Isto indica que as reações de reforma a vapor e autotérmica são favorecidas em detrimento da reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor de água (WGSR) (Equação 2). Observou-se que estas curvas de seletividade de monóxido e dióxido de carbono não apresentaram uma tendência regular entre si, com exceção da faixa de temperatura de 500 a 650 °C, na qual observou-se que os valores mais elevados correspondem à Amostra RNAZ2.

Por outro lado, as curvas de rendimento a hidrogênio apresentam um comportamento similar às de conversão, apresentando valores similares em temperaturas superiores a 550 °C,

em todos os casos, com exceção da Amostra RNZ que apresentou os valores mais baixos em todas as temperaturas.

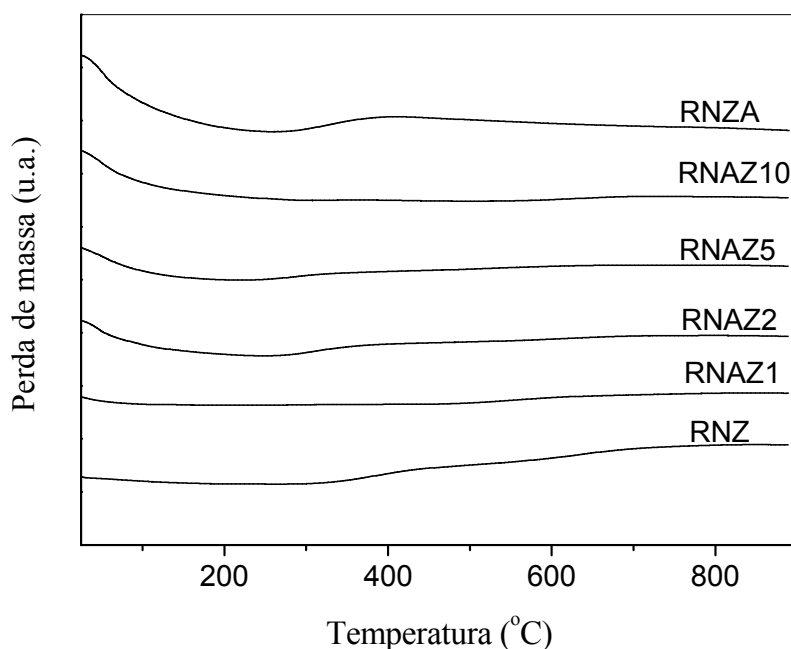
#### 4.9 COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS CATALISADORES NAS REAÇÕES DE REFORMA A VAPOR E AUTOTÉRMICA DE METANO

De acordo com os resultados de reforma a vapor e autotérmica de metano sobre os catalisadores de níquel impregnados em óxidos de alumínio e zircônio, o catalisador com o teor mais baixo de zircônio (Amostra NAZ10) levou a valores de conversão mais elevados em temperaturas de 750 °C na reforma a vapor. De modo similar, este catalisador também apresentou os valores mais elevados de seletividade em todas as temperaturas na reforma autotérmica de metano. Da mesma forma, as curvas de rendimento a hidrogênio mostraram que a Amostra NAZ10 apresentou o valor mais elevado nas temperaturas típicas da reação de reforma a vapor (700-800 °C) e em todas as temperaturas da reforma autotérmica, tornando este catalisador o mais promissor entre os sólidos monometálicos. Esses resultados podem estar associados com o seu valor mais elevado de área superficial específica em comparação com as amostras contendo zircônio, conduzindo a uma dispersão metálica mais elevada e maior número de sítios ativos do catalisador. Por outro lado, a amostra com o teor mais elevado de zircônio (NAZ1) foi a que conduziu a os valores mais baixos de conversão de metano, seletividade a monóxido de carbono e rendimento a hidrogênio dos catalisadores monometálicos em quase todas as temperaturas estudadas nas reações de reforma a vapor e autotérmica do metano. Isto pode indicar que a interação do níquel no suporte de alumina com altos teores de zircônio desfavorecem a atividade do catalisador o que pode estar associado aos valores mais baixos de área superficial específica causando uma dispersão mais baixa.

A adição do rutênio conduziu a um aumento na conversão do metano nas reações estudadas sobre quase todas as amostras com exceção da Amostra RNZ, que conduziu a valores foram mais baixos que na Amostra NZ. O catalisador RNAZ10 mostrou valores de conversão similares àquele sem rutênio. O aumento na conversão com a adição de rutênio poderia ser atribuído a vários fatores, tais como a formação de uma liga entre o rutênio e o níquel, causando efeitos eletrônicos no níquel, à exposição do metal nobre na superfície do catalisador ou a uma quantidade de níquel mais elevada na superfície do sólido. No caso da reforma autotérmica, um catalisador multifuncional no qual o níquel catalisaria a reação de reforma a vapor e o rutênio a reação de oxidação parcial.

#### 4.10 TERMOGRAVIMETRIA DOS CATALISADORES USADOS

As curvas de termogravimetria (TG) dos catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxido de zircônio e alumínio, após os ensaios catalíticos na reforma autotérmica, são mostrados na Figura 4.42. Observa-se, em todas as curvas, uma perda de massa na faixa de 25 até aproximadamente 250 °C, associada à saída de água e de materiais voláteis adsorvidos no sólido. Por outro lado, observou-se que todas as amostras sofreram ganho de massa com o aumento da temperatura, o que foi associado à re-oxidação de parte do catalisador que ainda poderia estar reduzido após a reação. Por outro lado, não houve formação de depósitos de carbono, uma vez que não houve perda de massa entre 400 e 650 °C.

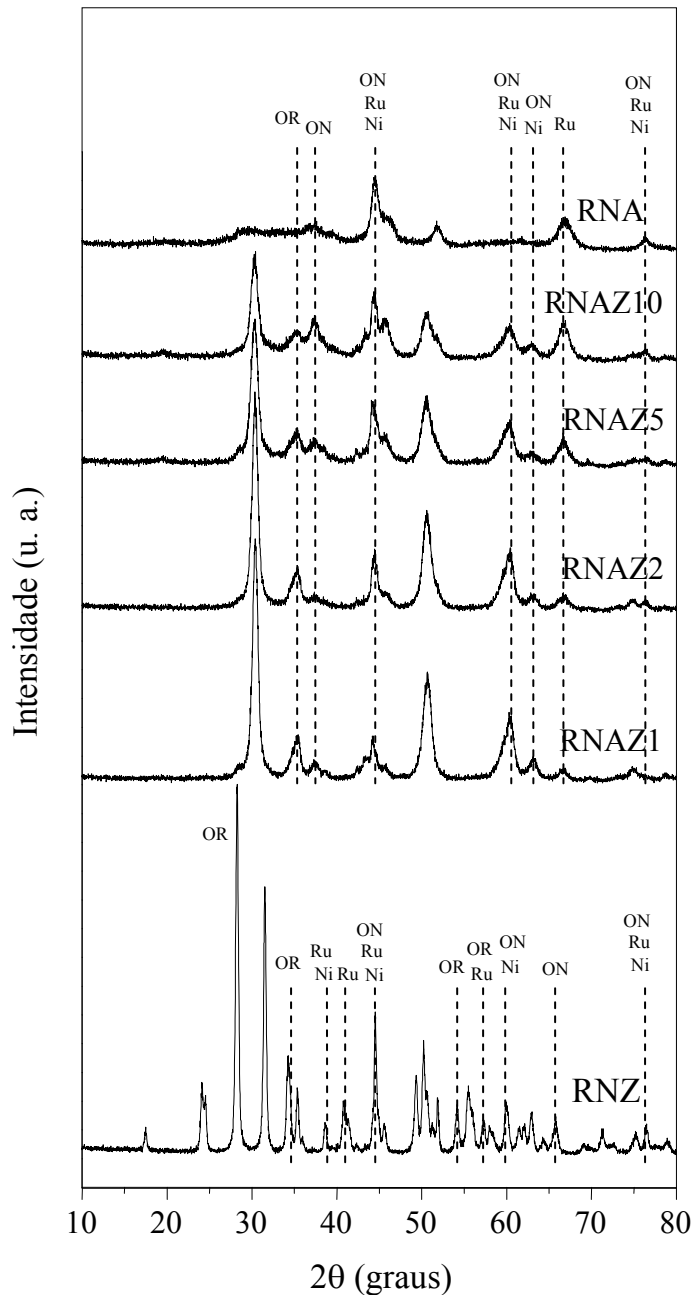


**Figura 4.42.** Perfis de termogravimetria dos catalisadores de níquel e rutênio impregnados em óxidos de zircônio e alumínio. Amostra RNA: níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio. Amostra RNZ: níquel e rutênio impregnado em óxido de zircônio. Amostras RNAZ10, RNAZ5, RNAZ2 e RNAZ1: níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio e zircônio nas razões molares Al/Zr= 10, 5, 2 e 1 respectivamente. (Vide anexo 5.25 – 5.30)

#### 4.11 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS CATALISADORES APÓS O TESTE CATALITICO

Os difratogramas de raios X dos catalisadores contendo níquel e rutênio após a reforma autotérmica são apresentados na Figura 4.43 e, nas Tabelas 4.26 e 4.27, são mostradas as distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas, assim como os valores de distancias interplanares das Fichas JCPDS correspondentes às fases esperadas. As curvas mostraram a existência de picos correspondentes às fases metálicas de óxido de níquel

e óxido de rutênio, indicando a existência de material oxidado após a reação e comprovando que o ganho de massa observado nas curvas de oxidação a temperatura programada destes catalisadores após a reação, se deve à oxidação do metal reduzido.



**Figura 4.43.** Difratogramas de raios X dos catalisadores após a reação de reforma autotérmica contendo níquel e rutênio. Amostra RNA e RNZ: níquel e rutênio impregnados em óxido de alumínio e óxido de zircônio, respectivamente. Amostras RNAZ10, RNAZ5, RNAZ2 e RNAZ1: níquel e rutênio impregnado em compostos de zircônio e alumínio com razões molares Al/Zr= 1, 2, 5 e 10, respectivamente. OR, ON, Ni e Ru, significam óxido de rutênio, de níquel, níquel metálico e rutênio metálico respectivamente.

**Tabela 4.26.** Distancias interplanares (d) dos catalisadores de níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio (RNA) e óxido de zircônio (RNZ) e as correspondentes intensidades relativas dos picos de difração após a reforma autotérmica de metano. OR, ON, Ni e Ru, significam óxido de rutênio, de níquel, níquel metálico e rutênio metálico respectivamente .

Ficha 47-1049 2000 JCPDS (NiO)	Ficha 45-1027 2000 JCPDS (Ni, Hexagonal)	Ficha 06-0663 2000 JCPDS (Ru, Hexagonal)	Ficha 43-1027 2000 JCPDS (RuO <sub>2</sub> Tetragonal)	Distancia Interplanar d (Å) ± 0,05% e intensidade relativa do pico em % (I)				
				RNZ d (Å)	RNZ I (%)	RNA d (Å)	RNA I (%)	Fases
-	-	-	-			4,49	6	-
-	-	-	-	3,68	19			-
-	-	-	3,18	3,16	100			OR
-	-	-	-			3,08	22	-
-	-	-	-	2,84	70			-
-	-	-	2,56	2,61; 2,59	28			OR
2,41	-	-	-			2,45	29	ON
-	-	-	-			2,39	30	-
-	2,30	2,34	-	2,33	8			Ni, Ru
-	2,17	-	-	2,22	15			Ru
2,09	2,03	2,06	-	2,04; 1,99	34	2,03	100	ON, Ni, Ru
-	-	-	-	1,85; 1,82	21			-
-	-	-	-	1,76	13	1,76	30	-
-	-	-	1,69	1,69; 166	18			OR
-	-	1,58	1,59	1,61; 1,59	10			Ru, OR
1,48	1,57		-	1,54; 1,50; 1,48	15	1,51	10	ON, Ni
-	-	-	1,42	1,41	9			ON
1,25	1,22	1,21	-	1,24	8	1,25	15	ON, Ni, Ru



**Tabela 4.27.** Distancias interplanares (d) dos catalisadores de níquel e rutênio impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razões molares Al/Zr = 1, 2, 5 e 10 (Amostras Amostras RNAZ1, RNAZ2, RNAZ5 e RNAZ10) e as correspondentes intensidades relativas dos picos de difração picos de difração após a reforma autotérmica de metano. OR, ON, Ni e Ru, significam óxido de rutênio, de níquel, níquel metálico e rutênio metálico respectivamente.

Ficha 47-1049 2000 JCPDS (NiO)	Ficha 45-1027 2000 JCPDS (Ni, Hexagonal)	Ficha 06-0663 2000 JCPDS (Ru, Hexagonal)	Ficha 43-1027 2000 JCPDS (RuO <sub>2</sub> Tetragonal)	Distancia Interplanar d (Å) ± 0,05% e intensidade relativa do pico em % (I)								Fase	
				RNAZ10 d (Å)	RNAZ10 I (%)	RNAZ5 d (Å)	RNAZ5 I (%)	RNAZ2 d (Å)	RNAZ2 I (%)	RNAZ1 d (Å)	RNAZ1 I (%)		
-	-	-	-			3,12	10						
-	-	-	-	2,99	100	2,99	100	2,99	100	2,99	100		
-	-	-	2,55	2,55	25	2,54	21	2,54	18	2,54	17		OR
2,41	-	-	-	2,41	37	2,40	16	2,40	6	2,41	7		ON
-	2,17	2,14	-	2,13; 2,10	23	2,13	8						ON, Ru
2,09	2,03	2,06	-	2,04	62	2,05	42	2,04	25	2,05	16		Ni, Ru
-	-	-	-	1,98	37	1,99	19	1,99	7				
-	-	-	-	1,81	43	1,81	44	1,81	46	1,80	43		
1,48	1,57	1,58	-	1,53; 1,48	32	1,53; 1,48	29	1,53; 1,48	28	1,53; 1,48	43		ON, Ni, Ru
-	-	1,35	1,42	1,40	36	1,40	18	1,40	7				Ru

***CAPITULO V***  
***CONCLUSÕES***

## 5 CONCLUSÕES

- 5.1 Foram obtidos óxidos de alumínio puro ou contendo zircônio por métodos de precipitação, à temperatura ambiente, seguidos de calcinação. Com a adição de solução de nitrato de níquel e cloreto de rutênio a estes sólidos, são obtidos catalisadores monometálicos de níquel e bimetálicos de níquel e rutênio. O óxido de zircônio apresentou-se nas fases monoclinica e tetragonal; a adição de alumínio levou à estabilização da fase tetragonal em todas as proporções estudadas ( $Al/Zr = 1, 2, 5$  e  $10$ ).
- 5.2 A adição de alumínio ao óxido de zircônio ( $Al/Zr = 1$ ) causa um aumento na área superficial específica e este efeito aumenta com o teor de dopante nos sólidos. A adição de níquel e rutênio leva a uma diminuição desse parâmetro, mas essa tendência é mantida.
- 5.3 A presença de zircônio facilita a redução do íon  $Ni^{+2}$  a  $Ni^0$  em catalisadores monometálicos de níquel suportados em óxidos de alumínio e este efeito aumenta com o teor de zircônio nos sólidos. Desta forma, o óxido de níquel impregnado em óxido de zircônio é o mais redutível, comparado aos catalisadores baseados em alumínio contendo, ou não zircônio. Por outro lado, com a adição de rutênio nos catalisadores de níquel impregnados em alumínio e zircônio a redução do óxido de níquel é facilitada.
- 5.4 Catalisadores de níquel, contendo ou não rutênio, suportado em óxidos de alumínio puro ou contendo zircônio, são ativos na reforma a vapor de metano e seletivos a hidrogênio. O aumento da temperatura favorece a conversão, a seletividade a monóxido de carbono e hidrogênio e desfavorece a seletividade a dióxido de carbono. A proporção entre alumínio e zircônio afeta o desempenho dos sólidos, mas não se observou um efeito regular. O catalisador de níquel impregnado no suporte com razão molar  $Al/Zr=10$  conduziu a valores mais elevados de conversão a metano e rendimento a hidrogênio nas temperaturas típicas da reforma a vapor ( $700 - 800$  °C). De modo geral, a adição de rutênio levou à formação de catalisadores mais ativos e mais seletivos a hidrogênio, mais não interage benéficamente com o zircônio; desta forma, a amostra de níquel dopada com rutênio suportada em alumina foi a que

conduziu aos valores mais elevados de conversão e foi mais seletiva a hidrogênio, todas as temperaturas.

5.5 Catalisadores de níquel, contendo ou não rutênio, suportado em óxidos de alumínio e zircônio, são ativos e seletivos na reforma autotérmica de metano. A conversão a hidrogênio e a seletividade a monóxido de carbono são favorecidos com o aumento da temperatura, mais o inverso é observado com a seletividade a dióxido de carbono. A proporção entre o alumínio e zircônio afeta o desempenho dos sólidos, mas não se observou um efeito regular. O catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr=10, foi o que conduziu a valores mais elevados de conversão de metano e rendimento a hidrogênio em todas as temperaturas. A adição de rutênio aos catalisadores de níquel alterou o desempenho em função da composição do suporte. Por outro lado, a amostra isenta de alumínio foi a que produziu os valores mais baixos de conversão em quase todas as temperaturas.

5.6 O catalisador monometálico de níquel suportado em alumina contendo pequenas quantidades de zircônio (Al/Zr (molar) = 10) conduziu a valores de conversão mais elevados nas temperaturas típicas da reforma a vapor e autotérmica de metano. A adição de rutênio produz um efeito similar, na ausência do zircônio. Dessa forma, as amostras mais promissórias são aquelas contendo níquel em alumina contendo zircônio ou rutênio.

## **PERSPECTIVAS DO TRABALHO**

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a realização de outros estudos tais como:

1. Realizar testes de reforma de metano de longa duração para avaliar a estabilidade dos catalisadores e a formação de coque.
2. Realizar estudo a diferentes temperaturas de calcinação com para avaliar seu efeito na interação com o metal e na sua atividade catalítica.
3. Estudo da influencia de um metal diferente ao rutênio e comparar com os dados obtidos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AARON, W.; DWIGHT, K. **Solid state chemistry: synthesis, structure and properties**. New York: Chapman & Hill, 1993.

ARMOR, J. The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 176, p. 159 – 176, 1999.

ARAUJO, G.C.; LIMA, S.M.; ASSAF, J.M.; PEÑA, M.A.; FIERRO, J.L.G.; RANGEL, M.C. Characterization of precursors and reactivity of LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> for the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, v.133-135, p. 129-135, 2008.

ARAUJO, G.C.; SOUZA, A.O.; RANGEL, M.C. Efeito da temperatura no desempenho catalíticos de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio. **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 181 – 185, 2002.

AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA, T.; KIKUCHI, R.SASAKI, K.; TERAOKA, Y.; EGUCHI, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 241, p. 261 – 269, 2003.

BARTHOLOMEW, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 17 – 60, 2001.

BERMAN, A.; KARN, R. K.; EPSTEIN, M. Kinetics os Steam Reforming of Methane on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysis Promoted with Mn Oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 282, p. 73 – 83, 2005.

BERMAN, LEVITAN, R.; EPSTEIN, M.; LEVY, M. Solar Engineering, 1996. In BERMAN, A.; KARN, R. K.; EPSTEIN, M. Kinetics os Steam Reforming of Methane on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysis Promoted with Mn Oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 282, p. 73 – 83, 2005.

BERROCAL, G.J.P. **Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportado em óxido de zircônio e alumínio**. Salvador, 2005. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Feral da Bahia.

BERROCAL, G.P.; SILVA, A; ASSAF, J.M.; ALBORNOZ, A.; RANGEL, M.C. Novel supports for nickel-based catalysts for the partial oxidation of methane. **Catalysis Today**, article in press, 2009.

BHARADWAJ, S.; SCHMIDT, L. Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas to Syngas. **Fuel Processing Technology**, v. 42, p. 109 – 127, 1995.

BOLETIN MENSAL DO GÁS NATURAL. Rio de Janeiro: ANP, maio, 2008. Mensal.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. London, UK: BP, June, 2008

BUENO, A. W. **Manual de espectroscopia vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.

CARUSO, R.; SANCTIS, O.; MACÍAS-GARCÍA, A.; BENAVIDEZ, E.; MINTZER, S. Influence of pH value and solvent utilized in the sol-gel synthesis on properties of derived ZrO<sub>2</sub> powders. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 152, p. 299–303, 2004.

CARVALHO, L.S.; MARTINS, A.R.; REYES, P.; OPORTUS, M.; ALBORNOZ, A.; VICENTINI, V.; RANGEL, M.C. Preparation and characterization of Ru/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane steam reforming. **Catalysis Today**, v. 142, p. 52-60, 2009.

CAVALLARO, S.; FRANI, S. V. Syngas and Electricity Production By an Integrated Autothermal Reforming/molten Carbonate Fuel Cell System. **Journal of Power Sources** 76, P. 190, 1998.

CHEN, Y-G.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. Formation and Characteristic Properties of Carbonaceous Species on Nickel-Magnesia Solid Solution Catalysts During CH<sub>4</sub> – CO<sub>2</sub> Reforming Reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 161, p. L11 – L17, 1997.

CHIN, Y-H.; KING, D.L.; ROH, H-S.; WANG, Y.; HEALD, S.M. Structure and Reactivity Investigations on Supported Bimetallic Au-Ni Catalysts Used for Hydrocarbon Steam Reforming. **Journal of Catalysis**, v. 244, p. 153-162, 2006.

CHRISTENSEN, K.O.; CHEN, D.; LØDENG, R.; HOLDEM, A. Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 314, p. 9-22, 2006.

CHRISTOFOLETTI, T.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Methane Steam Reforming on Supported and non-Supported Molybdenum Carbides. **Chemical Engineering Journal**, v. 106, p. 97 – 103, 2005.

CLARIDGE, J.B.; GREEN, M.H.L.; TSANG, S.C. Methane conversion to synthesis gas by partial oxidation and dry reforming over rhenium catalysts. **Catalysis Today**, v. 21, p. 455-460, 1994.

COSTA, A.L. **Efeito das condições de preparação do óxido sulfatado de zircônio contendo ferro**. Salvador, 2004. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Feral da Bahia.

COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Química inorgânica avanzada**. México: Limusa, 1998.

CRISAFULLI, C.; SCIRÈ, S.; MINICÒ, S.; SOLARINO, L. Ni–Ru bimetallic catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of methane **Applied Catalysis A: General**, v. 225, p. 1 – 9, 2002.

CRISAFULLI, C.; SCIRÈ, S.; MAGGIORE, R.; MINICÒ, S.; GALVAGNO, S. CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni–Ru and Ni–Pd bimetallic catalysts. **Catalysis Letters**, v. 59, p. 21 – 26, 1999.

Das VIRGENS, F.C. **Efeito do método de preparação nas características texturais do óxido de zircônio contendo cromo, alumínio ou tório**. Salvador, 1998. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Feral da Bahia.

De SMET, C. R. H. **Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas: Reaction Kinetics and Reactor Modelling**. Eindhoven, 2000. Thesis – Technische Universiteit Eindhoven.

DIAS, J.A.C.; ASSAF, J.M. Autothermal reforming of methane over Ni/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted with Pd The effect of the Pd source in activity, temperature profile of reactor and in ignition. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, p. 243 – 250, 2008.

DIAS, J.A.C; ASSAF, J.M. Autothermal reforming of methane over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. **Journal of Power Sources**, v. 130, p. 106 – 110, 2004.

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

ERSOY, B. GUNAY, V. Effects of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the thermal stability of g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gels. **Ceramics International**, v. 30, p. 163–170, 2004.

FARRAUTO, R.J.; Bartholomew, C.H. **Fundamentals of industrial catalytic processes**. Lisboa: Chapman & Hall, 1987.

FERTILIZERS RESEARCH INSTITUTE.

<http://www.ins.pulawy.pl/EN/index.php/content/view/112/113>. Acessada em 28/07/2009.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen Productions of Methane Through Catalytic Partial Oxidation Reactions. **Journal of Power Source**, v. 87 p. 28 – 38, 2000.

GARVIE, R. C. *Journal of Physical Chemistry*, v. 69, n. 4, 1965. In AARON, W.; DWIGHT, K. **Solid state chemistry: synthesis, structure and properties**. New York: Chapman & Hill, 1993.

GHENCIU, A.F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, p. 389–399, 2002

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*, 2<sup>o</sup> edition. Editorial Butter-Heinemann, 1997, Great Britain.



- GUO, C.; ZHANG, X.; ZHANG, J.; WANG, Y. Preparation of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  Catalyst and Catalytic Performance for Partial Oxidation of Methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 269, p. 254 – 259, 2007.
- HEGARTY, M. E. S.; O'CONNOR, A. M.; ROSS, J. R. Syngas Production from Natural Gas Using ZrO<sub>2</sub>-Supported Metals. **Catalysis Today**, v. 42, p. 225 – 232, 1998.
- HOLLADAY, J.D.; HU, J.; KING, D.L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, p. 244 – 260, 2009.
- HOU, Z.; CHEN, P. FANG, H.; ZHENG, X.; ASHIMA, T. Production of Synthesis Gas Via Methane Reforming with CO<sub>2</sub> on Noble Metals and Small Amount of Noble-(Rh-) Promoted Ni Catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 555 – 561, 2006.
- HUBERT, J.; ASHA K. V.; ARULDHAS, G.; DAMODARAN, A. D.; WARRIER, K. FTIR as a tool to study high-temperature phase formation in sol-gel aluminium titanate. **Journal of Solid State Chemistry**, v.131, n.1, p. 181-184, 1997.
- JEONG, J. H.; LEE, J. W.; SEO, D. J.; SEO, Y.; YOON, W.; LEE, D.; KIM, D. Ru-Doped Ni Catalysts effective for Steam Reforming of Methane Without the Pre-Reduction Treatment with H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**, v. 302, p. 151-156, 2006.
- KRUMPELT, M.;KRAUSE, T. R.; CARTER, J. D.; KOPASZ, J. P.; AHMED, S. Fuel processing for fuel cell system in transportation and portable power applications. **Catalysis Today**, v. 77, p. 3 – 16, 2002.
- LANZA, R; JÄRÅS, S. G., CANU, P. Partial oxidation of methane over supported ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, p. 57-67, 2007.
- LASA, H.I.; DOVGU, G.; RAVELLA, A. **Chemical reactor technology for environmental safe reactors and products**. Dordrecht: Klumer Academic Publisher. 1991.
- LEE, J. D. **Química inorgânica**. São Paulo: Editora Edgard Blücher. 2004.
- LEMONIDOU, A.A.; VASALOS, I.A. Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt. % Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 228, p. 227-235, 2002.
- LIMA, S.P.; VICENTINI, V.; FIERRO, J.L.G.; RANGEL, M.C. Effect of aluminum on the properties of lanthana-supported nickel catalysts. **Catalysis Today**, v. 133-135, p. 925 – 930, 2008.

LØDENG, R.; BJØRGUM, E.; BJØRN C. E.; EILERTSEN, J.; HOLMEN, A.; KROGH, M. R.; RYTTER, E. Catalytic Partial Oxidation of CH<sub>4</sub> to H<sub>2</sub> Over Cobalt Catalysts at Moderate Temperatures. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, p. 11 – 23, 2007.

MALUF, S.; ASSAF, E. Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Promovidos com Molibdênio para a Reação de Reforma a Vapor de Metano. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 181 – 187, 2003.

MARTURANO, M.; AGLIETTI, E.; FERRETI, O. Nature of Ni-Al developed phases during thermal activation in relation to the preparation techniques. Part I: calcinations. **Thermochimica Acta**, v. 336, n. 1-2, p. 47-54, 1999.

MATSUMURA, Y.; NAKAMORI T. Steam Reforming of Methane Over Nickel Catalysts at Low Reaction Temperature, **Applied Catalysis A: General**, v. 258, p. 107 – 114, 2004.

MISHRA, D.; ANAND, S.; PANDA, R.; DAS, R. Hydrothermal preparation and characterization of boehmites. **Materials Letters**, v. 42, n. 1-2, p.38–45, 2000.

MOURA, J.S.; SOUZA, M.O.; RANGEL, M.C. Effect of magnesium on the properties of nickel and lanthanum-based catalysts in steam reforming. **Fuel**, v. 87, p. 3627-3630, 2008.

NATESAKHAWAT, S.; WATSON, R.B.; WANG, X.; OZKAN, U.S. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in propane steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 234, p. 496–508, 2005.

NEZHAD, M.Z.; ROWSHANZAMI, S.; EIKANI, M.H. Autothermal reforming of methane to synthesis gas: modeling and simulation, **International journal of hydrogen energy**, v. 34, p. 1292 – 1300, 2009.

NIEUWENHUYS, B.; GLUHOI, A.; RIENKS, E.; WESTSTRATE, C.; VINOD, C. Chaos, Oscillations and Golden Future of Catalysis. **Catalysis Today**, v.100, n. 1-2 p. 49-54, 2005.

NYQUIST, R.A.; KAGEL, R. O. **Infrared spectra of inorganic compounds**. Orlando: Academic Press. 1971.

O'SHEA, DE LA PEÑA, V.A; ÁLVAREZ-GALVÁN, M.C.; CAMPOS-MARÍN, J.M.; FIERRO, J.L.G. Fischer-Tropsch syntheses on mono- and bimetallic Co and Fe Catalysts in fixed-bed and slurry reactors. **Applied Catalysis: A- General**, v. 326, p. 65 – 73, 2007.

PEJOVA, B.; KOCAREVA, T.; NAJDOSKI, M.; GROZDANOV, I. A. Solution growth route to nanocrystalline nickel oxide thin films. **Applied Surface Science**, v.165, n. 4, p. 271-278, 2000.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, n. 3-4, p. 281-305, 1997.

PEÑA, M.A.; GOMEZ, J.P.; FIERRO, J.L.G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Applied Catalysis: A- General**, v. 144, n. 1-2, p. 7 – 57, 1996.

POMPEO, F.; GAZZOLI, D.; NICHIO, N. Stability improvements of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to obtain hydrogen from methane reforming. **International journal of hydrogen energy**, v. xxx, p. 1 – 9, 2009.

ROSS, J. R.H.; VAN KEULEN, A.N.J.; HEGARTY, M. E. S. The Catalytic Conversion of Natural Gas to Useful Products. **Catalysis Today**, v. 30, p. 193 – 199, 1996.

ROSTRUP-NIELSEN J.R., DYBKJAER, C.L.B., Steam Reforming. Opportunities and Technology. In LASA, H.I.; DOVGU, G.; RAVELLA, A.; **Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products**. Klumer Academic Publishers. Dordrecht. 1991. P 249.

ROSTRUP – NIELSEN, J. R. Manufacture of Hydrogen. **Catalysis Today**, v. 106, p. 293 – 296, 2005.

ROSTRUP – NIELSEN, J. R. New Aspects of Syngas Production and Use. **Catalysis Today**, v. 63, p. 159 – 164, 2000.

ROSTRUP – NIELSEN, J. R. Production of Synthesis Gas. **Catalysis Today**, v. 18, p. 305 – 324, 1993.

RUCKENSTEIN, E.; HU, H.Y.; Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 133, p. 149 – 161, 1995.

RYNKOWSKI, J. M.; PARYJCZAK, T.; LENIK, M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 106, n. 1, p. 73-82, 1993.

SANCHEZ – SANCHEZ, M.C.; NAVARRO, R.M.; FIERRO, J.L.G. Ethanol steam reforming over Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 1462-1471, 2007.

SEO, J.G.; YOUN, M.H.; LEE, H.I.; KIM, J.J.; YANG, E.; CHUNG, J.S.; KIM, P.; SONG, I.K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous nickel-alumina xerogel catalysts: effect of nickel content. **Chemical Engineering Journal**, v. 141, p. 298 – 304, 2008.

SHIRAGA, M.; LI, D.; ATAKE, I.; SHISHIDO, T.; OUMI, Y.; SANO, T.; TAKEHIRA, K. Partial Oxidation of Propane to Synthesis Gas Over Noble Metals-Promoted Ni/Mg(Al)O Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 318, p. 143-154, 2007.

SMART, L.; MOORE, E. **Química del Estado Sólido, Una Introducción**. USA: Addison-Wesley Iberoamericana, 1995.

SIMPSON, A.P.; LUTZ, A.E. Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 4811-4820, 2007.

SPERLE, T.; CHEN, D.; LØDENG, R.; HOLMEN, A. Pre-Reforming of Natural Gas on a Ni Catalyst Criteria for Carbon Free Operation. **Applied Catalysis A: General**, v. 280, p. 195 - 204, 2005.

TANABE, k.; MOSONO, M.; ONO, Y.; HATTORI, H. **New solid acids and bases, their catalytic properties**. New York: Elsevier Science Publishing, 1989.

TEIXEIRA, A.C.S.C.; GIUDICI, R. Deactivation of steam reforming catalysts by sintering: experiments and simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 3609 – 3618, 1999

THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A.; SIANGCHIN, C.; YONGPRAPAT, S. Synthesis Gas Production from Reforming of Methane Over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Stabilized by ZrO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 991-999, 2008a.

THERDTHIANWONG, S.; SIANGCHIN, C.; THERDTHIANWONG, A. Improvement of coke resistance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming by ZrO<sub>2</sub> addition. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 160 – 168, 2008b.

TOPSØE, H.; DUMESIC, J. A.; BOUDART, M. Alumina as a textural promoter of iron synthetic ammonia catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 28, n. 3, p. 477-488, 1973.

TRIMM, D. Coke Formation and Minimization During Steam Reforming Reaction. **Catalysis Today**, v. 37, p. 233 – 238, 1997.

TRIMM, D. Catalyst for the Control of Coking During Steam Reforming. **Catalysis Today**, v. 49, p. 3 – 10, 1999.

TWIGG, M.V. **Catalyst Handbook, 2o Edition**. London: Mason Publishing. 1997.

TWIGG, M.V.; RICHARDSON, J. T. Effects of Alumina Incorporation in Coprecipitated NiO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 190, p. 61 -72, 2000.

TSYGANOK, A.; INABA, M.; TSUNODA, T.; UCHIDA, K.; SUZUKI, K.; TAKEHIRA, K.; HAYAKAWA, T. Rational Design of Mg–Al Mixed Oxide-Supported Bimetallic Catalysts for Dry Reforming of Methane, **Applied Catalysis A: General**, v. 292, p. 328–343, 2005.

URASAKI, K.; SEKINE, Y.; KAWABE, S.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 286, p. 23 – 29, 2005.

VERNON, P. D.; GREEN, M. L.; CHEETHAM, A. K.; ASHCROFT, A. T. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. **Catalysis Letters**, v. 6, p. 181 – 186, 1990.

VIEIRA, P. L.; GARCIA, C. B.; GUIMARÃES, H. B.; TORRES, E. A.; PEREIRA, O. L. **Gás Natural: benefícios ambientais no Estado da Bahia**. Salvador: Solisluna. 2005.

WANG, S.; LU, G. CO<sub>2</sub> reforming of methane of Ni catalysts: effects of the support phase and preparation techniques. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 269 – 277, 1998.

WANG, Y. CHIN, Y.H.; ROZMIAREK, R.T.; JOHNSON, B.R.; GAO, Y.; WATSON, J.; TONKOVICH, A.Y.; VANDER WIEL, D.P. Highly active and stable Rh/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane steam reforming. **Catalysis Today**, v. 98, p. 575 – 581, 2004.

WANG, Y. H.; ZHANG, J. C. Hydrogen Production on Ni-Pd-Ce/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst by Partial Oxidation and Steam Reforming of Hydrocarbons for Potential Application in Fuel Cells. **Fuel**, v. 84, p. 1926 – 1932, 2005.

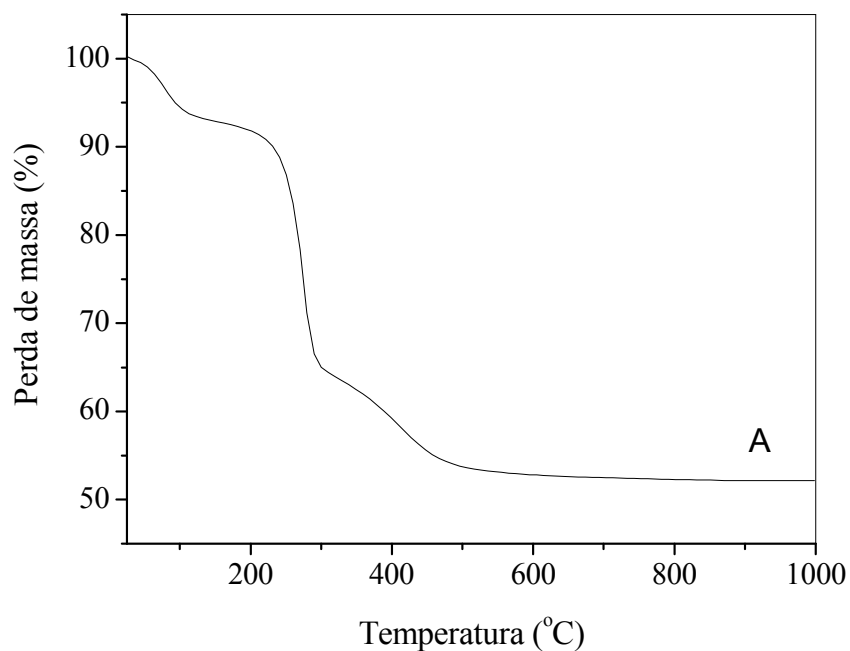
WEBB, P.A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**, Micromeritics Instruments Corporation, Norcross, 1997.

WEI, J.M.; XU, B.Q.; LI, J.L.; CHENG, Z.-X.; ZHU, M.Q. Highly active and stable Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst for syngas production by CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 196, p. L167 – L172, 2000.

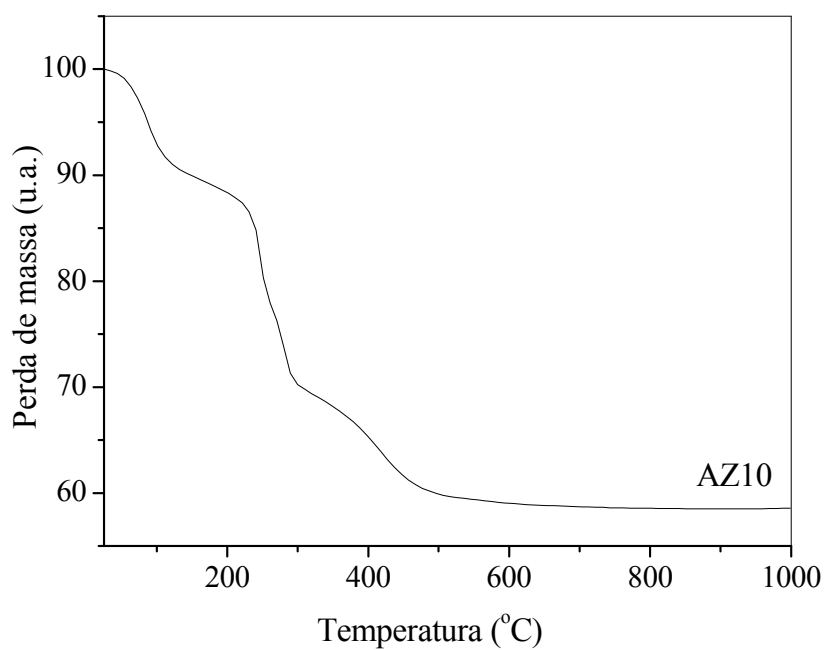
YAN, Q. G.; Wu, T. H.; WENG, W. Z.; TOGHIANI, H.; TOGHIANI, R. K.; WAN, H. L.; PITTMAN, C. U. Partial Oxidation of Methane to H<sub>2</sub> and CO over Rh/SiO<sub>2</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 226, p. 247 – 229, 2004.

YOUN, M.H.; SEO, J.G.; JUNG, J.C.; PARK, S.; PARK, D.R.; LEE, S-B.; SONG, I. K. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalyst supported on ZrO<sub>2</sub> prepared by a sol-gel method: Effect of H<sub>2</sub>O/P123 mass ratio in the preparation of ZrO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, Article in press, 2008.

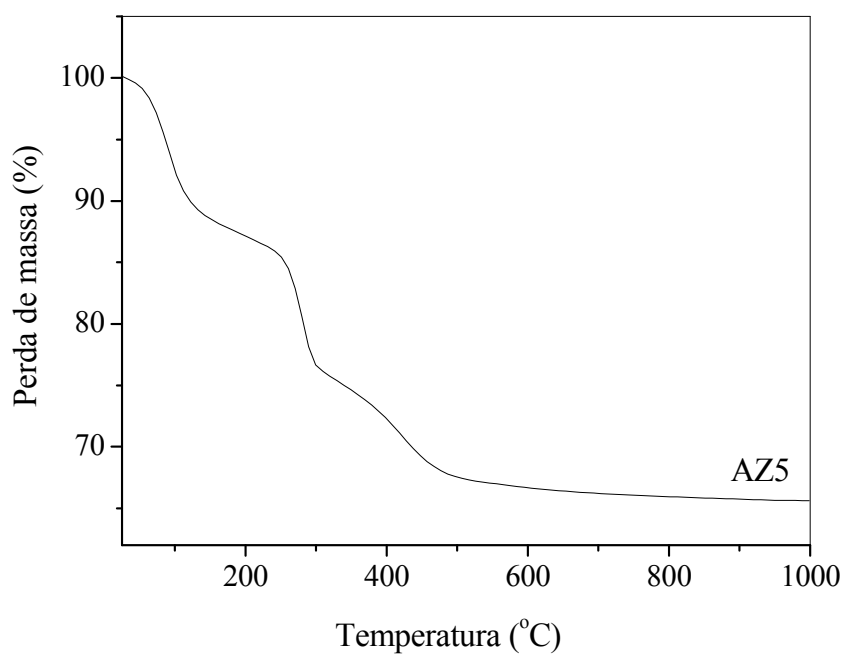
## ANEXOS



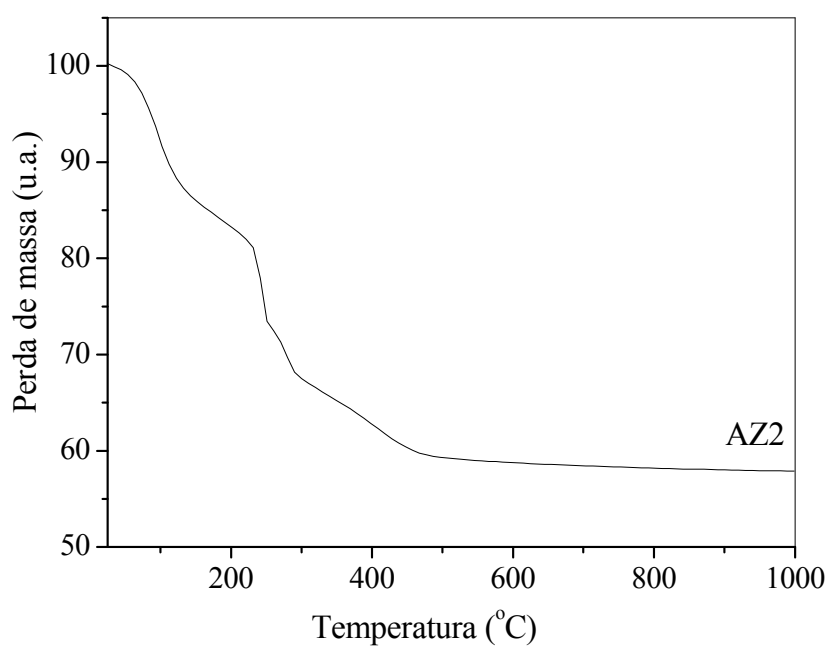
**Figura 5.1.** Curva termogravimétrica (TG) do precursor de óxido de alumínio (Amostra A).



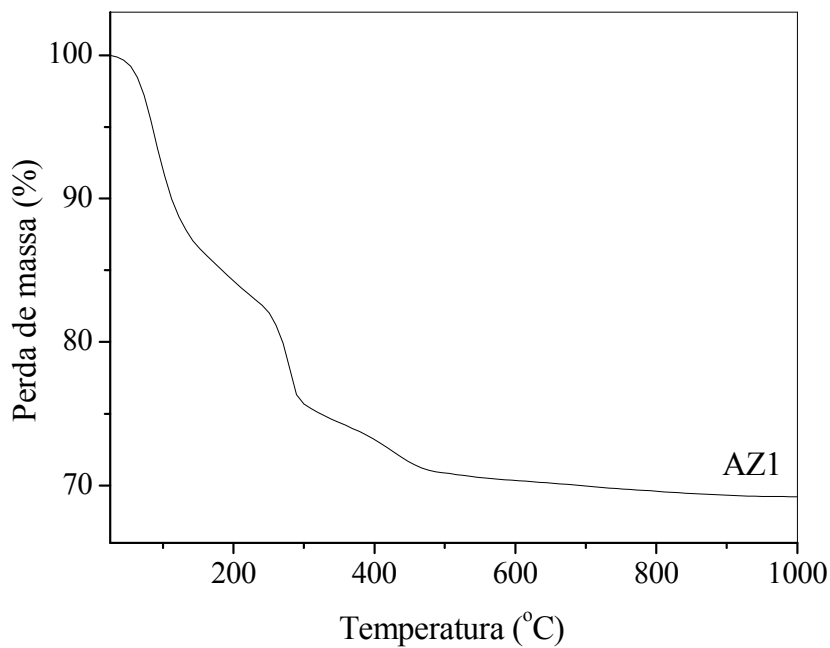
**Figura 5.2.** Curva termogravimétrica (TG) do precursor composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra AZ10).



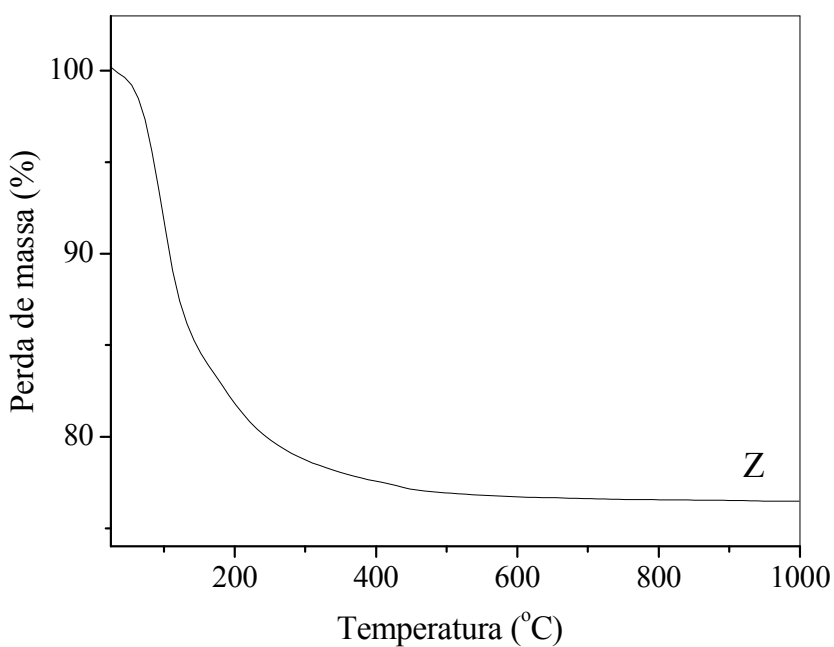
**Figura 5.3.** Curva termogravimétrica (TG) do precursor composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra AZ5).



**Figura 5.4.** Curva termogravimétrica (TG) do precursor composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra AZ2).

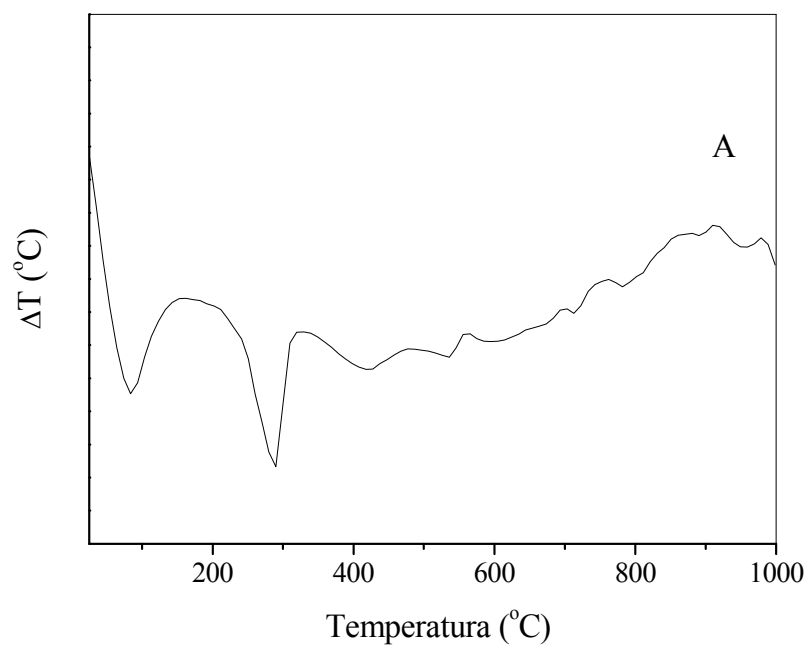


**Figura 5.5.** Curva termogravimétrica (TG) do precursor composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra AZ1).

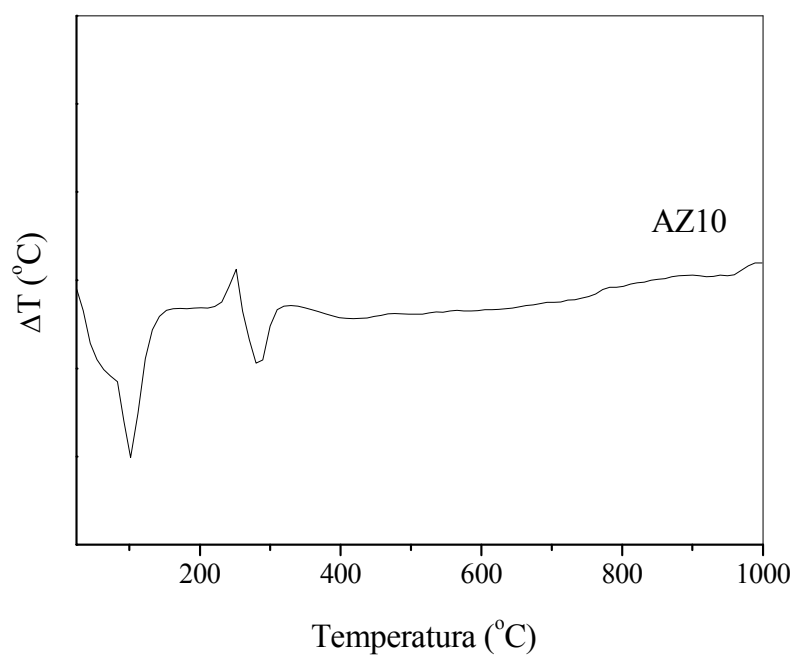


**Figura 5.6.** Curva termogravimétrica (TG) do precursor de óxido de zircônio (Amostra Z).

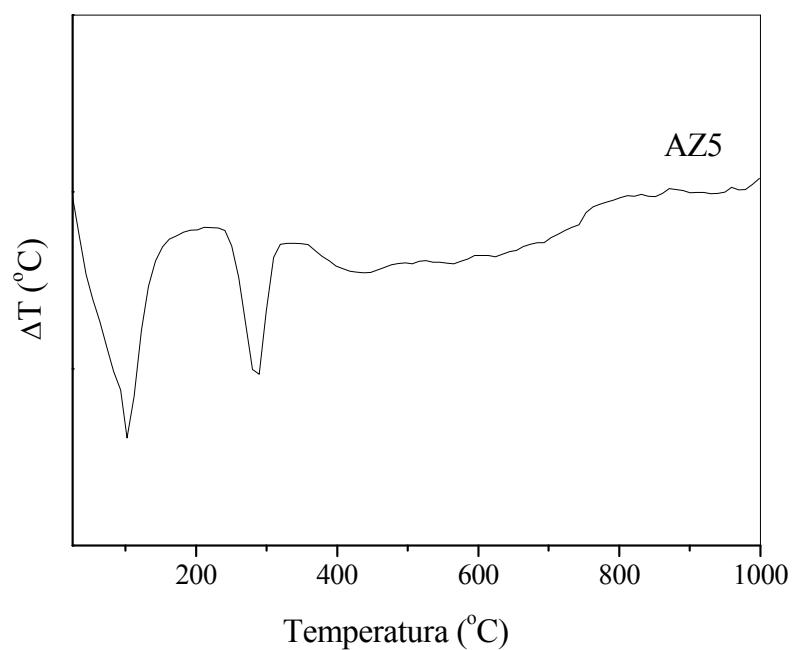




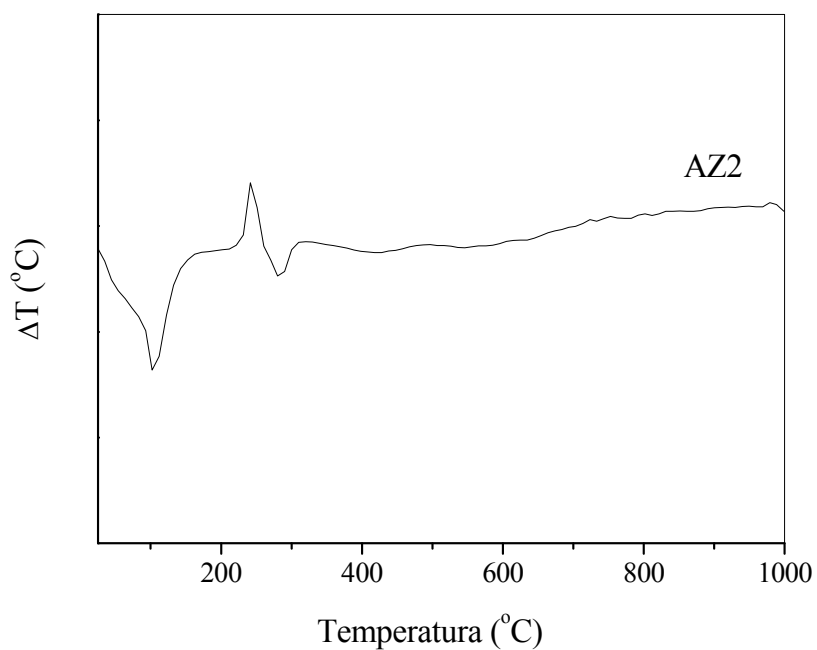
**Figura 5.7.** Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de alumínio (Amostra A).



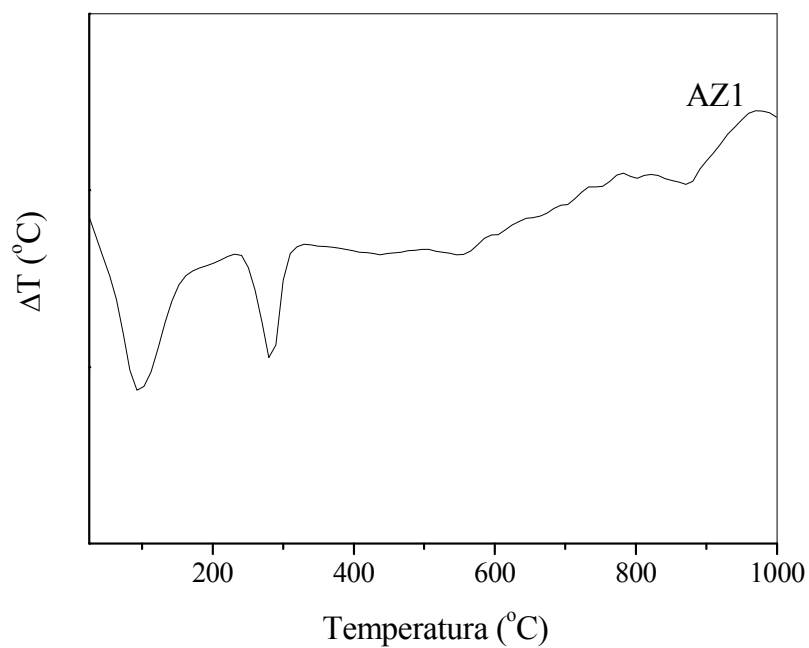
**Figura 5.8.** Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra AZ10).



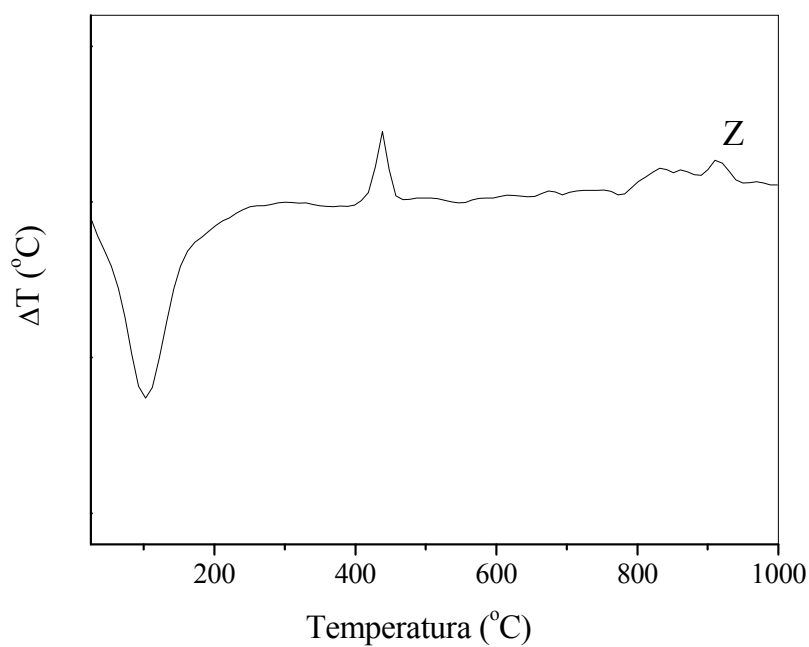
**Figura 5.9.** Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra AZ5).



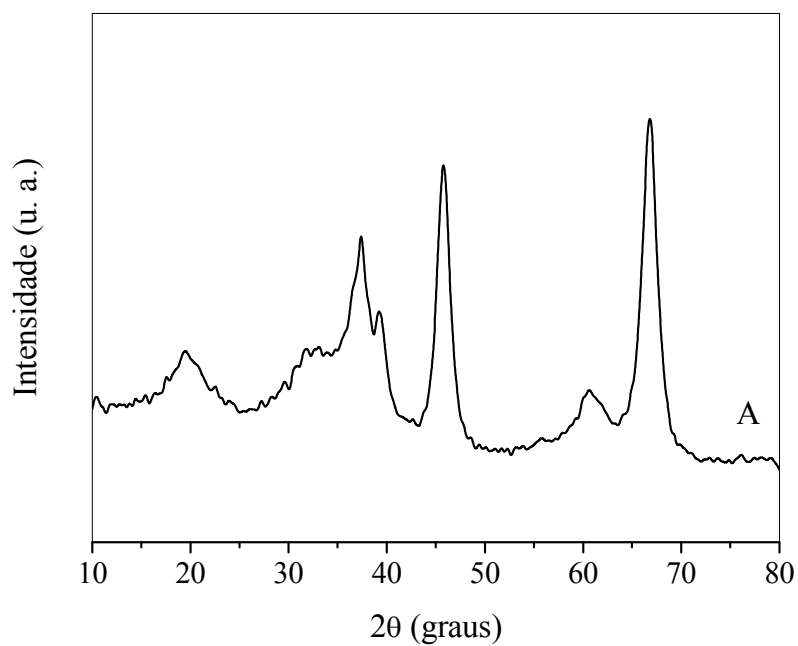
**Figura 5.10.** Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra AZ2).



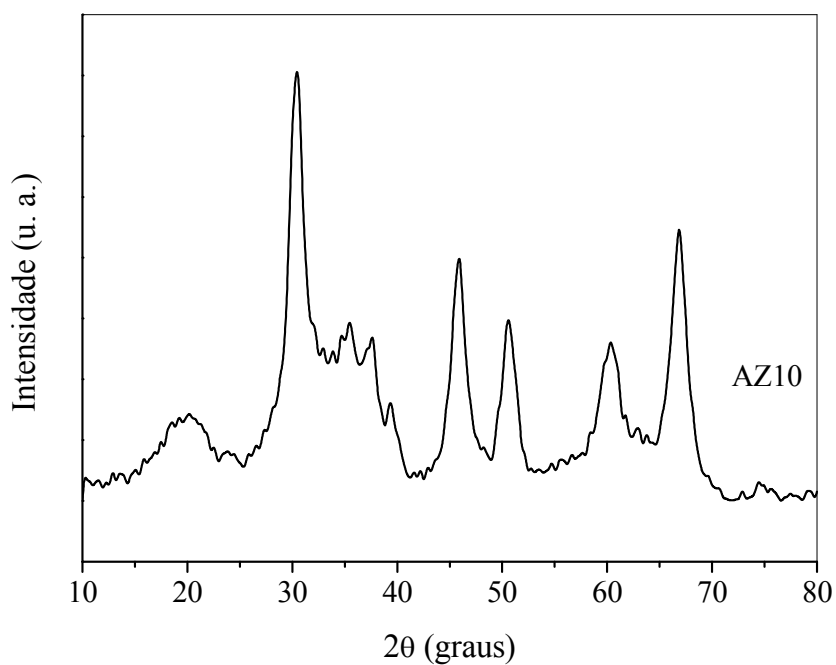
**Figura 5.11.** Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do composto de zircônio e alumínio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra AZ1).



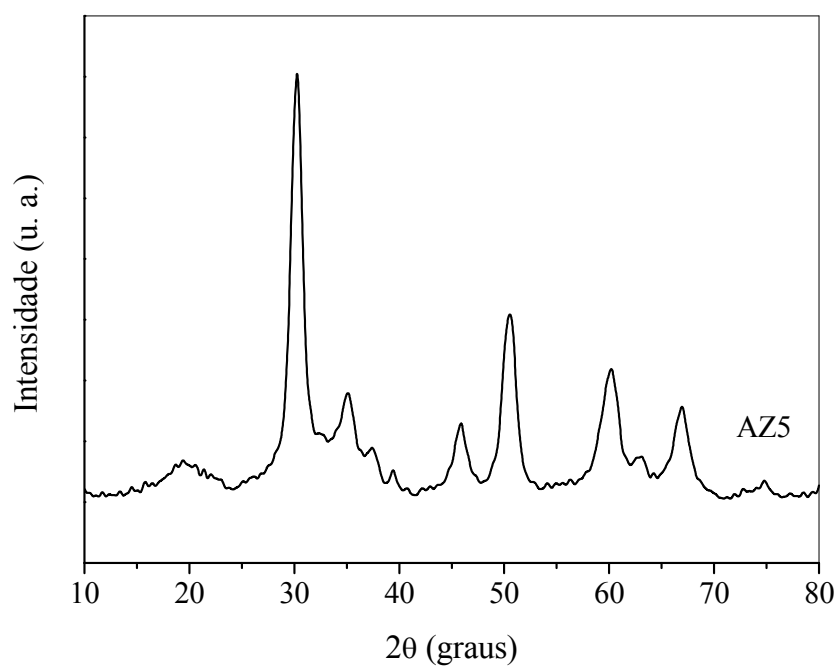
**Figura 5.12.** Curva de análise térmica diferencial (DTA) do precursor do óxido de zircônio (Amostra Z).



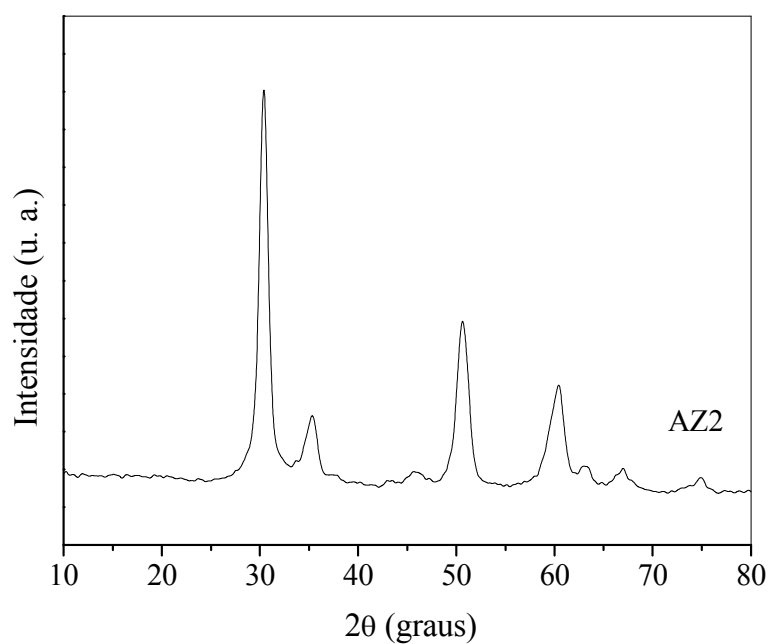
**Figura 5.13.** Difratoograma de raios X do suporte de óxido de alumínio (Amostra A).



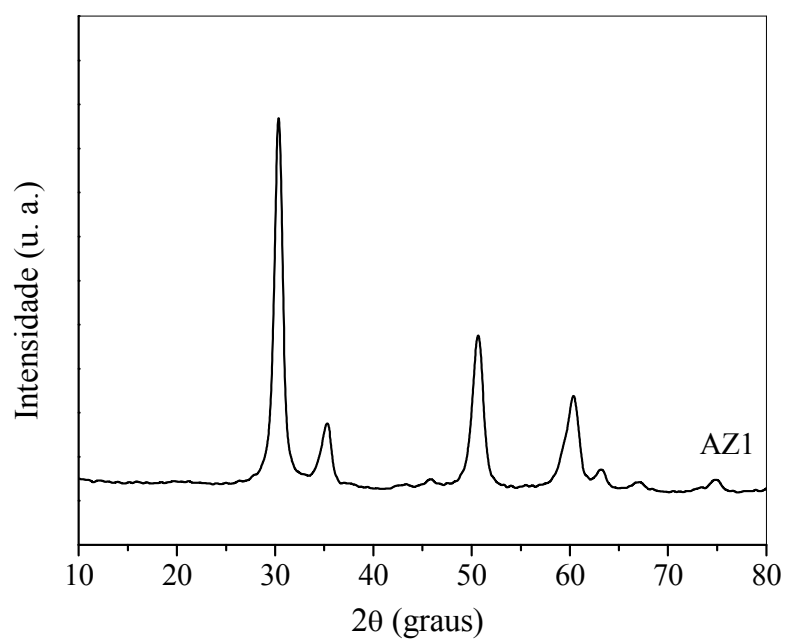
**Figura 5.14.** Difratoograma de raios X do suporte de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra AZ10).



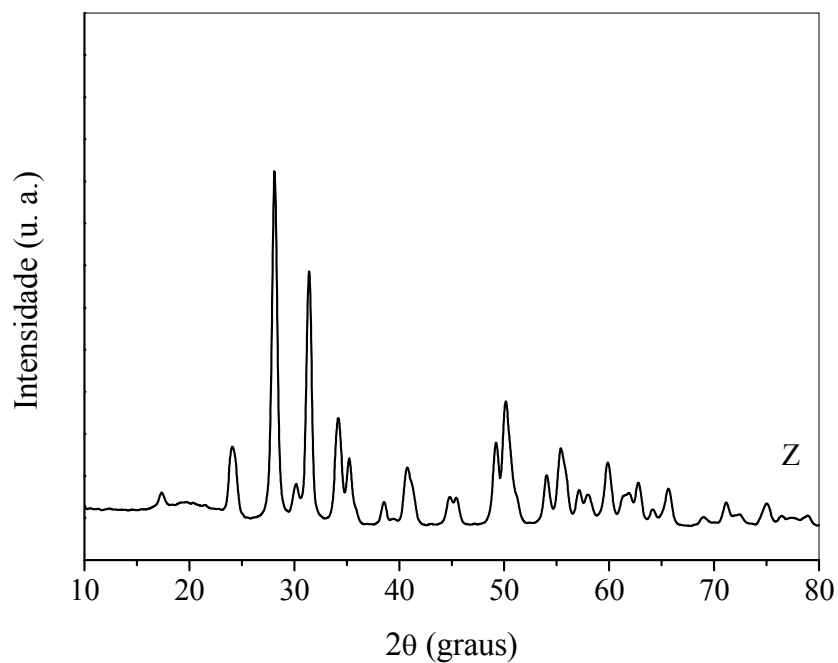
**Figura 5.15.** Difratoograma de raios X do suporte de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra AZ5).



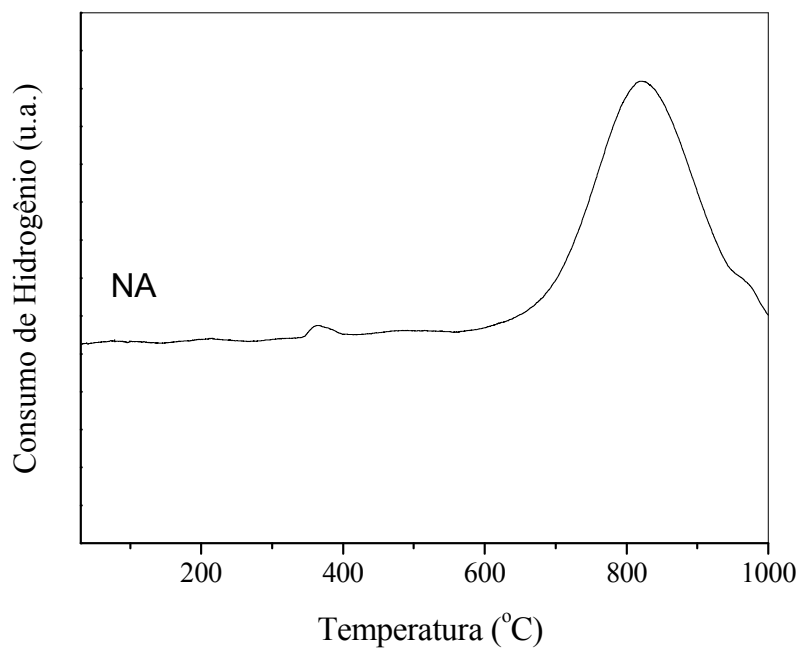
**Figura 5.16.** Difratoograma de raios X do suporte de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra AZ2).



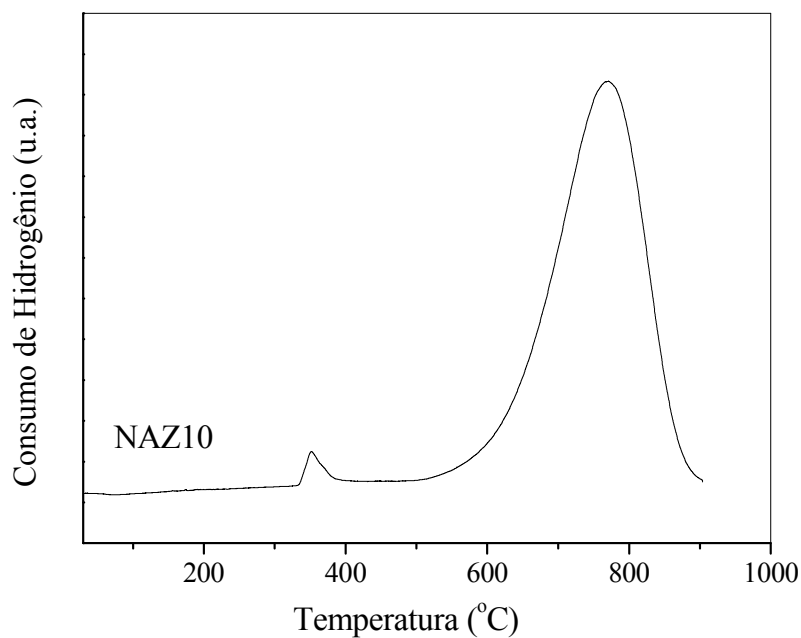
**Figura 5.17.** Difratoograma de raios X do suporte de óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra AZ1).



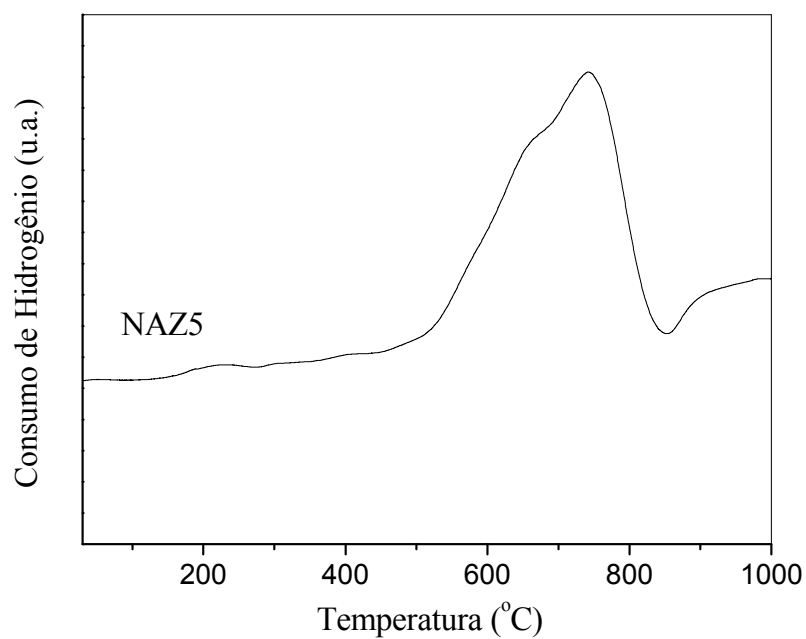
**Figura 5.18.** Difratoograma de raios X do suporte de óxido de zircônio (Amostra Z).



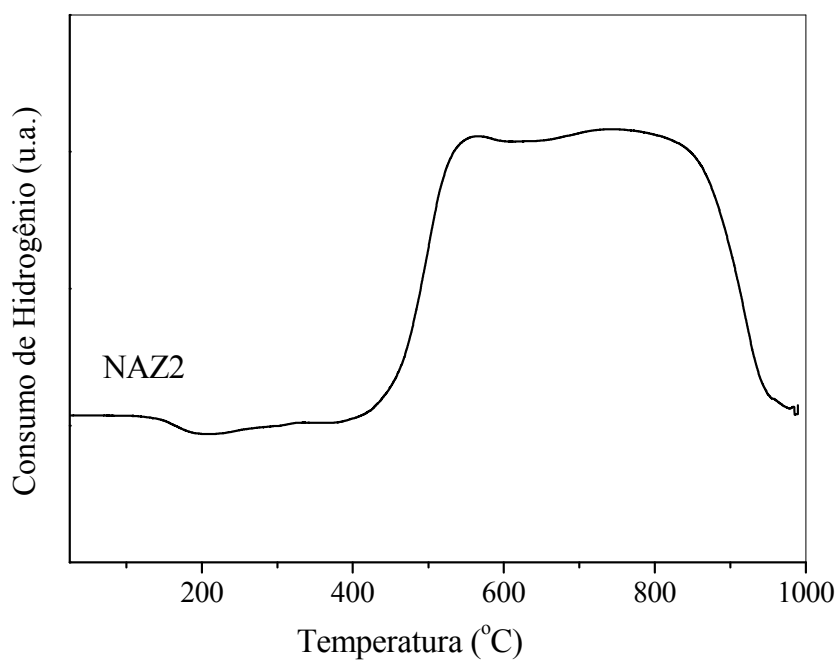
**Figura 5.19.** Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio (Amostra NA).



**Figura 5.20.** Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra NAZ10).

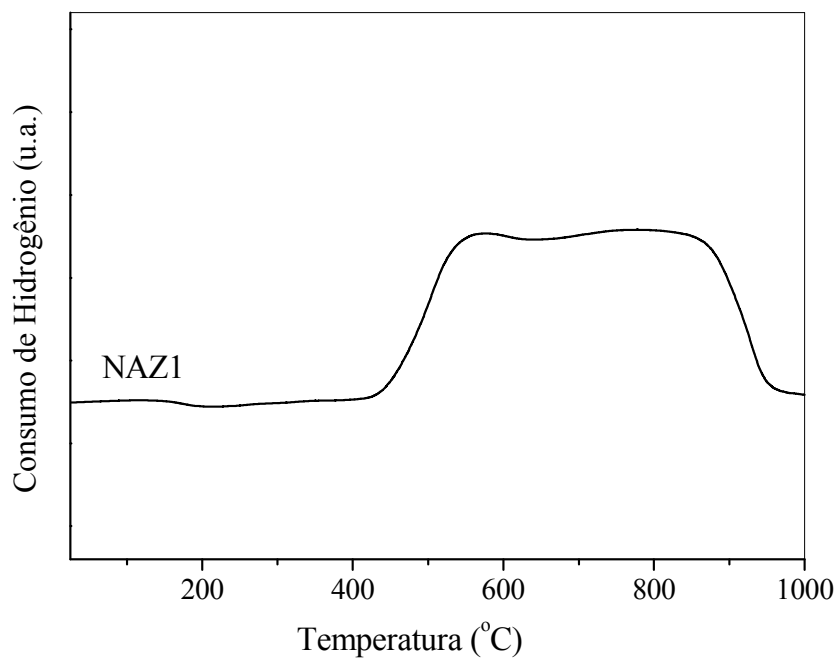


**Figura 5.21.** Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra NAZ5).

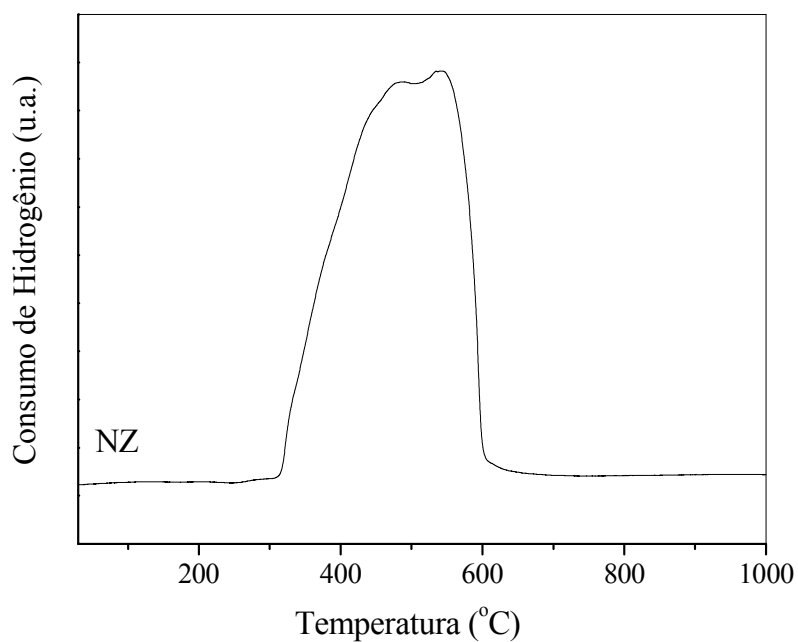


**Figura 5.22.** Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra NAZ2).

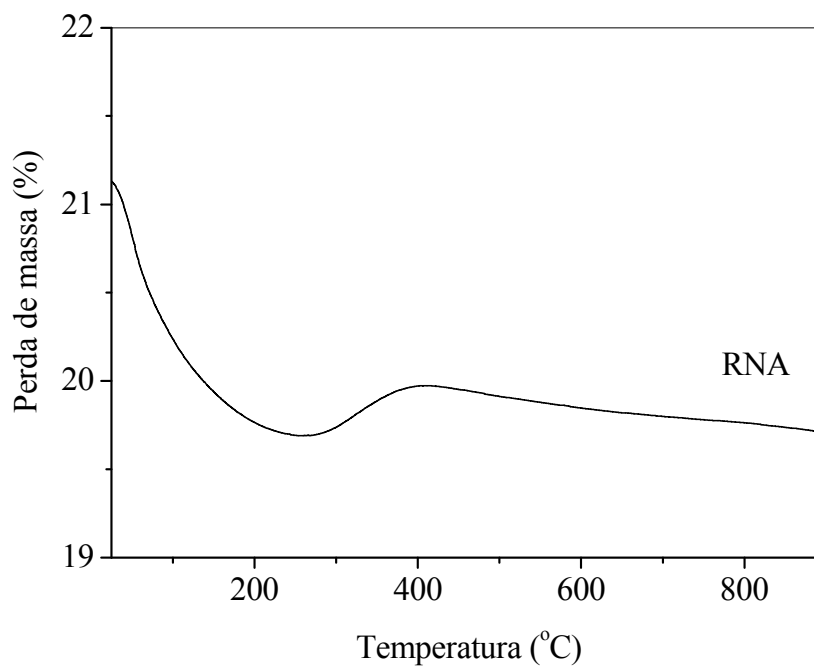




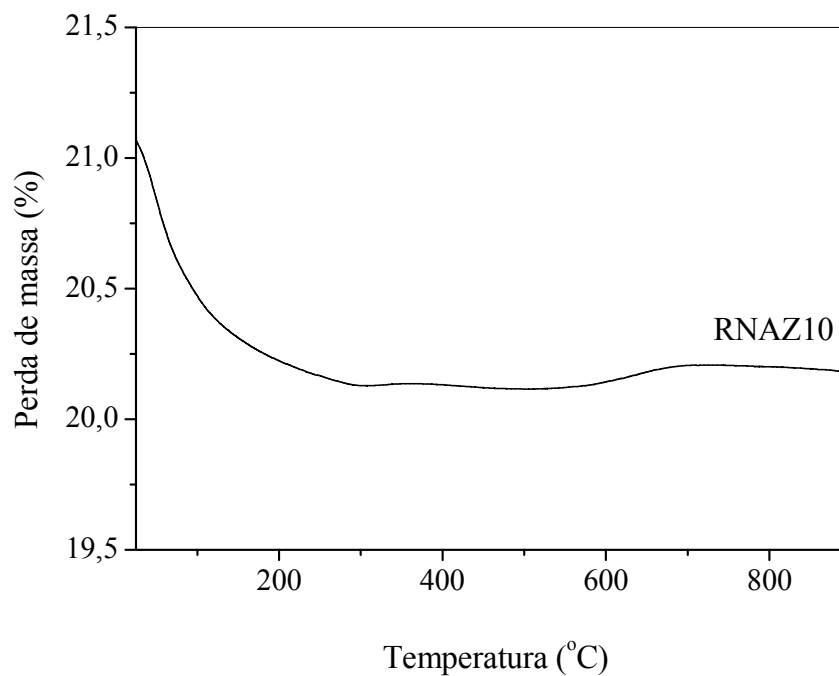
**Figura 5.23.** Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra NAZ1).



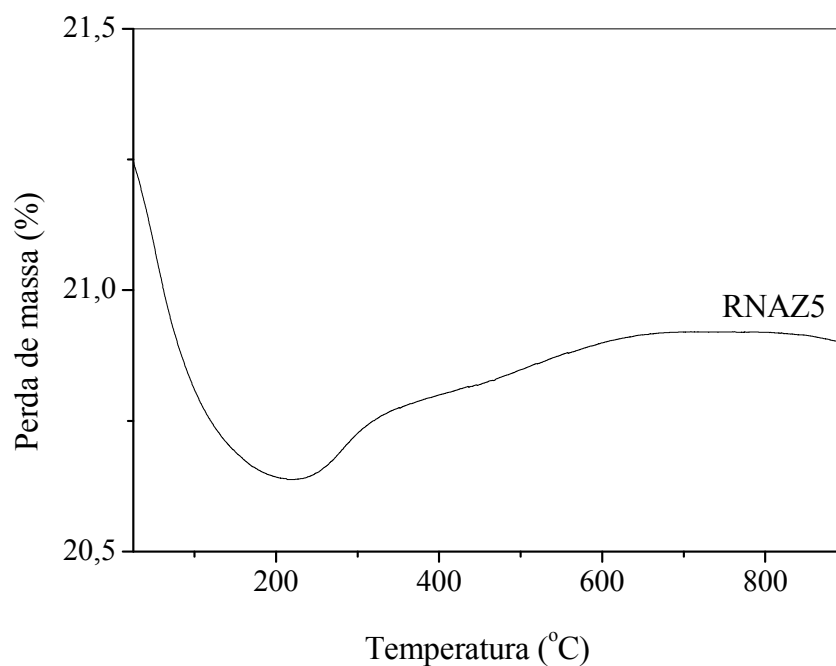
**Figura 5.24.** Perfil de TPR do catalisador de níquel impregnado em óxido zircônio (Amostra NZ).



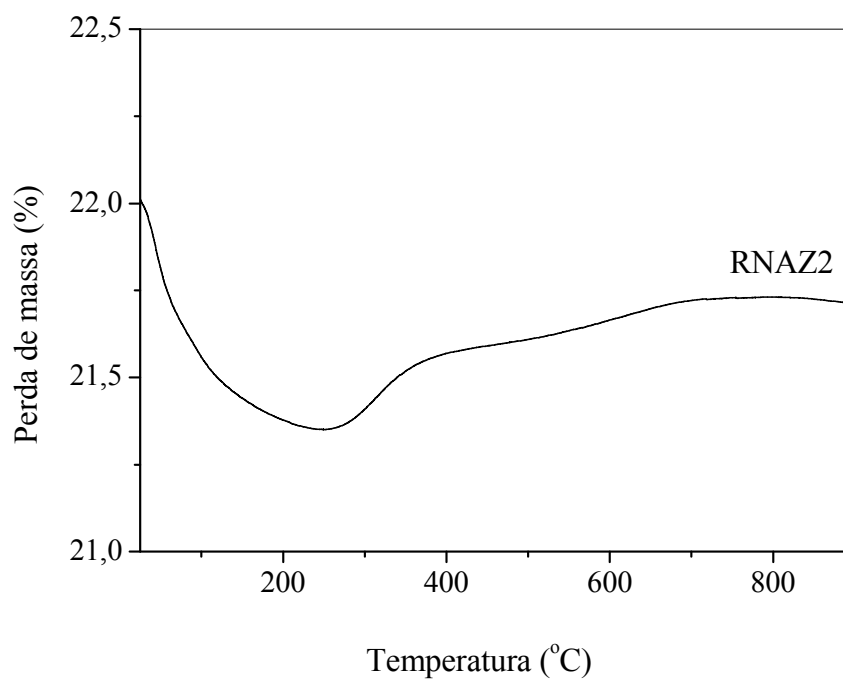
**Figura 5.25.** Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel e rutênio impregnado em alumina (Amostra RNA).



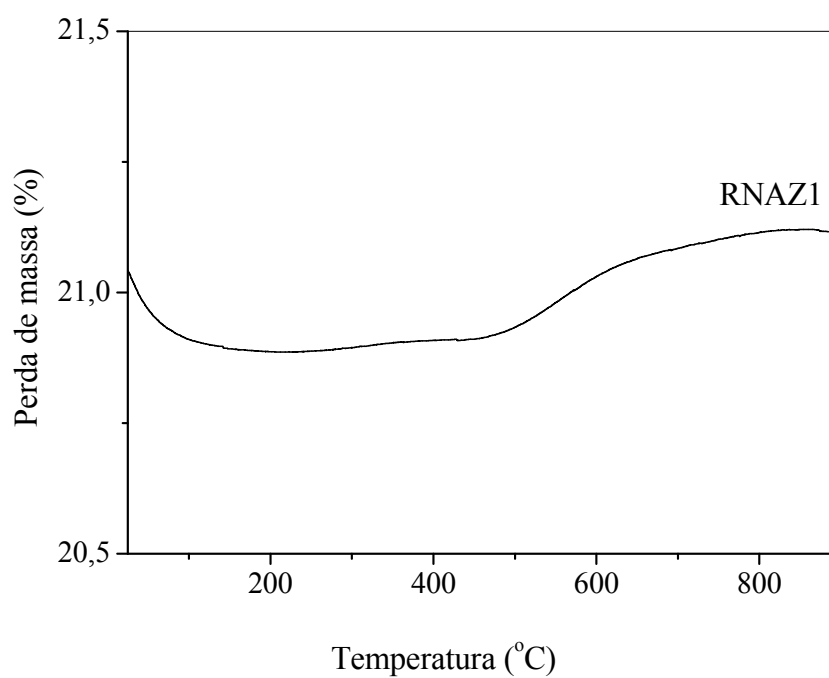
**Figura 5.26.** Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 10 (Amostra NAZ10).



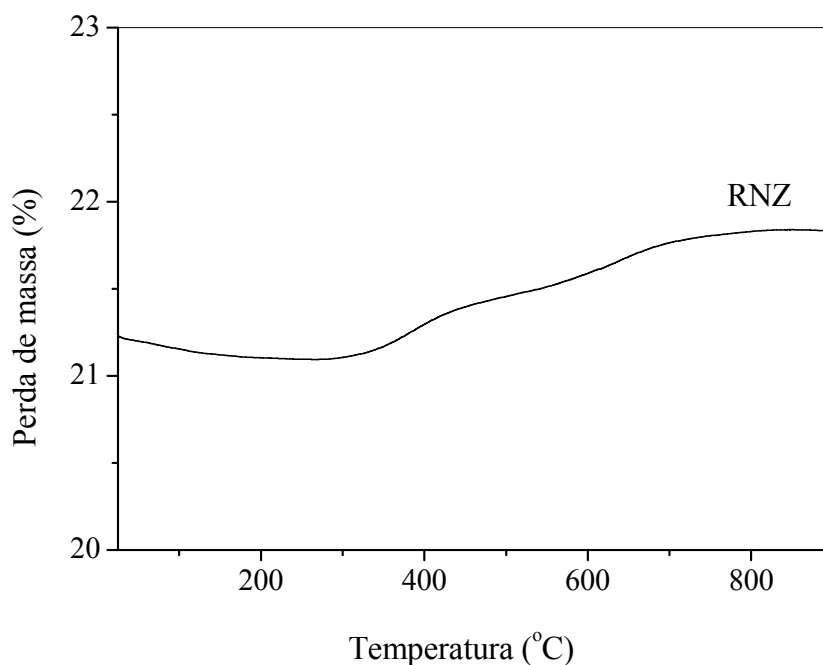
**Figura 5.27.** Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 5 (Amostra NAZ5).



**Figura 5.28.** Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 2 (Amostra NAZ2).



**Figura 5.29.** Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel impregnado em óxido de alumínio e zircônio com razão molar Al/Zr = 1 (Amostra NAZ1).



**Figura 5.30.** Curva termogravimétrica (TG) do catalisador usado de níquel e rutênio impregnado em óxido de zircônio (Amostra RNZ).