

CAMILA GASPODINI TACHINSKI

**OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA A SECO DE METANO E DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO CATALISADOR DE NÍQUEL LIOFILIZADO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Coorientadores:

Prof. Dr. Michael Peterson

Prof. Dr<sup>a</sup>. Elaine Virmond

Florianópolis  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Tachinski, Camila Gaspodini

Obtenção de Gás de Síntese a partir da Reforma a Seco de Metano e Dióxido de Carbono Utilizando Catalisador de Níquel Liofilizado / Camila Gaspodini Tachinski ; orientador, Humberto Jorge José ; coorientador, Michael Peterson ; coorientadora, Elaine Virmond. Florianópolis, 2018.

85 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Reforma a seco. 3. Catalisador. 4. Liofilização. I. José, Humberto Jorge. II. Peterson, Michael. III. Virmond, Elaine. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

CAMILA GASPODINI TACHINSKI

**OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA A SECO DE METANO E DIÓXIDO DE CARBONO UTILIZANDO CATALISADOR DE NÍQUEL LIOFILIZADO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 27 de março de 2018.

---

Prof. Cíntia Soares, Dr<sup>a</sup>.  
Coordenadora do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Prof.º Humberto Jorge José, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.º Agenor De Noni Junior, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.º Maykon Cargnin, Dr.  
Universidade do Extremo Sul Catarinense



Este trabalho é dedicado aos meus pais, Santino e Marlene, que abdicaram de seus sonhos para que os meus se tornassem realidade.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pela conquista de mais um desafio.

Aos meus pais, Santino Tachinski e Marlene Maria Gaspodini Tachinski, que se doaram por inteiros e renunciaram aos seus sonhos para que os meus se tornassem realidade. Muito obrigado por me ensinarem a viver com dignidade, por todo amor, carinho e compreensão. Tudo o que tenho devo a vocês, sempre.

À minha família em especial à minha irmã, Tatiane Gaspodini Tachinski Hoepers, ao meu cunhado Ederson Hoepers, ao meu afilhado e sobrinho Lorenzo Tachinski Hoepers e ao meu irmão, José Claudio Rodrigues Gaspodini pelo amor incondicional, amizade e carinho.

Aos meus amigos Eduardo B. Serafim, Leticia M. da Silveira, Luiz H. Z. Alexandre e Luiz R. Alexandre pelo companheirismo e apoio.

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA/UFSC) e do Laboratório de Reatores e Processos Industriais (LabRePI/UNESC) em especial à Camilla Daniela Moura Nickel que com todo seu conhecimento e paciência me ajudou durante o período do mestrado.

Aos professores Dr. Humberto Jorge José e ao Dr. Michael Peterson pela orientação, apoio, dedicação, oportunidade e confiança.

Ao laboratório central de microscopia eletrônica (LCME) da UFSC pela disponibilidade de realização das análises de MEV e EDS.

E a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação pessoal e profissional, o meu muito obrigado.



“É exatamente disso que a vida é feita: de momentos! Momentos os quais temos que passar, sendo bons ou não, para o nosso próprio aprendizado, por algum motivo. Nunca esquecendo do mais importante: nada na vida é por acaso. Absolutamente nada. Por isso, temos que nos preocupar em fazer a nossa parte, da melhor forma possível. A vida nem sempre segue a nossa vontade, mas ela é perfeita naquilo que tem que ser.”

(Chico Xavier)



## RESUMO

A reforma a seco do metano é um processo relevante do ponto de vista ambiental uma vez que consome  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , gases responsáveis pelo efeito estufa, e produz o gás de síntese. Este é utilizado para a obtenção de produtos químicos de valor agregado, como combustíveis sintéticos, metanol e hidrogênio. Além disso, a reforma com  $\text{CO}_2$  é a mais vantajosa em certas aplicações, pois fornece gás de síntese com menor relação  $\text{H}_2/\text{CO}$ , tornando-se adequada à reação de Fischer-Tropsch por exemplo. Catalisadores de níquel e alumina são reconhecidos como os mais efetivos nas reações de reforma do metano, devido ao baixo custo e alta atividade. O objetivo desse trabalho é sintetizar catalisadores de níquel liofilizados e comparar o comportamento destes com um catalisador comercial (CCom) no processo de reforma a seco do metano com dióxido de carbono. Foram preparados catalisadores de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  via método sol-gel e liofilizados variando-se o percentual da fase ativa em 5% (LNi5), 10% (LNi10), 15% (LNi15) e 20% (LNi20). As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de FTIR, DRX, EDS, MEV e Adsorção Física de Nitrogênio (Método BET). Os testes catalíticos foram realizados em uma termobalança nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C durante 5 horas. Todos os catalisadores se mostraram ativos e estáveis na reação de reforma, exceto o catalisador LNi5 e o CCom nas temperaturas de 600 °C e 700 °C, que tiveram a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  próximas a zero. O catalisador LNi10 a 800 °C apresentou a maior produção de gás de síntese (0,82  $\mu\text{mol}/\text{min}$  de  $\text{H}_2$  e 0,95  $\mu\text{mol}/\text{min}$  de  $\text{CO}$ ) e uma razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 0,87. O CCom apresentou maior deposição de coque a 600 °C com 2,26 mg o que representa 4,52% da massa inicial de catalisador. O aumento do teor de níquel de 5% para 10% resultou em um ganho de gás de síntese de 1,31  $\mu\text{mol}/\text{min}$ , 0,86  $\mu\text{mol}/\text{min}$  e 1,25  $\mu\text{mol}/\text{min}$  para as temperaturas de 600 °C, 700°C e 800°C respectivamente. O incremento do teor da fase ativa de 10% para 15% e 20% não apresentou resultados significativos na produção de gás de síntese. O processo de liofilização na etapa de secagem do catalisador se mostrou bastante satisfatório na reação de reforma a seco do metano produzindo razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  próximas a 1 que é o valor teórico.

**Palavras-chave:** Reforma a seco 1. Catalisador 2. Liofilização 3.



## ABSTRACT

A dry reform of methane is an environmentally relevant process because consumes  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ , gases responsible for the greenhouse effect, and produces the syngas. This is used to obtain value added chemicals products such as synthetic fuels, methanol and hydrogen. In addition, a reforming with  $\text{CO}_2$  is the most advantageous in certain applications for the supply of syngas with lower  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio, making it suitable for the Fischer-Tropsch reaction for example. Nickel and alumina catalysts are recognized as the most effective in methane reforming reactions due to low cost and high activity. The objective of the work is to synthesize lyophilized nickel catalysts and to compare the behavior of these catalysts with a commercial catalyst (CCom) in the process of dry reforming methane with carbon dioxide.  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts were prepared by sol-gel method and lyophilized by varying the percentage of active phase in 5% (LNi5), 10% (LNi10), 15% (LNi15) and 20% (LNi20). As samples were characterized by techniques of FTIR, DRX, EDS, MEV and Physical Nitrogen Adsorption (BET Method). The catalytic tests were performed on a thermobalance at temperatures of 600 °C, 700 °C and 800 °C for 5 hours. All catalysts are exhibited and are active in the reforming reaction except the LNi5 and CCom catalysts at temperatures of 600 °C and 700 °C, which has a  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio around zero. The LNi10 catalyst at 800 °C has a higher production of syngas (0,82  $\mu\text{mol}/\text{min}$   $\text{H}_2$  and 0,95  $\mu\text{mol}/\text{min}$   $\text{CO}$ ) and an  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio of 0,87. The CCom showed higher carbon deposition at 600 °C with 2,26 mg which represents 4,52% of the initial mass of the catalyst. The increase of the nickel content from 5% to 10% resulted in a syngas gain of 1,31  $\mu\text{mol}/\text{min}$ , 0,86  $\mu\text{mol}/\text{min}$  and 1,25  $\mu\text{mol}/\text{min}$  for the temperatures of 600 °C, 700 °C and 800 °C respectively. The increase of the active phase theory from 10% to 15% and 20% did not present significant results in the production of syngas. The lyophilization process in the drying stage of the catalyst has proved to be quite satisfactory in the dry reforming reaction of the methane yielding  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratios at 1 a is a theoretic value.

**Keywords:** Dry reforming 1. Catalyst 2. Lyophilization 3.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produtos obtidos a partir do gás de síntese. ....	27
Figura 2 – Rotas de produção de gás de síntese. ....	29
Figura 3 - Mecanismo das reações de reforma a seco do metano. ....	35
Figura 4 - Difractogramas de raios X das diferentes fases da alumina. ..	38
Figura 5 - Micrografia obtida por MEV do catalisador 5% de Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após a reforma a seco do metano.....	40
Figura 6 - <i>Road Map</i> . ....	45
Figura 7 - Preparo do catalisador. ....	46
Figura 8 - Maturação do gel. ....	47
Figura 9 - Ultrafreezer.....	48
Figura 10 - Liofilizador. ....	48
Figura 11- Catalisador liofilizado a) LNi5, b) LNi10, c) LNi15 e d) LNi20. ....	49
Figura 12 - Esquema ilustrativo do analisador termogravimétrico com dosagem de gás e vapor e sistema de controle de pressão - termobalança Dyntherm HP-ST. ....	52
Figura 13 - Termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST. ....	53
Figura 14 - (a) Célula de medição da balança e (b) estrutura de cerâmica para a proteção da amostra. ....	53
Figura 15 - Cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID.....	54
Figura 16 - Fluxograma das etapas reacionais. ....	56
Figura 17- Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom. ....	57
Figura 18 - Difractogramas de raio X (DRX) para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom. ....	58
Figura 19 - Espectros de dispersão de energia (EDS) para os catalisadores (a) LNi5, (b) LNi10, (c) LNi15, (d) LNi20 e (e) CCom..	59
Figura 20 - Imagens da análise MEV para o catalisador LNi5 com aumento a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 3000x.....	62
Figura 21 - Imagens da análise MEV para o catalisador LNi10 com aumento a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 3000x.....	62
Figura 22 - Imagens da análise MEV para o catalisador LNi15 com aumento a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 3000x.....	63
Figura 23 - Imagens da análise MEV para o catalisador LNi20 com aumento a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 3000x.....	63
Figura 24 - Imagens da análise MEV para o catalisador CCom com aumento a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 3000x.....	64
Figura 25 - Razão H <sub>2</sub> /CO a 600 °C na reforma a seco do metano.....	66
Figura 26 - Razão H <sub>2</sub> /CO a 700 °C na reforma a seco do metano.....	68

Figura 27 - Razão $H_2/CO$ a 800 °C na reforma a seco do metano.....	69
Figura 28 – Massa de coque depositada nos catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom ao final da reação de reforma a seco do metano nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C.....	71
Figura 29 - Catalisador (a) antes e (b) após a reação de reforma a seco do metano.....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reações que ocorrem na reforma do metano.....	29
Tabela 2 - Nomenclatura dos catalisadores sintetizados. ....	46
Tabela 3 - Características dos dois módulos da termobalança Dyntherm HP-ST.....	51
Tabela 4 - Características do cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID <i>Shimadzu</i> e do metanador MTZ-1 acoplado.....	54
Tabela 5 - Percentual de níquel (%), área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume de poros e diâmetro de poros para os LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom. ....	65
Tabela 6 - Razão $H_2/CO$ , o número de mols de $H_2$ e de $CO$ e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano a 600 °C. ....	65
Tabela 7 - Razão $H_2/CO$ , o número de mols de $H_2$ e de $CO$ e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano a 700 °C. ....	67
Tabela 8 - Razão $H_2/CO$ , o número de mols de $H_2$ e de $CO$ e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano a 800 °C. ....	68
Tabela 9 - Razão $H_2/CO$ , o número de mols de $H_2$ e de $CO$ e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano 600 °C, 700 °C e 800 °C.....	70



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

B.E.T- Brunauer-Emmett-Teller

BJH- Barret-Joyer-Halenda

DRX- Difractometria de raios X

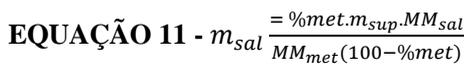
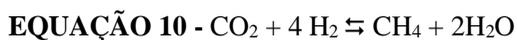
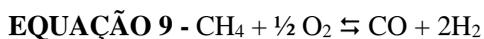
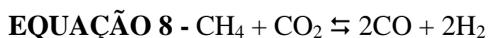
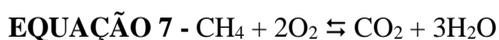
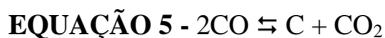
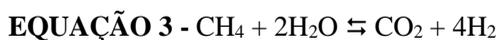
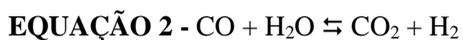
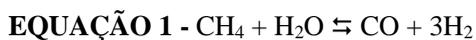
EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

FTIR- Espectroscopia na região do infravermelho

MEV- Microscopia eletrônica de varredura



## EQUAÇÕES





## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
1.1	OBJETIVOS .....	26
1.1.1	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>26</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>26</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>27</b>
2.1	GÁS DE SÍNTESE .....	27
2.2	REAÇÕES DE REFORMA PARA OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE .....	28
2.2.1	<b>Reforma a Vapor do Metano</b> .....	<b>30</b>
2.2.2	<b>Oxidação Parcial do Metano</b> .....	<b>31</b>
2.2.3	<b>Reforma Autotérmica</b> .....	<b>31</b>
2.2.4	<b>Reforma a Seco</b> .....	<b>32</b>
2.2.4.1	Mecanismos da Reação de Reforma a Seco .....	34
2.3	CATALISADORES .....	35
2.3.1	<b>Fase Ativa</b> .....	<b>36</b>
2.3.2	<b>Suportes Catalíticos</b> .....	<b>37</b>
2.3.3	<b>Deposição do Carbono</b> .....	<b>39</b>
2.3.4	<b>Método de Síntese</b> .....	<b>40</b>
2.3.4.1	Método Sol-gel.....	40
2.4	ESTUDOS REALIZADOS EM TERMOBALANÇA.....	40
2.5	LIOFILIZAÇÃO .....	41
2.5.1	<b>Estágios da Liofilização</b> .....	<b>42</b>
2.5.1.1	Estágio de congelamento.....	42
2.5.1.2	Estágio de secagem primária.....	43
2.5.1.3	Estágio de secagem secundária .....	44
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>45</b>
3.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	45
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	49
3.2.1	<b>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)</b> .....	<b>50</b>

<b>3.2.2</b>	<b>Difratometria de Raio X (DRX).....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Energia Dispersiva (EDS) .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Adsorção Física de Nitrogênio (Método B.E.T) .....</b>	<b>50</b>
<b>3.3</b>	<b>REAÇÕES DE REFORMA.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Equipamentos Utilizados.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.1.1</b>	<b>Termobalança.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.1.2</b>	<b>Cromatógrafo .....</b>	<b>54</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Reação de Reforma a Seco do Metano .....</b>	<b>55</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....</b>	<b>57</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Difratometria de Raio X (DRX).....</b>	<b>58</b>
<b>4.1.3</b>	<b>Energia Dispersiva (EDS) .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1.5</b>	<b>Adsorção Física de Nitrogênio (Método BET) .....</b>	<b>64</b>
<b>4.2</b>	<b>REAÇÃO DE REFORMA A SECO .....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Teste Catalítico a 600 °C.....</b>	<b>65</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Teste Catalítico a 700 °C.....</b>	<b>67</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Teste Catalítico a 800 °C.....</b>	<b>68</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Avaliação dos catalisadores.....</b>	<b>70</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A reforma a seco do metano tem recebido atenção nos últimos anos devido a utilização do metano e dióxido de carbono que quando em excesso na atmosfera intensificam o efeito estufa, passando a ser nocivo ao planeta. A reação catalítica produz o gás de síntese ( $H_2$  e  $CO$ ), que é usado para sintetizar diversos produtos químicos, tais como metanol e éter dimetílico, ou reações de Fischer-Tropsch - processo químico para produção de hidrocarbonetos líquidos como gasolina, querosene e lubrificantes a partir do petróleo. (ABDOLLAHIFAR; HAGHIGHI e BABALUO, 2014; ALIPOUR; REZAEI e MESHKANI, 2014; AL-FATESH; FAKEEHA e ABASAEED, 2011).

O grande obstáculo no processo de reforma a seco é desenvolver um catalisador que apresente alta atividade e estabilidade catalítica (SOUZA, 2004) e que seja resistente à deposição de carbono na superfície, evitando a desativação do mesmo (USMAN; WAN DAUD e ABBAS, 2015). Além disso, esses novos catalisadores precisam ser economicamente viáveis à aplicação em escala industrial.

Catalisadores dopados com metais nobres como Rh, Ru, Pd, Ir e Pt e metais não nobres como Fe, Co e Ni apresentam alta atividade, seletividade e são resistentes a deposição de coque na superfície quando aplicados nos processos de reforma (GONÇALVES *et al.*, 2005). Os catalisadores baseados em níquel, e particularmente níquel impregnado em alumina ( $Ni/Al_2O_3$ ), tem sido reconhecidos como os mais efetivos nas reações de reforma a seco de metano devido ao seu baixo custo e à alta atividade (BERROCAL, 2009).

A liofilização é um dos processos mais utilizados no mercado para a conservação de produtos biológicos, pois envolve dois métodos de conservação, o congelamento e a desidratação. As vantagens desse método são: o longo tempo de prateleira, a ausência de produtos químicos, produtos com estrutura inalterada e ausência de oxigênio no processo, o que dificulta a oxidação do produto, dentre outros. Em se tratando de síntese de catalisadores, essas duas últimas características se mostram bastante interessantes uma vez que os mesmos precisam ter sua estrutura inalterada na secagem para garantir a presença dos sítios ativos e manter a porosidade.

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a produção de gás de síntese no processo de reforma a seco do metano utilizando catalisadores liofilizados ativos e estáveis dopados com níquel e suportados em alumina. O potencial inovador deste estudo está

no uso da liofilização como etapa de secagem e conservação de catalisadores uma vez que há poucos estudos na literatura a respeito.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Estudar a produção de gás de síntese a partir da reforma a seco do metano e dióxido de carbono utilizando catalisador de níquel e alumina liofilizados como alternativa para redução do efeito estufa.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalisadores de níquel liofilizados ativos e estáveis para a reação de reforma de metano e dióxido de carbono;
- Avaliar o efeito do teor de níquel sobre o desempenho dos catalisadores em diferentes temperaturas de operação;
- Caracterizar os catalisadores pelas técnicas de FTIR, DRX, EDS, MEV e adsorção física de nitrogênio;
- Definir os parâmetros operacionais para a reação de reforma a seco e;
- Realizar a reação de reforma a seco do metano com dióxido de carbono.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese é uma mistura de gás de hidrogênio ( $H_2$ ) e monóxido de carbono (CO), comumente utilizado em processos químicos e também é a principal matéria-prima para a síntese de hidrocarbonetos líquidos na faixa da gasolina e diesel, via síntese de Fisher-Tropsch (COSTA, 2012).

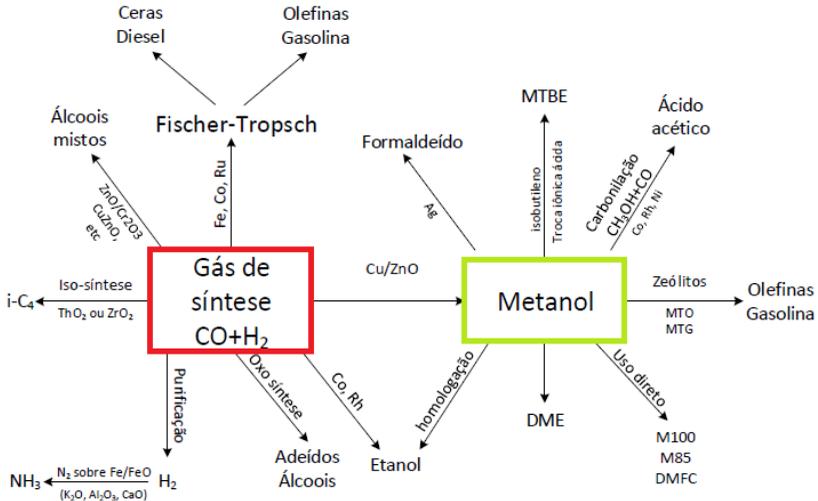
O desenvolvimento inicial da tecnologia Fischer-Tropsch aconteceu na Alemanha. Considerando o perfil geológico do território, que apresentava escassez de petróleo, buscou-se uma alternativa à produção de combustíveis fósseis que não utilizasse o óleo cru como principal insumo. Com isso, no início de 1920, dois cientistas alemães, Franz Fischer e Hans Tropsch, começaram a desenvolver o processo que ficou conhecido como Fischer-Tropsch (PINHEIRO e ALMEIDA, 2012).

Esse processo consistia na geração de uma mistura gasosa de hidrogênio ( $H_2$ ) e monóxido de carbono (CO) que, em contato com um catalisador específico em condições adequadas de temperatura e pressão, se convertia numa mistura de hidrocarbonetos líquidos. A mistura  $H_2/CO$ , insumo da conversão catalítica, era obtida por meio da passagem de vapor d'água sobre o carvão mineral em condições controladas. Desde então, a mistura  $H_2/CO$  passou a ser denominada de gás de síntese (DUNHAM, F.B. *et al.*, 2003).

Além da aplicação no processo de Fisher-Tropsch, o gás de síntese pode ser empregado para sintetizar diversos produtos, tais como: metanol, amônia, etanol, gasolina, olefinas, DME, gasolina, ácido acético, entre outros (SPATH e DAYTON, 2003).

Figura 1 apresenta as principais rotas químicas possíveis utilizando o gás de síntese como insumo.

Figura 1 - Produtos obtidos a partir do gás de síntese.

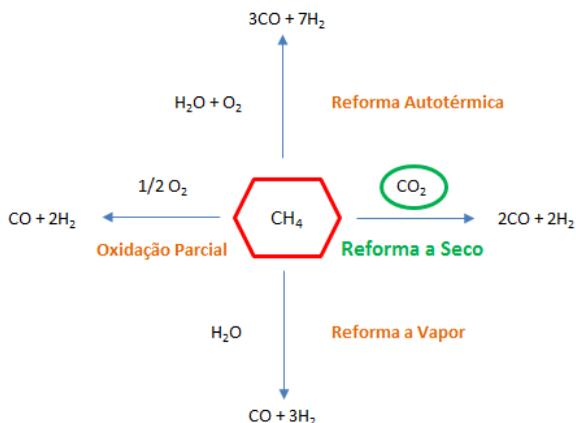


Fonte: Adaptado de PACIONE (2017).

## 2.2 REAÇÕES DE REFORMA PARA OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

A reforma do metano a gás de síntese pode ser obtida por meio de quatro rotas distintas: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma a seco (IYER *et al.*, 2003). A figura 2 apresenta as rotas de produção do gás de síntese.

Figura 2 – Rotas de produção de gás de síntese.



Fonte: Autora (2018).

A tabela 1 apresenta as principais reações dos processos de reforma.

Tabela 1 - Principais reações que ocorrem na reforma do metano.

Tipo de Reação	Entalpia de Reação $\Delta H_{298}(\text{kJ/mol})$	Nome da Reação
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206,0	Reforma do metano com vapor d'água
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,0	Deslocamento gás-água ( <i>Water-Gas Shift</i> )
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	+165,0	Global + shift
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	+75,0	Decomposição do metano
$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172,0	Boudouard
$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131,0	Redução do CO
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-802,0	Combustão
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+274,0	Reforma a Seco
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38,0	Oxidação Parcial
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} x\text{O}_2 + y\text{CO}_2 + (1-x-y)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (y+1)\text{CO} + (3-x-y)\text{H}_2$	~0	Reforma Autotérmica
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+165,0	Metanação

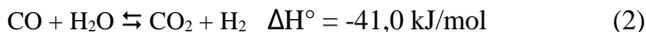
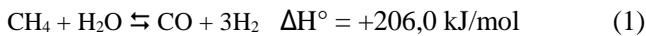
Fonte: Autora (2018).

### 2.2.1 Reforma a Vapor do Metano

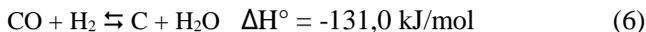
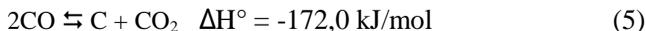
A reforma a vapor é a tecnologia mais empregada para a produção de gás de síntese a partir do metano, na qual o vapor de água reage com o metano, na presença de um catalisador, produzindo gás de síntese com uma razão molar  $H_2/CO$  em torno de 3:1.

É um processo altamente endotérmico, sendo favorecido por baixas pressões e altas temperaturas de reação (entre 650 e 850 °C), para obtenção de rendimentos em  $H_2$  de 60% a 70% (BERROCAL, 2009).

A reação de reforma do metano com vapor de água (equação 1) ocorre juntamente à reação de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift*) (equação 2), que somadas, resultam na reação representada pela equação 3. Na tentativa de eliminar o CO, a reação de deslocamento gás-água (*Water-Gas Shift*), comumente conhecida como “reação de *Shift*” é a mais empregada, sendo necessárias temperaturas na faixa de 300 °C a 450 °C e catalisadores à base de Fe, Cu, Mo ou ligas Fe-Pd (dentre outros) para que a mesma ocorra, o que viabiliza a produção de uma quantidade adicional de  $H_2$  (ALVES *et al.*, 2013).



Apesar de a reforma a vapor ser a rota mais empregada industrialmente, essa possui a desvantagem de apresentar grandes gastos energéticos, pois trata-se de um conjunto de reações globalmente endotérmicas. As severas condições exigidas promovem reações paralelas de formação de carbono tais como reação de decomposição do metano, reação de *Boudouard* e reação de redução do CO, equações 4, 5 e 6 respectivamente, favorecendo a desativação do catalisador pelo acúmulo de coque na superfície (KARIMIPOURFARD; KABIRI e RAHIMPOUR, 2014).



O principal catalisador utilizado em escala industrial no processo de reforma a vapor contém de 12% à 20% de níquel suportado em um material refratário como a gama e/ou alfa alumina contendo promotores, como potássio ou cálcio, que ajudam a diminuir a deposição de coque (BERROCAL, 2009).

### 2.2.2 Oxidação Parcial do Metano

A oxidação parcial ocorre por dois mecanismos: indireto, que consiste na combustão do metano (equação 7) seguida da reforma do metano com CO<sub>2</sub> (equação 8) e da reforma a vapor (equação 1); e o direto onde o metano reage diretamente com o O<sub>2</sub>, gerando os produtos da oxidação parcial (equação 9) (ALMEIDA, 2012).



Esta rota é uma alternativa para produção do gás de síntese com redução dos custos energéticos uma vez que a reação envolvida é moderadamente exotérmica, contrapondo-se à reforma a vapor que é altamente endotérmica. Nesse tipo de reação, o metano é parcialmente oxidado a CO e H<sub>2</sub>, à pressão atmosférica, sendo necessárias temperaturas entre 700 °C a 900 °C para assegurar a completa conversão (razão H<sub>2</sub>/CO próxima a 2) e reduzir a formação de fuligem. Entretanto, um pequeno decréscimo na seletividade para CO faz com que o metano reaja com o oxigênio formando CO<sub>2</sub> (equação 7), levando à sua combustão completa, o que resulta em um grande aumento da temperatura da reação, podendo ocasionar a formação de *hot-spots* (pontos quentes) no leito do reator e de coque na superfície do catalisador desativando o mesmo. (DANTAS *et al.*, 2012; OMATA *et al.*, 2012).

### 2.2.3 Reforma Autotérmica

No processo de reforma autotérmica ocorre a reforma a vapor e a oxidação parcial do metano, ou seja, o metano é alimentado com vapor de água e oxigênio resultando na soma das reações descritas pelas equações 3, 7 e 9 (SOUZA e SCHMAL, 2005). As temperaturas

normais de operação são altas, aproximadamente de 1000 °C a 1200 °C (BERROCAL, 2009). A reforma autotérmica também ocorre na presença de CO<sub>2</sub>, sendo representada pela equação 3 (SOUZA e SCHMAL, 2005 e DANTAS *et al.*, 2012).



O termo autotérmico é utilizado porque nesse processo são realizadas reações exotérmicas e endotérmicas. Nelas, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, otimizando os custos energéticos (VASCONCELOS, 2006).

As vantagens dessa rota estão relacionadas à rapidez com que o reator pode ser interrompido e reiniciado e à capacidade de produção de H<sub>2</sub> com menor consumo de O<sub>2</sub> quando comparada à oxidação parcial do metano isolada, uma vez que a razão H<sub>2</sub>/CO no gás de síntese produzido pode ser facilmente ajustada por meio da relação CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O na alimentação do reator, fazendo com que haja um direcionamento para a síntese do produto desejado. Adicionalmente, a combinação dessas reações pode melhorar o controle de temperatura no reator e reduzir a formação de pontos quentes, evitando a desativação do catalisador. A principal desvantagem desse processo é que necessita de O<sub>2</sub> e as experiências em nível industrial ainda são limitadas (ALVES *et al.*, 2013).

#### 2.2.4 Reforma a Seco

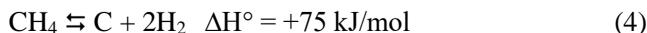
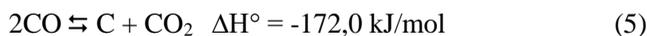
A reforma a seco ocorre quando o metano (CH<sub>4</sub>) reage com o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) produzindo monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>) (equação 8). Esse processo é endotérmico exigindo altas temperaturas e, consequentemente, um elevado consumo de energia e baixas pressões. Em geral, essa reação ocorre em temperaturas que variam entre 600 °C a 900 °C, utilizando razão molar CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> entre 1 e 1,5, obtendo rendimentos de H<sub>2</sub> em torno de 50% (LAU; TSOLAKIS e WYSZYNSKI, 2011). Dentre as reações citadas anteriormente, essa é a que possui menor razão H<sub>2</sub>/CO, preferível para a conversão de hidrocarbonetos por meio da reação de Fischer-Tropsch.



A reação de reforma com  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  foi estudada pela primeira vez em 1928 por Fischer e Tropsch e é bastante atrativa em termos ambientais e energéticos, pois oferece uma série de vantagens tais como:

- Consumo do  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , que são gases responsáveis pelo efeito estufa;
- Transformação do gás natural e do  $\text{CO}_2$  em gás de síntese ( $\text{H}_2 + \text{CO}$ ) que é um produto com alto valor agregado e;
- Produção de  $\text{H}_2$ .

Essa reação pode ser acompanhada por reações paralelas que modificam o equilíbrio de conversão do  $\text{CO}_2$  em  $\text{CH}_4$  as quais são: metanação (equação 10), deslocamento gás-água inversa (equação 2), decomposição de monóxido de carbono por meio da reação de *Boudouard* (equação 5) e pela reação indesejada de decomposição do metano (equação 4) (BEREKETIDOU e GOULA, 2012; KOLBITSCH e PFEIFER, 2008).



Se a reação de decomposição do metano (equação 4) for mais rápida do que a taxa de remoção de carbono, haverá sérios problemas quanto à formação de coque, com consequente desativação do catalisador e bloqueio do reator pelo coque formado. A reação de decomposição do monóxido de carbono (equação 5) é favorecida por baixas temperaturas e, em conjunto com a reação de decomposição do metano, pode ser geradora de carbono (ALVES *et al.*, 2013).

Um dos maiores problemas no processo de reforma a seco é a formação de coque. A análise termodinâmica prediz um potencial elevado para a sua formação, já que a reação carbono-vapor d'água não ocorre como na reforma a vapor. O carbono depositado pode cobrir o centro ativo do catalisador e consequentemente provocar sua desativação e levar à obstrução do reator. Para minimizar a formação de

coque, é necessário adequar as condições do processo como temperatura, vazão, tipo do catalisador, dentre outros (ABDOLLAHIFAR; HAGHIGHI e BABALUO, 2014; ALIPOUR; REZAEI e MESHKANI, 2014).

Um grande empenho tem sido empregado na busca por catalisadores que evitem a desativação pelo depósito de carbono e ao mesmo tempo sejam estáveis termicamente, mantendo a seletividade na produção de hidrogênio (ELTEJAEI *et al.*, 2012).

Alguns estudos da literatura propuseram medidas para inibir as reações indesejáveis, entre eles DJINOVIC *et al.* 2012, que indica que para minimizar a reação de deslocamento gás-água (equação 2) e aumentar o rendimento de H<sub>2</sub> seria necessária alta temperatura (>750 °C) ou razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>>1. Entretanto, altas razões de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> criam complexidades operacionais e aumento na quantidade do carbono depositado (BRADFORD e VANICCE, 1999 apud USMAN; WAN DAUD e ABBAS, 2015).

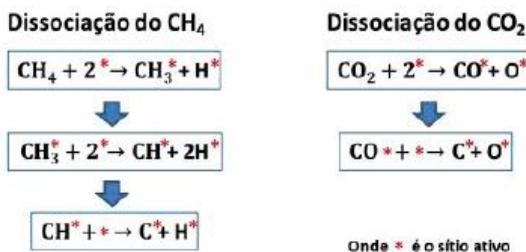
Devido a isso, o catalisador adequado para esse processo seria aquele que não somente acelerasse a reação e apresentasse uma alta conversão inicial, mas também evitasse a formação de depósitos carbonáceos e de água (EDWARDS e MAITRA, 1995).

#### 2.2.4.1 Mecanismos da Reação de Reforma a Seco

Não existe um consenso em torno do mecanismo que rege a reação de reforma. O que geralmente é aceito na comunidade científica é que os reagentes (CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>) passam por um processo de quimissorção e dissociação dominada pela transferência de elétrons na superfície formada pelos metais de transição (MEDEIROS, 2014).

Os sítios ativos produzem espécies do tipo (CH<sub>x</sub>)<sub>ads</sub> enquanto o metano está adsorvido na superfície do catalisador, o que resulta na presença indesejável de carbono. A reatividade do carbono adsorvido depende de fatores como a interação da superfície catalítica, temperatura e tempo dos períodos térmicos (CEYER *et al.*, 1988, EDWARDS e MAITRA, 1995; BATHIA *et al.*, 2009; BARROS, 2009; MEDEIROS, 2014). A figura 3 apresenta uma sequência do mecanismo de dissociação do metano e do dióxido de carbono.

Figura 3 - Mecanismo das reações de reforma a seco do metano.



Fonte: BARROS, 2009.

Apesar das espécies metano e dióxido de carbono sofrerem dissociação separadamente, verificou-se que a dissociação do metano é facilitada pelo oxigênio adsorvido resultante da dissociação do dióxido de carbono. Por outro lado, a dissociação desse é estimulada pela presença de hidrogênio adsorvido resultante da dissociação do metano, e possivelmente, de outros resíduos  $(\text{CH}_x)_{\text{ads}}$  (QIN; LAPSZEWICZ e JIANG, 1996).

É provável que a dissociação do metano ocorra preferencialmente sobre a espécie ativa metálica, enquanto a ativação do CO<sub>2</sub> é fortemente influenciada pelas características do suporte (BARROS, 2009). Entretanto, é sabido que a ativação do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> deve ser sincronizada, de tal maneira que não ocorra depósitos de carbono no catalisador.

Existem diversas controvérsias em relação aos fatores que contribuem nos processos de reforma a seco, mas segundo Ferreira-Aparico *et al.* (1998) a natureza do metal, como também do suporte, a interação metal-suporte, as condições de reação, a faixa de temperatura, resultam em diferentes performances e diferentes cinéticas para cada um dos catalisadores.

### 2.3 CATALISADORES

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato; suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa (vida útil longa) e se por qualquer fenômeno perdê-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação química facilmente exequível.

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de gás de síntese (SOUZA,

2004). A preparação desses materiais foi durante muitos anos considerada uma arte restrita aos alquimistas. Contudo, a partir do século passado, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje um ramo da ciência (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Catalisadores baseados em metais nobres (Rh, Ru, Pd e Pt) e metais não-nobres (Ni, Co e Fe) têm sido estudados nos últimos anos no processo de reforma a seco (USMAN; WAN DAUD e ABBAS, 2015). Os catalisadores de metais nobres têm chamado a atenção por apresentarem resistência superior à deposição de coque, alta estabilidade e, principalmente, maior atividade quando usados em altas temperaturas (>750 °C) (DJINOVIC *et al.*, 2011). No entanto, a sua aplicação em larga escala fica prejudicada devido ao alto custo associado ao seu uso comercial.

Nesse cenário, segundo Lunsford (2000), os metais não-nobres (Ni, Co, Fe) tornam-se uma alternativa adequada para a aplicação industrial devido ao baixo custo. Em um estudo comparando diferentes catalisadores de metais (Rh, Ru, Pt, Pd, Ir, Ni e Co) suportados em alumina, pode-se notar que os metais não nobres (Ni e Co) mostraram atividade catalítica semelhante aos catalisadores de metais nobres suportados em alumina. Entretanto, a maior deposição de coque para catalisadores de níquel e cobalto indica sua baixa resistência à deposição de coque em comparação com os metais nobres (HOU *et al.*, 2006). Sendo, assim, a desativação do catalisador por impregnação de coque é o maior obstáculo no uso de catalisadores à base de níquel (USMAN; WAN DAUD e ABBAS, 2015).

### 2.3.1 Fase Ativa

Para o desenvolvimento de um catalisador, a primeira etapa a ser estudada e desenvolvida é a escolha da fase ativa a ser empregada. Catalisadores metálicos são os mais utilizados em reações envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos. A ordem de atividade dos metais em reações de reforma costuma ser: Metais Nobres > Ni > Co > W  $\cong$  Cr >> Fe.

Os suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> tem sido amplamente investigados para a reforma a seco do metano, diferentes preparos do catalisador, pré-tratamentos, adição de precursores ou adição de promotores são estudados para melhoria da atividade e da estabilidade dos catalisadores

a base de níquel (ALIPOUR; REZAEI e MESHKANI, 2014; BERROCAL, 2009; MEZALIRA, 2007; AL-FATESH; FAKEEHA e ABASAEED, 2011).

### 2.3.2 Suportes Catalíticos

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

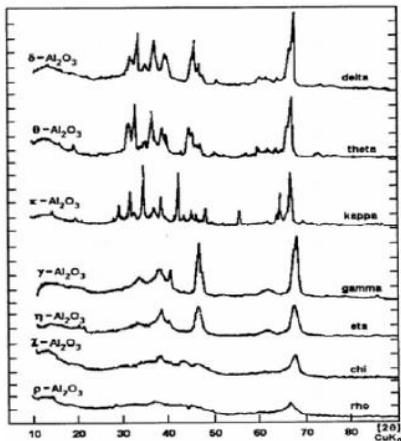
Os suportes dos catalisadores possuem diversas funções, porém a mais importante é a manutenção da área específica do componente ativo, além de apresentar morfologia que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa (MEZALIRA, 2011). As características do suporte, como acidez, área específica, diâmetro de poros, composição, cristalinidade, além de suas interações com o metal, influenciam a rota de uma reação catalítica (HE *et al.*, 2012). Além de oferecer resistência mecânica, térmica, dispersão de fases ativas, diferentes suportes apresentam influência na atividade catalítica em determinadas reações (FURTADO *et al.*, 2009).

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é amplamente usado em catálise e é um dos suportes mais utilizados nos processos de reforma, pois apresenta boa resistência mecânica, elevada área superficial e química proporcionando uma boa dispersão de metais (IRIONDO *et al.*, 2012, DOU *et al.*, 2009).

Existe uma grande variedade de óxidos de alumínio que se encontram bem caracterizados, com uma ampla faixa de áreas superficiais específicas ( $0,5\text{-}600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), tamanho e distribuição de poros e acidez. O tipo de alumina obtida depende da natureza do hidratado de partida. A fórmula geral do hidrato de alumina é:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_x$ , na qual  $x$  é o grau de hidratação. As características da alumina dependem de uma série de fatores, como: forma cristalina, impurezas e microestrutura (BERROCAL, 2009; CARRE, 2006).

Os estudos já realizados indicam a existência de sete fases cristalográficas principais, que são: *alfa*, *gama*, *delta*, *eta*, *theta*, *kappa* e *chi*, dependendo do precursor e da temperatura na qual o tratamento térmico é realizado (CARRE, 2006). A figura 4 apresenta os difratogramas de raios X das aluminas de transição.

Figura 4 - Difratogramas de raios X das diferentes fases da alumina.



Fonte: MONTEIRO (2005).

As duas formas cristalinas mais comuns desses óxidos são as denominadas alfa alumina ou corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e a gama alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). A primeira pode ser preparada aquecendo-se  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , em temperatura de aproximadamente de 1200 °C. Já a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  também é obtida pela desidratação do  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , em temperatura de aproximadamente 450 °C, possuindo uma estrutura de espinélio defeituosa (BERROCAL, 2009).

Dentre as aluminas, a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  é destacada em muitos estudos (ABDOLLAHIFAR; HAGHIGHI e BABALUO, 2014; AL-FATESH; FAKEEHA e ABASAEED, 2011; AL-FATESH *et al.*, 2014), devido à sua aplicação principalmente como suporte catalítico ou como fase ativa. O uso da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como suporte é possível por apresentar propriedades como estabilidade térmica e elevada área específica, o que promove a alta dispersão de fases ativas (CARRIER *et al.*, 2007). Sua estabilidade térmica é muito maior do que a de outros suportes, como por exemplo, a sílica, o óxido de magnésio e o óxido de titânio (NASCIMENTO, 2005).

Na superfície das partículas de alumina normalmente são encontrados grupos hidroxilas. No caso dos óxidos, o que normalmente se observa é a adsorção química e/ou física de grande quantidade de água quando exposto à atmosfera (SOUZA e SCHMAL, 2005). Mesmo após tratamento térmico a temperaturas elevadas (em torno de 400 °C) e

sob vácuo, tais grupos podem ser detectados por meio de técnicas apropriadas, como a espectroscopia no infravermelho.

A formação dos grupos hidroxilas na superfície da alumina resulta na presença de sítios ácidos e básicos nesse material, que muitas vezes é um dos atrativos para aplicações em catálise (DALMASCHIO, 2008).

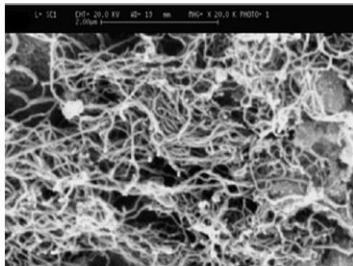
### **2.3.3 Deposição do Carbono**

A deposição de carbono é um dos principais problemas a serem minimizados na reforma a seco do metano. Além disso, por se tratar de uma reação que ocorre em temperaturas altas (600-800 °C), os catalisadores devem apresentar estabilidade térmica para que não ocorra degradação térmica e sinterização das partículas da fase ativa. Muitos estudos e vários métodos têm sido propostos para evitar a formação de carbono durante o processo de reforma, o que inclui variações nas condições de operação dos reatores, temperatura, pressão, desenvolvimento de novos catalisadores, e outros promotores inibitórios (WANG *et al.*, 2010).

O carbono depositado no catalisador na reforma a seco pode estar na forma de carbono catalítico e/ou pirolítico. O carbono catalítico resulta da ação catalítica de certas superfícies, como as metálicas e as que possuem certos centros ativos ácidos, como os catalisadores de craqueamento. Já o pirolítico provém de materiais cuja formação não é catalisada, o que inclui fuligem e alcatrões (compostos aromáticos de elevado peso molecular) que aparecem na fase gasosa em consequência de reações em cadeia de radicais livres e que podem se acumular sobre qualquer substrato, o que originará eventualmente carbono de superfície, cuja estrutura é mais orientada que a fuligem (VASCONCELOS, 2006; ALMEIDA, 2011).

Um método bastante utilizado para a visualização da formação de carbono na superfície do catalisador é por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Alipour, Rezaei e Meshkani (2014), mostraram em seu trabalho a formação de carbono filamentoso depositado sobre a superfície do catalisador 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a reação catalítica conforme figura 5.

Figura 5 - Micrografia obtida por MEV do catalisador 5% de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a reforma a seco do metano.



Fonte: Alipour, Rezaei e Meshkani (2014).

### 2.3.4 Método de Síntese

#### 2.3.4.1 Método Sol-gel

O método sol-gel é um método de síntese polimérica ou de partículas em solução. Essa rota envolve a dispersão de partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1-100 nm num meio líquido para formar um “sol”, o qual é transformado numa rede sólida similar a uma esponja, o gel polimérico. A gelificação, nesse caso, é controlada por interações eletrostáticas entre as partículas coloidais no sol. Nesse método as interações interpartículas são interações físicas. A transição sol-gel pode ser observada por um aumento muito rápido na viscosidade (PERTHUIS e COLOMBAN, 1986).

As vantagens apresentadas por esse método são Controle da homogeneidade:

- Redução da temperatura de sinterização;
- Controle da porosidade e da cristalinidade;
- Obtenção de pós com alta pureza e;
- Reatividade e homogeneidade a nível atômico dos cátions no composto final.

## 2.4 ESTUDOS REALIZADOS EM TERMOBALANÇA

Catalisadores de níquel suportados em alumina, com diferentes razões Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados pelo método sol-gel, foram testados em uma termobalança por Piao *et al.* (2002). Os catalisadores foram

primeiramente ativados com uma mistura  $N_2/H_2$  ou com  $N_2$  puro e, na sequência, a reação foi realizada com misturas  $CH_4/N_2$  ou  $CH_4/H_2$ . A quantidade de carbono formado aumentou com o teor de Ni no catalisador e a faixa de temperaturas onde ocorreu a formação de nanotubos foi entre 450 °C e 700 °C. Altas temperaturas de reação e concentrações de metano aumentaram a taxa de formação de carbono, mas causaram desativação mais rápida. A presença de hidrogênio no gás reagente retardou a reação, mas prolongou o tempo de vida do catalisador. Nas mesmas condições, Li *et al.* (1997) estudaram catalisadores Ni-Al co-precipitados, obtendo também resultados semelhantes.

Também em uma termobalança, Villacampa *et al.* (2003) estudaram essa reação, assim como a regeneração, sobre catalisadores Ni-Al co-precipitados. O catalisador mostrou-se ativo para temperaturas em torno de 550 °C. Um modelo cinético para formação de nanotubos de carbono foi desenvolvido, o qual considera os estágios de nucleação e crescimento dos filamentos. Os parâmetros cinéticos foram correlacionados satisfatoriamente com as variáveis de operação (pressão parcial de hidrogênio e metano, temperatura de reação e redução). Os autores concluíram que o hidrogênio compete com o metano pelos sítios ativos do Ni, inibindo a formação dos filamentos de carbono e a formação de coque, que desativa o catalisador.

## 2.5 LIOFILIZAÇÃO

A liofilização é um processo de transferência de calor e de massa simultâneo, no qual o calor é fornecido para o produto congelado e o vapor d'água é removido continuamente. O processo é geralmente conduzido a vácuo, portanto o produto mantém-se congelado até a remoção da água. Na liofilização de alimentos, o projeto ótimo de um sistema deve ser baseado numa alta taxa de secagem sem danificar a qualidade do produto por aquecimento (SARA VACOS, 1965).

A principal vantagem do processo de liofilização é a obtenção do produto de alta qualidade, devido à baixa indução de degradação térmica, à retenção de materiais voláteis responsáveis pelo aroma e pelo sabor e à estrutura rígida do material seco (LIAPIS e LITHEFIELD, 1982). Além disso, outras vantagens desse processo são:

- Baixo conteúdo de água do produto seco. Segundo Liapis e Lithefield (1982), devido à presença de reduzida quantidade de água, não há meio para proliferação de microrganismos;

- Redução da massa e do volume do produto, o que facilita a estocagem e o transporte. Segundo RAHMAN *et al.* (1976) alimentos liofilizados comprimidos são atrativos do ponto de vista de minimizar espaços de estocagem e transporte e;
- Aumento da vida útil do produto.

O sistema de liofilização é constituído por uma câmara de secagem ou de vácuo, condensador, sistema de vácuo e alguns sistemas complementares tais como: válvulas de vácuo ("*manifold*") e sistema de refrigeração (ALCAIDE; FARRADAS e GONZALEZ, 1978).

O processo é composto por quatro operações principais: o congelamento, o vácuo, a sublimação e a condensação. Os estágios fundamentais envolvidos no processo de liofilização são: estágio de congelamento, estágio de secagem primária e estágio de secagem secundária. No estágio primário de secagem, teoricamente, a água congelada é removida por sublimação, e assim que o gelo sublima, formam-se poros no interior do produto que está sendo secado. No estágio secundário de secagem há a remoção da umidade sublimada do produto requerido.

## **2.5.1 Estágios da Liofilização**

### **2.5.1.1 Estágio de congelamento**

A etapa de congelamento é o primeiro passo no processo de liofilização. O desempenho global do processo de liofilização depende significativamente desse estágio (LIAPIS; PIKAL e BRUTTINI, 1996).

A forma dos poros, a distribuição do tamanho dos poros, e a conectividade da rede de poros da camada seca formada pela sublimação da água congelada durante o estágio primário de secagem dependem do tamanho e da homogeneidade dos cristais de gelo que foram formados durante o estágio de congelamento.

A diferença entre os métodos de congelamento utilizados é a velocidade em que ocorre o congelamento, o modo como o resfriamento é produzido e a energia transferida para o produto a ser congelado. Geralmente, a etapa de congelamento é realizada em uma corrente de ar de resfriamento ou condução.

A escolha entre congelamento rápido e congelamento lento é feita de acordo com as características do produto. Normalmente, quanto mais rápida a taxa de congelamento e mais homogêneo o congelamento,

maior será a taxa de secagem e melhor será a qualidade final (ELIA e BARRES, 1998).

O produto de interesse deve ser congelado de modo que os cristais de gelo sejam contínuos e altamente conectados e sua forma e tamanho sejam tais que os poros da matriz tenham uma distribuição de tamanho de poros, forma dos poros, e conectividade da rede de poros apropriados para maximizar as taxas de transferência de massa e de calor.

### 2.5.1.2 Estágio de secagem primária

Na secagem primária ocorre sublimação da água congelada, e assim que a substância aquosa sublima, forma-se uma estrutura porosa no material. Durante o estágio de secagem primário, uma pequena umidade na camada de secagem pode desorver. O processo de desorção na camada de secagem pode afetar a quantidade de calor que chega na interface de sublimação, e conseqüentemente, afetar a velocidade de sublimação na interface. O vapor d'água produzido pela sublimação da água congelada e pela desorção da umidade é transportado por difusão e convecção através dos poros da estrutura porosa da camada de secagem (LIAPIS; PIKAL e BRUTTINI, 1996).

O objetivo da secagem primária é encontrar as condições de operação que maximizem a duração desse período, ou seja, a maximização da quantidade de água removida. A forma dos poros e a temperatura em todos os pontos não podem ser medidas durante o estágio primário. Além disso, é extremamente difícil medir, com exatidão, a distribuição de temperatura no espaço multidimensional na camada seca do produto. No entanto, modelos teóricos dinâmicos avançados podem fornecer informações quantitativas sobre o comportamento dinâmico dos parâmetros e variáveis que determinam a estrutura e estabilidade química das camadas seca e congelada do produto e a duração da taxa de secagem primária (BOSS, 2004).

Quando ocorre o derretimento em algum ponto na camada congelada, o solvente naquele ponto não pode ser removido por sublimação. Logo, haverá deficiência na secagem do material e o solvente não poderá ser removido por sublimação, resultando na redução da estabilidade estrutural.

O valor máximo da temperatura na camada congelada durante o estágio de secagem primária deve ser tal que não ocorra derretimento do mesmo, perda de propriedades e estabilidade estrutural.

### 2.5.1.3 Estágio de secagem secundária

Durante o estágio de secagem secundário, o solvente é removido da câmara e uma pequena quantidade de água adsorvida pode ser removida por dessorção (BOSS, 2004).

Consideram-se como características críticas do processo, durante a secagem secundária os valores das temperaturas e da umidade no espaço multidimensional ocupado pelo produto e a duração do estágio secundário.

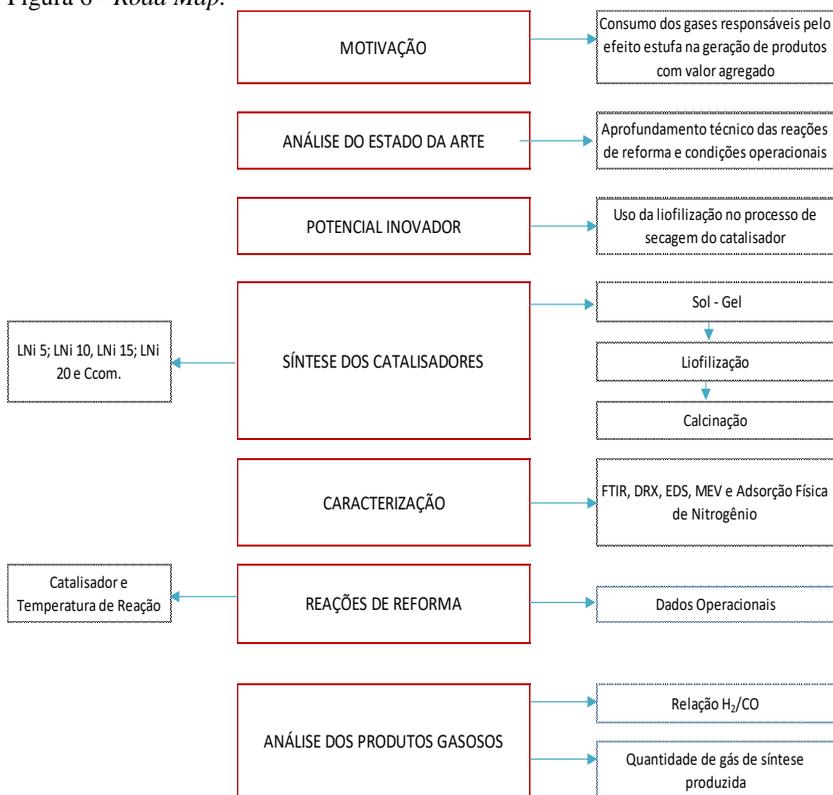
Os objetivos no estágio de secagem secundária são encontrar as condições de operação do liofilizador que minimizam a duração desse estágio sem perdas da estabilidade estrutural e química do produto durante a secagem, e que estabeleça no final desse estágio um perfil de concentração desejável da água residual.

Nesse estágio, podem ocorrer fenômenos tais como: colapso, derretimento ou dissolução da matriz sólida, que influenciarão a estabilidade estrutural do produto. As estabilidades estruturais e químicas são funções da temperatura e concentração de umidade.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho foi elaborado um *Road Map* (figura 6) que auxiliou no planejamento das atividades a serem desenvolvidas para o cumprimento dos objetivos propostos.

Figura 6 - *Road Map*.



Fonte: Autora (2018).

#### 3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram sintetizados via método sol-gel variando a concentração da fase ativa.

Para o preparo do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi utilizado nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O] (Sigma Aldrich) como fonte de

níquel da fase ativa e como suporte o nitrato de alumínio nonahidratado [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O] (Neon) .

Foram sintetizados catalisadores com 5%, 10%, 15% e 20% em proporção mássica de níquel. A tabela 2 apresenta a denominação adotada aos catalisadores e o respectivo teor metálico.

Tabela 2 - Nomenclatura dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Nomenclatura	Níquel (%)	Alumina (%)
Liofilizado	LNi5	5	95
Liofilizado	LNi10	10	90
Liofilizado	LNi15	15	85
Liofilizado	LNi20	20	80

Fonte: Autora (2018).

A determinação da quantidade de níquel necessária para a reação foi calculada pela equação 23 (MEZALIRA, 2011).

$$m_{sal} = \frac{\%met \cdot m_{sup} \cdot MM_{sal}}{MM_{met}(100 - \%met)} \quad (11)$$

Onde:

%met = porcentagem do metal;

m<sub>sal</sub> = massa do sal metálico (g);

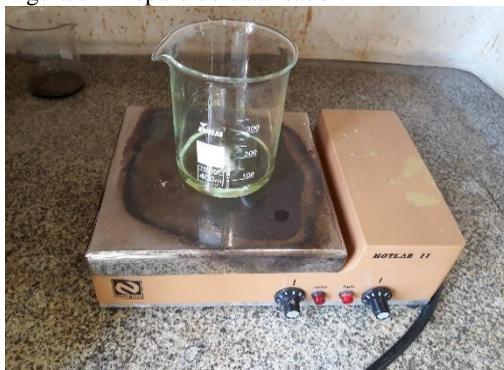
m<sub>sup</sub> = massa do suporte (g);

MM<sub>sal</sub> = massa molecular do sal metálico (g.mol<sup>-1</sup>);

MM<sub>met</sub> = massa molecular do metal (g.mol<sup>-1</sup>)

O método de preparação do gel e as condições de calcinação dos catalisadores foram realizados conforme MOURA-NICKEL *et al.* (2017). Os precursores de nitrato de níquel e de alumínio foram dissolvidos em 45 mL de etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) (Neon) e agitados por 20 min a 500 rpm em temperatura ambiente até a obtenção de uma mistura homogênea. A figura 7 apresenta o preparo do catalisador.

Figura 7 - Preparo do catalisador.



Fonte: Autora (2018).

Adicionou-se 13,5 mL de óxido de propileno ( $C_3H_6O$ ) (Sigma Aldrich) como agente geleificante e após 6 minutos um gel de coloração opaca e verde foi formado. O gel foi maturado à temperatura ambiente por 48 h para a obtenção de um gel com densidade uniforme (figura 8). Posteriormente, realizou-se a submersão do gel em etanol por 12 h. Trocou-se o solvente e novamente submergiu o gel por mais 12 h em etanol.

Figura 8 - Maturação do gel.



Fonte: Autora (2018).

Em seguida, o gel foi colocado no ultrafreezer a  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 h e depois liofilizado por 24 h para a secagem do mesmo. A figura 9 e 10 apresentam o ultrafreezer (Liotox modelo UFR30) e o liofilizador (Liotox modelo L101) utilizados.

Figura 9 - Ultrafreezer.



Fonte: Autora (2018).

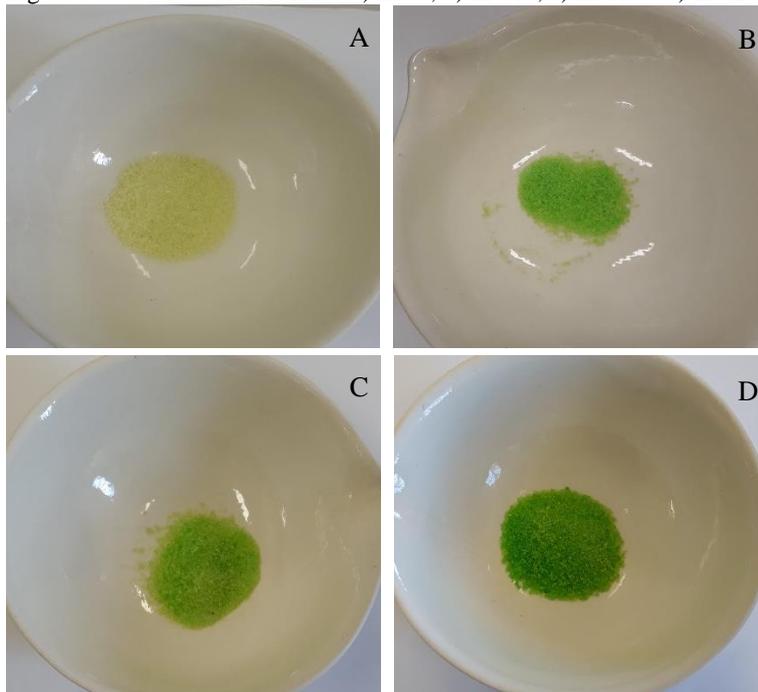
Figura 10 - Liofilizador.



Fonte: Autora (2018).

A figura 11 apresenta os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15 e LNi20 após a liofilização.

Figura 11- Catalisador liofilizado a) LNi5, b) LNi10, c) LNi15 e d) LNi20.



Fonte: Autora (2018).

O pó resultante foi calcinado em mufla a 700 °C por 5 h a uma taxa de aquecimento 10 °C/min em atmosfera de ar.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR), Difractometria de Raio X (DRX), Energia Dispersiva (EDS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Adsorção Física de Nitrogênio (Método BET).

### 3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro por transformada de Fourier da marca *Shimadzu*, modelo IR PRESTIGE 21 usando brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas com aproximadamente 1 mg de catalisador e o restante com KBr para se atingir a concentração de 1% em massa. Em seguida, a mistura foi homogeneizada e transferida para uma prensa para formar uma pastilha fina. Os espectros foram obtidos na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.2 Difratometria de Raio X (DRX)

A análise qualitativa das fases cristalinas foi realizada em um difratômetro da marca *Shimadzu*, modelo XRD 6000, utilizando amostras em pó e as leituras efetuadas no intervalo de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$  com radiação de  $\text{Cu K}\alpha$ .

### 3.2.3 Energia Dispersiva (EDS)

A composição química dos catalisadores foi determinada por meio da Espectroscopia de Energia Dispersiva. Essa análise foi realizada juntamente com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na magnitude de 3000 vezes.

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da marca *Jeol*, modelo JSM-6390LV. As amostras foram depositadas em uma fita de carbono dupla face ao suporte metálico (*stub*) e em seguida recobertas com íons metálicos de ouro. As micrografias foram obtidas com uma tensão de aceleração de 10 kV e com ampliações de 100, 500, 1000 e 3000 vezes.

### 3.2.5 Adsorção Física de Nitrogênio (Método B.E.T)

A adsorção física de nitrogênio foi realizada em um equipamento *Quantachrome*, modelo NOVA-2000 com o objetivo de calcular a área superficial, o tamanho médio dos poros e o volume dos poros.

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento de  $200^\circ\text{C}$  durante 4 h para remover a umidade da superfície do sólido. A

determinação da área superficial específica foi obtida pelo método B.E.T (Brunauer-Emmett-Teller) e o volume e diâmetro de poros foram determinados pelo método de adsorção BJH (Barret-Joyer-Halenda).

### 3.3 REAÇÕES DE REFORMA

#### 3.3.1 Equipamentos Utilizados

##### 3.3.1.1 Termobalança

A atividade catalítica das amostras foi avaliada na reação de reforma a seco do metano em um reator diferencial de uma termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST da marca *Rubotherm*. O sistema é constituído por dois módulos: A Balança de Suspensão Magnética (BSM) e o Sistema de Dosagem dos Gases (SDG).

A balança de suspensão magnética possui uma unidade de medição marca *Sartorius AG* (modelo BP211), a qual fornece uma resolução de medida de 0,01 mg. A termobalança tem seu sistema controlado por um software denominado como *Messpro*, no qual são programadas as etapas das reações. O argônio foi o gás de arraste utilizado em todos os experimentos.

A tabela 3 apresenta as principais características da termobalança.

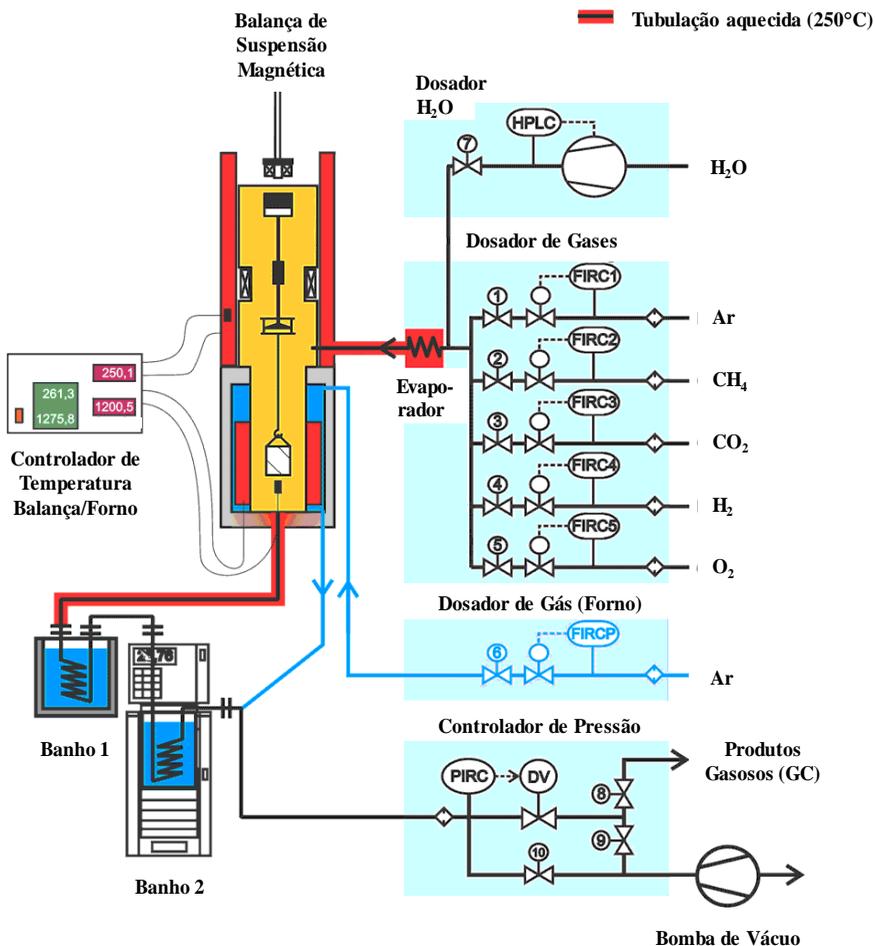
Tabela 3 - Características dos dois módulos da termobalança Dyntherm HP-ST.

<i>Módulo BSM</i>	
Resolução de medida	0,01 mg
Capacidade	Até 20 g
Pressão	Até 40 bar
Temperatura	Até 1.100 °C
Taxa de aquecimento	Até 50 °C/min
<i>Módulo SDG</i>	
Vazão de gás	(0,01-500) mL/min de gases reagentes e até 5000 mL/min de gás de purga
Banho termostático Julabo F25	(-20 a -50) °C

Fonte: Autora (2018).

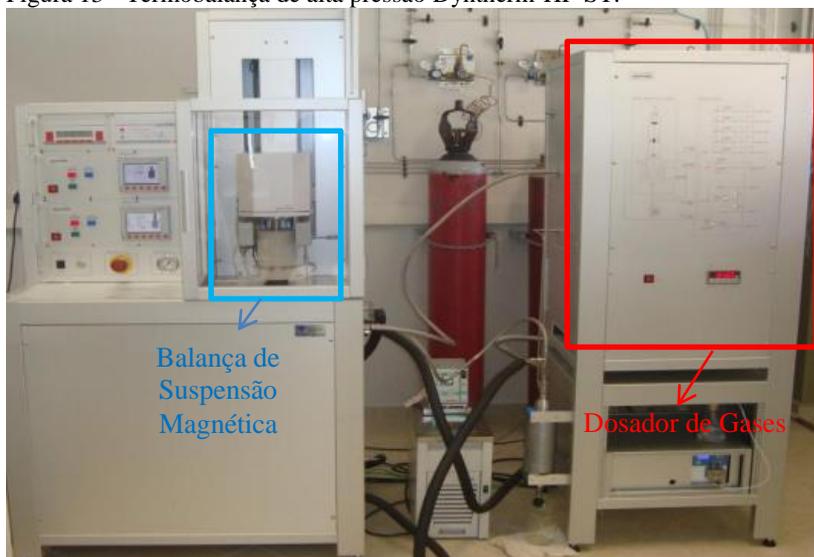
A Figura 12 e a Figura 13 apresentam um esquema ilustrativo do sistema e do equipamento utilizados nos testes catalíticos, respectivamente.

Figura 12 - Esquema ilustrativo do analisador termogravimétrico com dosagem de gás e vapor e sistema de controle de pressão - termobalança Dyntherm HP-ST.



Fonte: MOURA-NICKEL *et al.* (2017) adaptado de RUBOTHERM (2017).

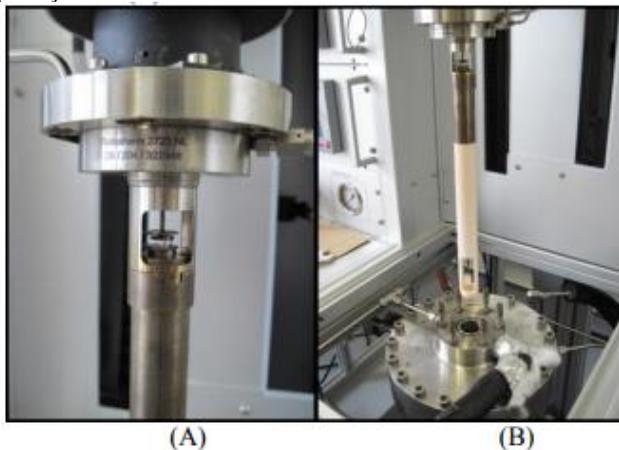
Figura 13 - Termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST.



Fonte: Autora (2018).

A figura 14 apresenta a célula de medição da balança e a estrutura de cerâmica para a proteção da amostra.

Figura 14 - (a) Célula de medição da balança e (b) estrutura de cerâmica para a proteção da amostra.



Fonte: COLLAZZO (2013).

### 3.3.1.2 Cromatógrafo

A identificação e quantificação dos produtos gasosos formados durante a reação de reforma a seco na termobalança foram realizadas em um cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID modelo GC-2014ATFSPL com um metanador acoplado (MTN-1), ambos da empresa *Shimadzu*. A injeção do gás a ser analisado no cromatógrafo gasoso é feita a partir de uma válvula automática para um volume de 1 mL.

A tabela 4 apresenta as principais características do cromatógrafo e de seus componentes.

Tabela 4 - Características do cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID *Shimadzu* e do metanador MTZ-1 acoplado.

Parâmetro	Características
Temperatura	(10-400) °C
Taxa de aquecimento	(7-30) °C/min
Pressão	(0-970) kPa
Unidade de injeção da amostra	Injetor duplo e capilar ( <i>Split/splitless</i> )
Coluna	<i>Packed analysis e Capillary analysis</i> – MDQ
Detector	TCD e FID
Controlador de fluxo de gás de arraste	AFC
Fluxo	(0-1.200) mL/min
Temperatura do metanador	(100-450) °C
Catalisador do metanador	Shimalite-Ni

Fonte: PACIONI (2017)

A figura 15 mostra uma foto do equipamento utilizado.

Figura 15 - Cromatógrafo gasoso GC-TCD/FID.



Fonte: Autora (2018).

### 3.3.2 Reação de Reforma a Seco do Metano

Os testes foram realizados em um reator diferencial, conduzidos à pressão atmosférica, variando o tipo de catalisador e a temperatura de reação. Para as reações de reforma a seco do metano, utilizou-se 50 mg de catalisador. A eficiência da reação foi avaliada pela razão  $H_2/CO$  e pelo número de mols de gás de síntese formado ( $H_2 + CO$ ).

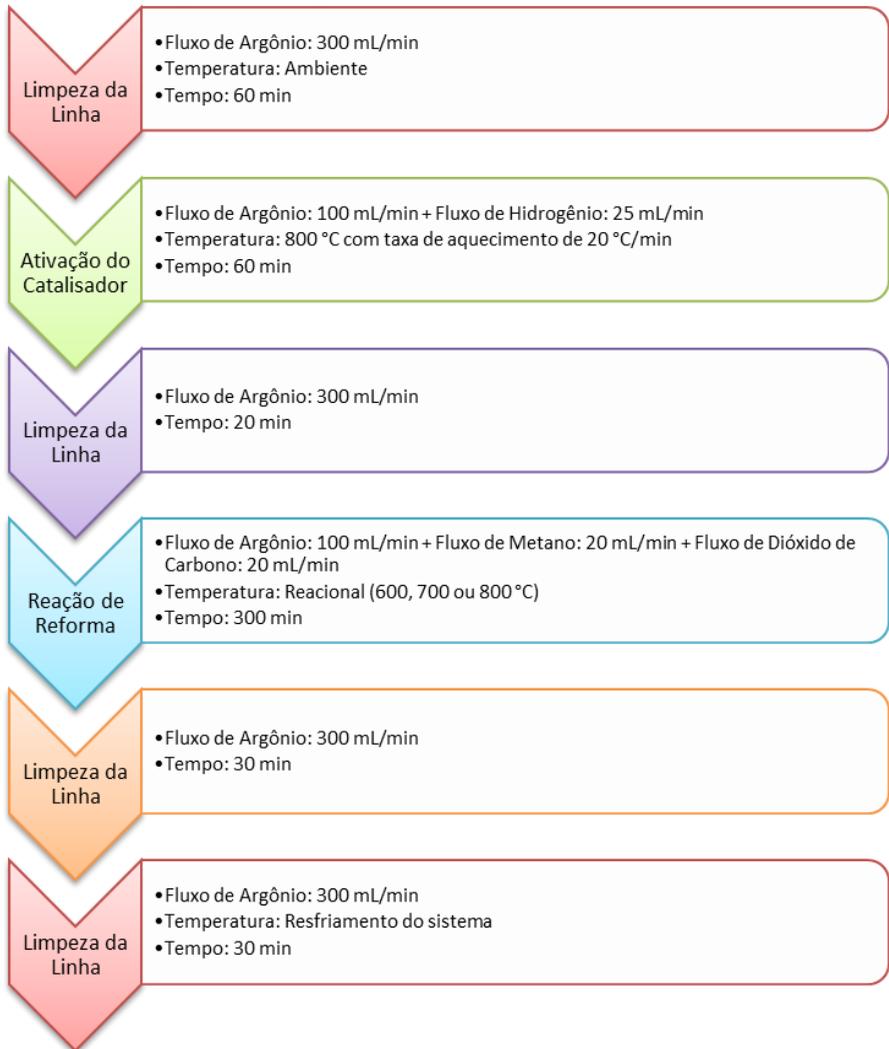
Os catalisadores utilizados foram LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e um catalisador comercial de níquel (CCom), a fim de comparar o desempenho catalítico com os sintetizados em laboratório. As temperaturas reacionais estudadas foram 600 °C, 700 °C e 800 °C. O tempo de reação e a temperatura de ativação foi de 300 minutos e 800 °C, respectivamente.

Inicialmente, realizou-se uma purga utilizando argônio a 300 mL/min durante 1 h a temperatura ambiente a fim de retirar os gases residuais presentes no sistema. Em seguida, procedeu-se a ativação do catalisador utilizando argônio e hidrogênio com fluxo de 100 mL/min e 25 mL/min, respectivamente, por 1 h com taxa de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura atingir 800 °C. A ativação do catalisador foi realizada a fim de reduzir o óxido de níquel à forma metálica ( $Ni^0$ ) e deixá-lo ativo para a reação química. Realizou-se novamente uma purga com argônio a 300 mL/min por 20 min para retirar o gás hidrogênio presente no sistema durante a ativação. Em seguida realizou-se a reação de reforma a seco do metano utilizando os gases argônio, metano e dióxido de carbono nas vazões de 100 mL/min, 20 mL/min e 20 mL/min, respectivamente, por 5 h. Realizou-se mais duas purgas com argônio de 30 min cada para limpeza do sistema e resfriamento do mesmo.

Os testes para obtenção das condições operacionais da reação de reforma a seco do metano foram estudados por Moura-Nickel *et al.* (2017) para catalisadores em aerogel.

A figura 16 apresenta o fluxograma das etapas reacionais.

Figura 16 - Fluxograma das etapas reacionais.



Fonte: Autora (2018).

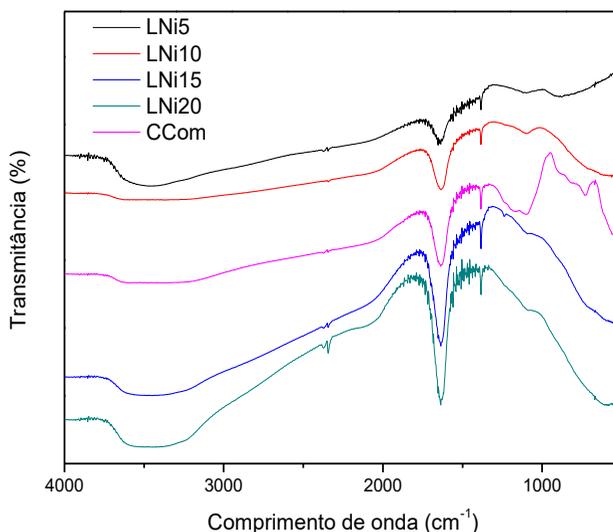
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A figura 17 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom.

Figura 17- Espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom.



Fonte: Autora (2018).

Os catalisadores apresentaram espectros na banda de  $1385\text{ cm}^{-1}$  que correspondem à formação de NiO (WENDT e GÖTZ, 1999) e banda na região de  $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a ligações de O-H e que pode ser característicos de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (COATES, 2000). Além disso apresentou banda na região de  $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem às vibrações de estiramento e flexão dos grupos OH da água na superfície da alumina (MONTEIRO, 2005). Observa-se que a intensidade da banda

na região de  $1385\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$  aumenta com o teor do níquel do catalisador.

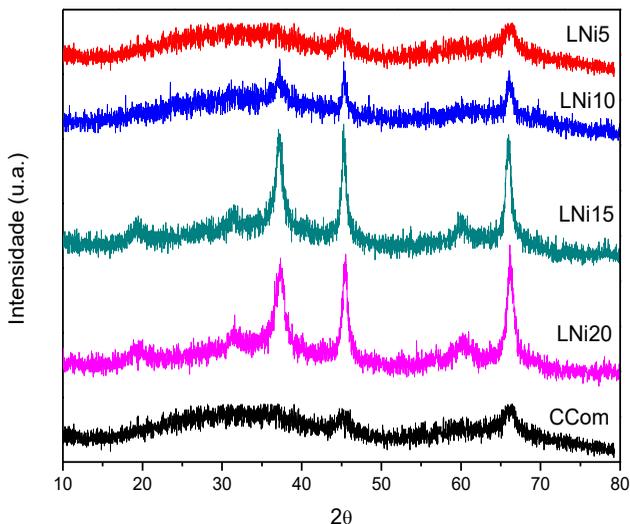
A banda larga que contém as bandas  $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  é constituída pelos picos, que resultam de dois diferentes modos de estiramento dos grupos OH (NASCIMENTO, 2005).

A absorção observada em  $2341\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações do  $\text{CO}_2$  atmosférico (NASCIMENTO, 2005).

#### 4.1.2 Difratometria de Raio X (DRX)

A figura 18 apresenta os difratogramas de raio X para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom.

Figura 18 - Difratomogramas de raio X (DRX) para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom.



Fonte: Autora (2018).

Os picos de difração em  $38^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $67^\circ$  são referentes a fase aluminato de níquel  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (XU *et al.*, 2001). Esses mesmos picos foram observados por Alipour, Rezaei e Meshkani (2014) e são

característicos da  $\gamma$ -alumina, ou seja, a alumina encontra-se na fase gama.

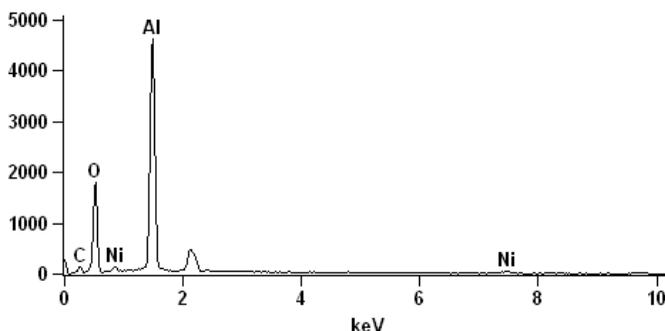
Os picos característicos da fase cristalina NiO não foram identificados uma vez que os picos largos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem estar sobrepostos aos picos do NiO mascarando a sua presença (ROH; JUN e PARK, 2003), ou então, o teor de níquel encontra-se abaixo do limite de detecção do equipamento (CHEN *et al.*, 2005). Lisboa (2005) afirma que em função da proximidade dos picos principais dos compostos NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com os picos da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a identificação das fases torna-se muito difícil, uma vez que podem ocorrer deslocamentos na posição angular dos picos de difração em função da interação entre elas e assim ocorrer uma sobreposição dos picos característicos. Souza *et al.* (2004) afirmam que a coexistência de NiO e aluminato é esperada somente para temperaturas de calcinação menores que 500°C, pois temperaturas maiores favorecem a interação metal-suporte, diminuindo a fração de NiO e aumentando a de aluminato no catalisador.

Shwengber (2015) observou que os picos em 13°, 26° e 52° são atribuídas a fase NiOOH (oxi-hidróxido de níquel).

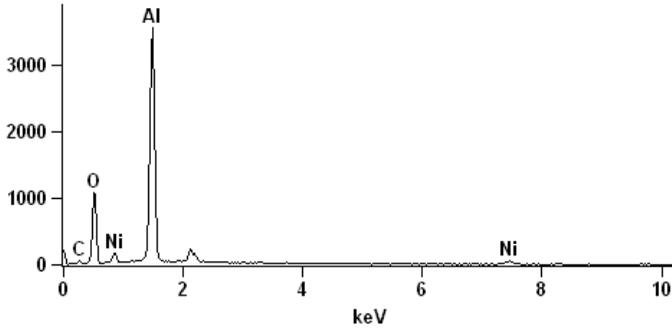
#### 4.1.3 Energia Dispersiva (EDS)

A figura 19 apresenta os espectros de dispersão de energia (EDS) para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom. A análise foi realizada na magnitude de 3000 vezes juntamente com a técnica de MEV.

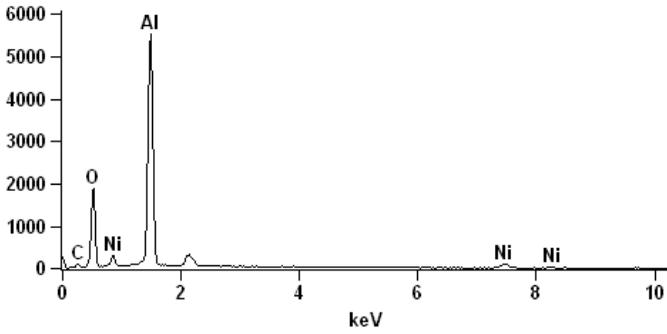
Figura 19 - Espectros de dispersão de energia (EDS) para os catalisadores (a) LNi5, (b) LNi10, (c) LNi15, (d) LNi20 e (e) CCom.



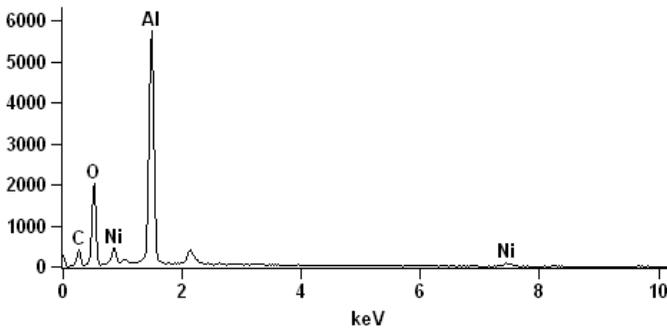
(b)



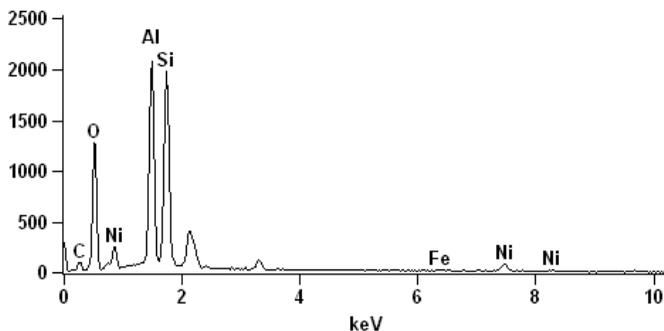
(c)



(d)



(e)



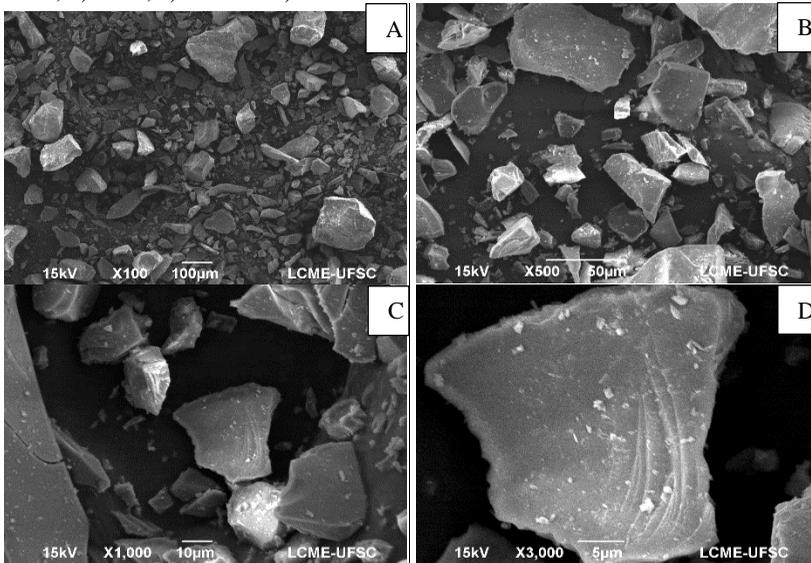
Os catalisadores sintetizados em laboratório apresentam a composição Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O catalisador comercial apresenta além de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sílica e ferro.

Observa-se um aumento do pico de níquel à medida que o teor de níquel aumenta nos catalisadores sintetizados em laboratório.

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

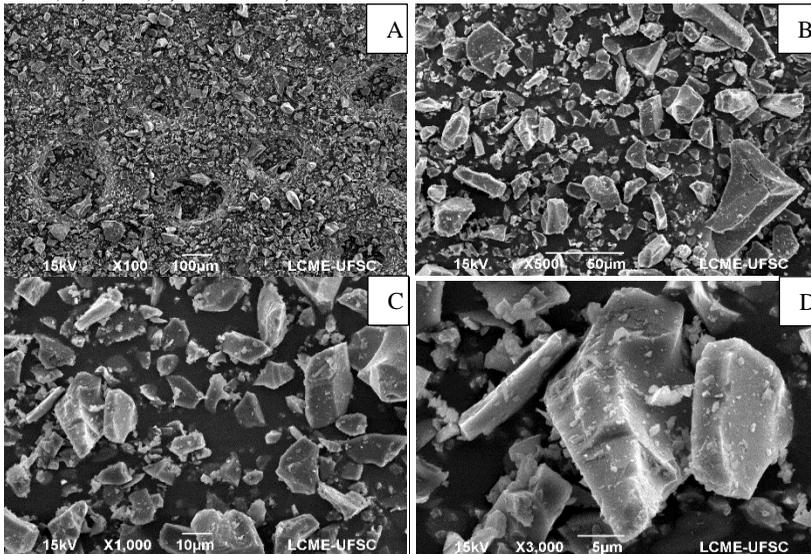
As figuras 20 a 24 apresentam as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom. As imagens foram realizadas na magnitude de 100x, 500x, 1000x e 3000x.

Figura 20 - Imagens da análise MEV para o catalisador LNi5 com aumento a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 3000x.



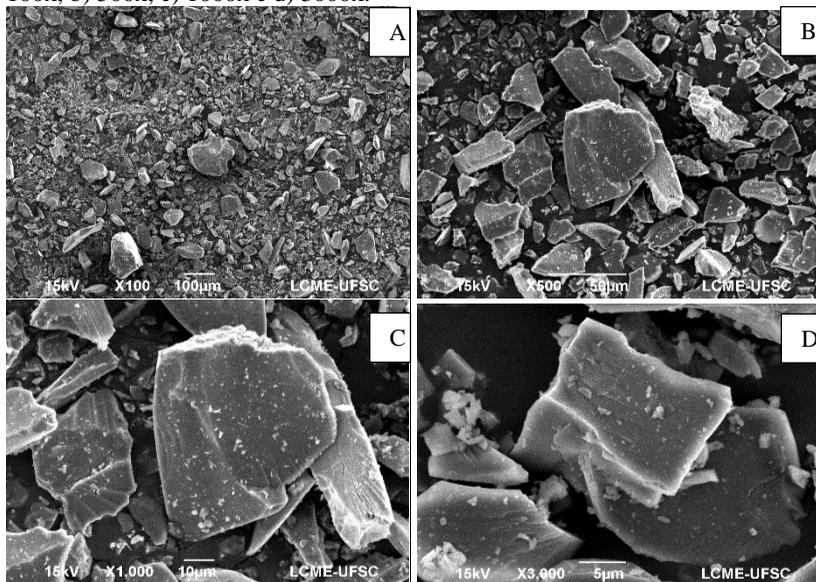
Fonte: Autora (2018).

Figura 21 - Imagens da análise MEV para o catalisador LNi10 com aumento a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 3000x.



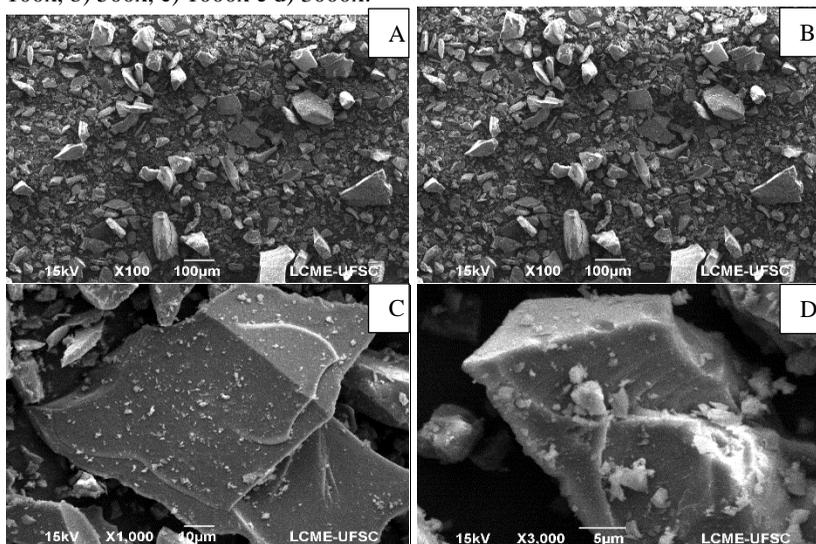
Fonte: Autora (2018).

Figura 22 - Imagens da análise MEV para o catalisador LNi15 com aumento a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 3000x.



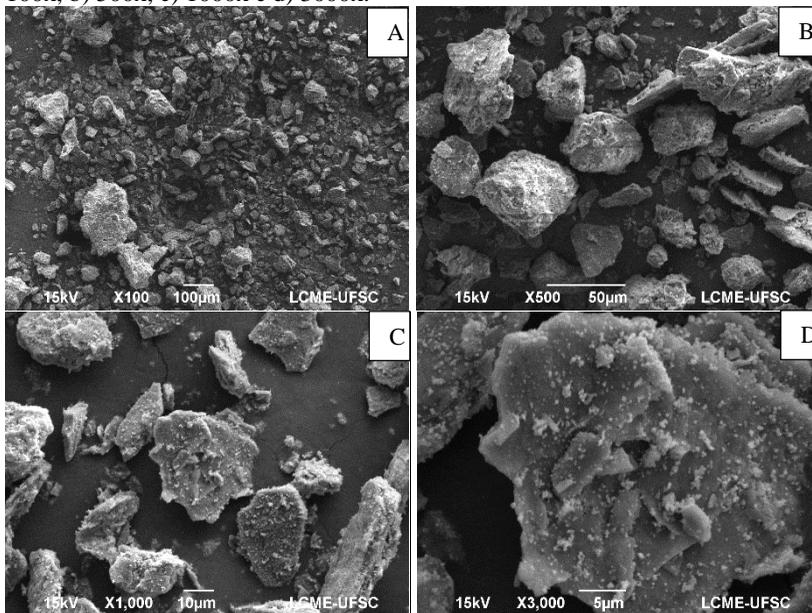
Fonte: Autora (2018).

Figura 23 - Imagens da análise MEV para o catalisador LNi20 com aumento a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 3000x.



Fonte: Autora (2018).

Figura 24 - Imagens da análise MEV para o catalisador CCom com aumento a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 3000x.



Fonte: Autora (2018).

Observa-se que a morfologia dos catalisadores sintetizados e do catalisador comercial é de partículas de diversos tamanhos e não tem um formato definido.

Além disso, os catalisadores sintetizados em laboratório (LNi5, LNi10, LNi15 e LNi20) apresentam formatos mais compactos quando comparado ao catalisador comercial.

#### 4.1.5 Adsorção Física de Nitrogênio (Método BET)

A tabela 5 apresenta a área superficial específica ( $S_{BET}$ ), o volume de poros e o diâmetro médio de poros obtidos para os catalisadores sintetizados em laboratório e para o catalisador comercial.

Tabela 5 - Percentual de níquel (%), área superficial específica ( $S_{BET}$ ), volume de poros e diâmetro de poros para os LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom.

Catalisador	Ni (%)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de Poros (nm)
LNi5	5	42,80	3,53E-02	3,29
LNi10	10	23,20	9,69E-03	1,66
LNi15	15	16,00	9,82E-03	2,44
LNi20	20	12,41	9,87E-03	2,96
CCom	10	81,20	4,36E-03	2,15

Fonte: Autora (2018).

Os valores da área superficial ( $S_{BET}$ ) e o volume de poros dos catalisadores sintetizados em laboratório (LNi5, LNi10, LNi15 e LNi20) diminuíram à medida que o teor metálico foi aumentando. Esse resultado sugere um recobrimento do suporte pelo metal, sendo esse também depositado no interior dos poros, bloqueando-os e reduzindo a área do catalisador (MEZALIRA, 2011).

Além disso, o catalisador comercial possui a maior área superficial quando comparado a todos os outros catalisadores sintetizados.

## 4.2 REAÇÃO DE REFORMA A SECO

### 4.2.1 Teste Catalítico a 600 °C

A tabela 6 apresenta os valores da razão  $H_2/CO$ , o número de mols de  $H_2$  e de  $CO$  e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano para a temperatura de 600 °C.

Tabela 6 - Razão  $H_2/CO$ , o número de mols de  $H_2$  e de  $CO$  e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano a 600 °C.

Catalisador	$H_2/CO$	$H_2$ ( $\mu$ mol/min)	$CO$ ( $\mu$ mol/min)	Coque (mg)
LNi5	0,14	2,29E-03	1,58E-02	1,59
LNi10	0,97	0,66	0,67	2,02
LNi15	0,96	0,53	0,53	1,67
LNi20	0,96	0,62	0,65	2,11
CCom	0,05	7,65E-05	1,68E-03	2,26

Fonte: Autora (2018).

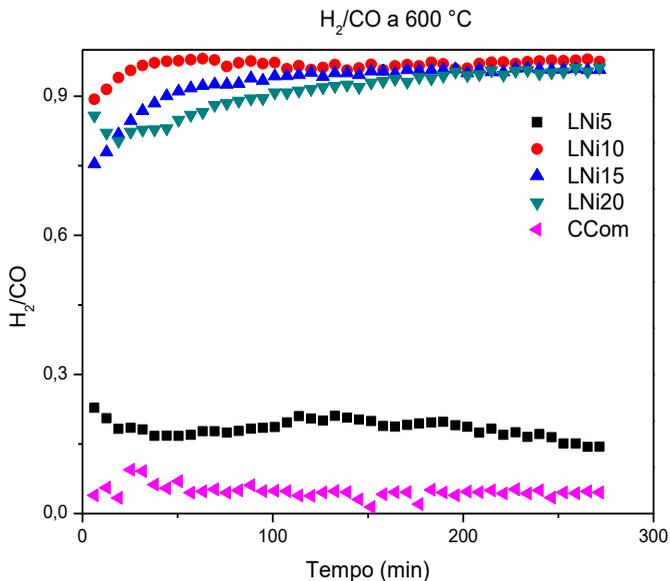
O catalisador LNi10 apresentou a maior razão  $H_2/CO$ , 0,97, e a maior produção de gás de síntese (0,66  $\mu\text{mol}/\text{min}$  de  $H_2$  e 0,67  $\mu\text{mol}/\text{min}$  de  $CO$ ). Teve uma deposição de coque de 2,02 mg, o que corresponde a 4,04% da massa inicial de catalisador.

Os catalisadores LNi15 e LNi20 tiveram a mesma razão  $H_2/CO$ , no entanto, o LNi20 produziu 19,8% a mais de gás de síntese e também teve a maior deposição de coque, 2,11 mg, correspondendo 4,22% da massa inicial.

Os catalisadores LNi5 e CCom tiveram a produção de gás de síntese próximas a zero. A maior deposição de coque na temperatura de 600 °C ocorreu no CCom com 2,26 mg, o que corresponde a 4,52% da massa inicial.

A figura 25 apresenta o gráfico da razão  $H_2/CO$  em função do tempo para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom.

Figura 25 - Razão  $H_2/CO$  a 600 °C na reforma a seco do metano.



Fonte: Autora (2018).

#### 4.2.2 Teste Catalítico a 700 °C

A tabela 7 apresenta os valores da razão  $H_2/CO$ , o número de mols de  $H_2$  e de  $CO$  e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano para a temperatura de 700 °C.

Tabela 7 - Razão  $H_2/CO$ , o número de mols de  $H_2$  e de  $CO$  e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano a 700 °C.

Catalisador	$H_2/CO$	$H_2$ ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	$CO$ ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	Coque (mg)
LNi5	0,00	0,00	0,02	1,29
LNi10	0,87	0,41	0,47	1,68
LNi15	0,80	0,61	0,77	1,25
LNi20	0,78	0,64	0,83	1,73
CCom	0,03	7,65E-05	2,78E-03	1,63

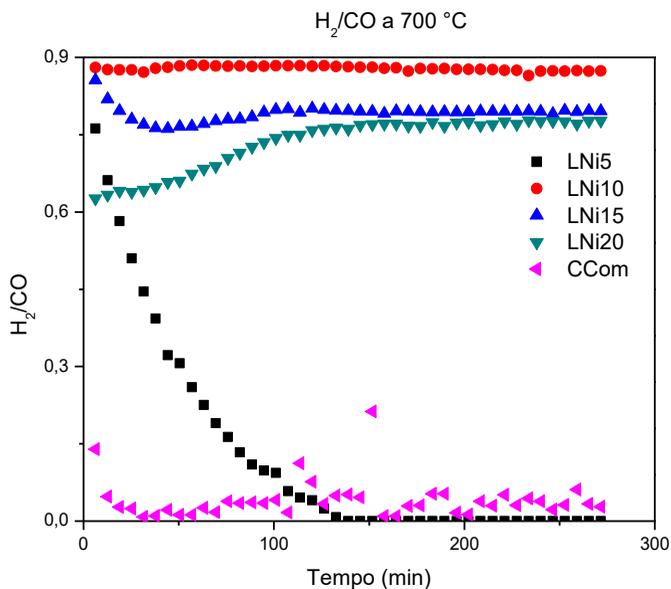
Fonte: Autora (2018).

O catalisador LNi10 apresentou a maior razão  $H_2/CO$ , 087. Teve uma deposição de coque de 1,68 mg, o que corresponde a 3,36% da massa inicial.

Os catalisadores LNi15 e LNi20 tiveram a razão  $H_2/CO$  bem próximas, aproximadamente 2,5% de diferença. O LNi20 produziu mais gás de síntese (0,64  $\mu\text{mol}/\text{min}$  de  $H_2$  e 0,83  $\mu\text{mol}/\text{min}$  de  $CO$ ) e gerou mais coque, 1,73 mg, enquanto que o LNi15 produziu menos gás de síntese (0,61  $\mu\text{mol}/\text{min}$  de  $H_2$  e 0,77  $\mu\text{mol}/\text{min}$  de  $CO$ ) mas também gerou menos coque 1,25 mg.

Os catalisadores LNi5 e CCom tiveram a produção de gás de síntese próximas a zero. Isso também foi observado na temperatura de 600 °C.

A figura 26 apresenta o gráfico da razão  $H_2/CO$  em função do tempo para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom.

Figura 26 - Razão  $H_2/CO$  a 700 °C na reforma a seco do metano.

Fonte: Autora (2018).

#### 4.2.3 Teste Catalítico a 800 °C

A tabela 8 apresenta os valores da razão  $H_2/CO$ , o número de mols de  $H_2$  e de  $CO$  e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano para a temperatura de 800 °C.

Tabela 8 - Razão  $H_2/CO$ , o número de mols de  $H_2$  e de  $CO$  e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano a 800 °C.

Catalisador	$H_2/CO$	$H_2$ ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	$CO$ ( $\mu\text{mol}/\text{min}$ )	Coque (mg)
LNi5	0,79	0,23	0,29	0,97
LNi10	0,87	0,82	0,95	1,49
LNi15	0,79	0,69	0,86	1,02
LNi20	0,68	0,66	0,97	1,48
CCom	0,69	0,60	0,87	1,35

Fonte: Autora (2018).

O catalisador LNi10 apresentou a maior razão  $H_2/CO$ , 0,87, e a maior produção de gás de síntese ( $0,82 \mu\text{mol}/\text{min}$  de  $H_2$  e  $0,95 \mu\text{mol}/\text{min}$  de  $CO$ ). Teve uma deposição de coque de  $1,49 \text{ mg}$ , o que corresponde a  $2,98\%$  da massa inicial.

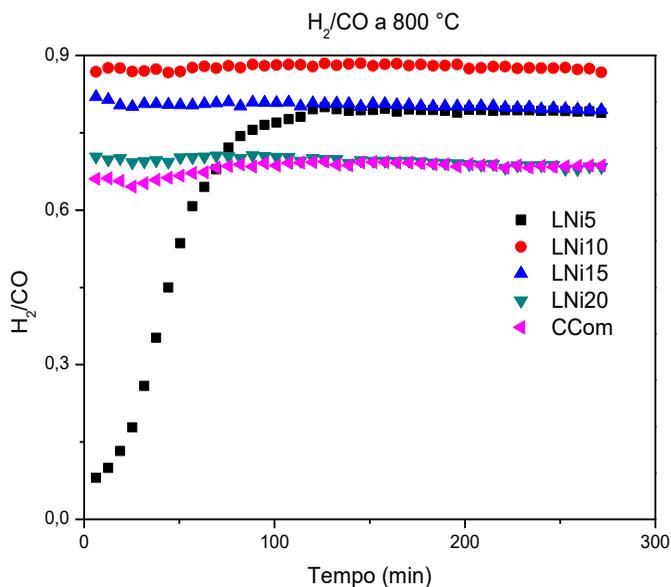
Os catalisadores LNi5 e LNi15 tiveram a mesma razão  $H_2/CO$   $0,79$ . No entanto, o LNi15 produziu  $298\%$  a mais de gás de síntese.

Os catalisadores LNi20 e CCom tiveram a relação  $H_2/CO$  bem próximas  $0,68$  e  $0,69$ , respectivamente. No entanto, o LNi20 produziu  $10,9\%$  a mais de gás de síntese.

O catalisador que gerou menos coque foi o LNi5, com  $0,97 \text{ mg}$ , o que corresponde a  $1,94 \%$  da massa inicial.

A figura 27 apresenta o gráfico da razão  $H_2/CO$  em função do tempo para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom.

Figura 27 - Razão  $H_2/CO$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  na reforma a seco do metano.



Fonte: Autora (2018).

#### 4.2.4 Avaliação dos catalisadores

A tabela 9 apresenta os dados obtidos após 5 h de reação para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C.

Tabela 9 - Razão H<sub>2</sub>/CO, o número de mols de H<sub>2</sub> e de CO e a massa de coque depositada no catalisador ao final da reação de reforma a seco do metano 600 °C, 700 °C e 800 °C.

Catalisador	Temp. (°C)	H <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> (μmol/min)	CO (μmol/min)	Coque (mg)
LNi5	600	0,14	2,29E-03	1,58E-02	1,59
LNi10	600	0,97	0,66	0,67	2,02
LNi15	600	0,96	0,53	0,53	1,67
LNi20	600	0,96	0,62	0,65	2,11
CCom	600	0,05	7,65E-05	1,68E-03	2,26
LNi5	700	0,00	0,00	0,02	1,29
LNi10	700	0,87	0,41	0,47	1,68
LNi15	700	0,80	0,61	0,77	1,25
LNi20	700	0,78	0,64	0,83	1,73
CCom	700	0,03	7,65E-05	2,78E-03	1,63
LNi5	800	0,79	0,23	0,29	0,97
LNi10	800	0,87	0,82	0,95	1,49
LNi15	800	0,79	0,69	0,86	1,02
LNi20	800	0,68	0,66	0,97	1,48
CCom	800	0,69	0,60	0,87	1,35

Fonte: Autora (2018).

O catalisador LNi10 na temperatura de 800 °C produziu mais gás de síntese do que os outros catalisadores (0,82 μmol/min de H<sub>2</sub> e 0,95 μmol/min de CO). Além disso, nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C apresentou a maior razão H<sub>2</sub>/CO 0,97, 0,87 e 0,87 respectivamente.

O catalisador que apresentou menor deposição de coque foi o LNi5 a 800 °C com 0,97 mg e também foi um dos que menos produziu gás de síntese (0,23 μmol/min de H<sub>2</sub> e 0,29 μmol/min de CO).

O aumento do teor de níquel de 5% para 10% favoreceu a reação de reforma apresentando maior razão H<sub>2</sub>/CO e maior quantidade de gás de síntese produzida. No entanto, observa-se que quando o teor de níquel aumenta de 10% para 15% e 20% a razão H<sub>2</sub>/CO é inferior ao

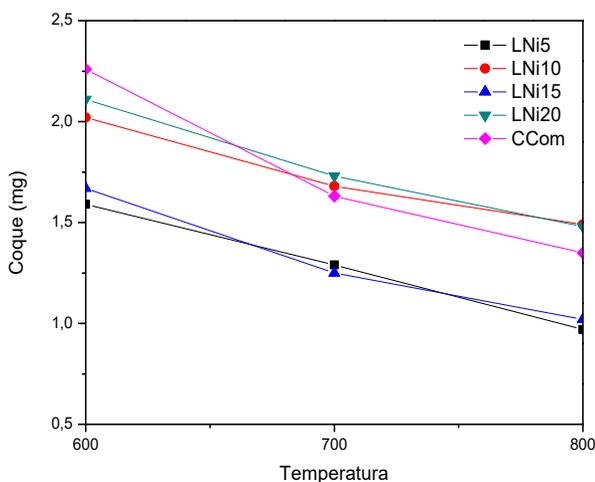
níquel 10% em todas as temperaturas. Segundo Schwengber (2015) o aumento da carga metálica de Ni também ocasionou menor conversão de reagentes para uma mesma temperatura, indicando que as reações paralelas aumentaram.

Rathod e Bhale (2014), testaram o catalisador 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (em formato de esferas) na reforma a seco do metano nas temperaturas de 550 a 700 °C, com razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=1 e os resultados mostraram que com aumento de temperatura, houve aumento no volume produzido de gás de síntese com redução de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, indicando um aumento no grau de conversão.

No estudo de Alonso, Gómez e Martínez (2013), os catalisadores que continham baixos teores de Ni e Co (1, 2,5 e 4%) suportados  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentaram uma baixa quantidade de carbono durante a reforma a seco do metano na temperatura de 700 °C, porém a conversão de CH<sub>4</sub> foi baixa.

A figura 28 apresenta a deposição de coque ao final da reação de reforma a seco do metano para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C.

Figura 28 – Massa de coque depositada nos catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom ao final da reação de reforma a seco do metano nas temperaturas de 600 °C, 700 °C e 800 °C.

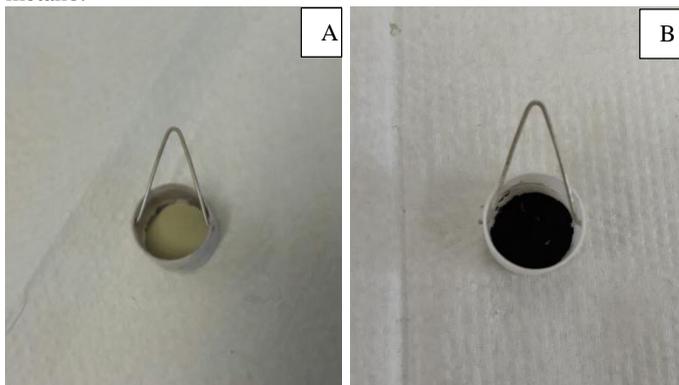


Fonte: Autora (2018).

A maior formação de coque, 2,26 mg, ocorreu na temperatura de 600 °C e que corresponde a 4,52% da massa inicial de catalisador. Isso é explicado termodinamicamente pela equação de *Boudouard*, em que a deposição carbonácea é favorecida a baixas temperaturas além disso, a presença de espécies de níquel em forma de cristalitos (NiO) favorece a difusão de átomos de C pela presença do gás CO. Essa difusão ocorre mais facilmente na presença de NiO pois essa espécie não interage tão fortemente com o suporte sendo os átomos de carbono mais facilmente distribuídos na superfície entre o metal e o suporte (BRADFORD e VANNICE, 1996).

A figura 29 apresenta o catalisador antes e após a reação de reforma a seco do metano. A deposição carbonácea ocorreu em todas as reações.

Figura 29 - Catalisador (a) antes e (b) após a reação de reforma a seco do metano.



Fonte: Autora (2018).

De acordo com Valentini *et al.* (2003) a formação de carbono na superfície do catalisador e a perda da atividade catalítica estão estreitamente relacionada com o bloqueio dos sítios ativos por tubos de carbono.

Para minimizar e solucionar a formação de coque vários estudos adicionam nos catalisadores agentes promotores (como cálcio e potássio), alteram método de preparo e/ou as condições no processo catalítico (BERROCAL, 2009; MEZALIRA, 2007; ALIPOUR; REZAEI e MESHKANI, 2014; AL-FATESH; FAKEEHA e ABASAEED, 2011; FOUSKAS *et al.*, 2014).

## 5 CONCLUSÃO

Os testes catalíticos e as caracterizações realizadas permitiram as seguintes observações:

- Todos os catalisadores se mostraram ativos e estáveis durante a reação de reforma a seco, exceto o LNi5 e CCom nas temperaturas de 600 °C e 700 °C, que tiveram razões  $H_2/CO$  próximos a zero;
- O processo de liofilização na etapa de secagem do catalisador se mostrou bastante satisfatório na reação de reforma a seco do metano, produzindo razões  $H_2/CO$  próximas à 1 que é o valor teórico;
- A maior formação de coque, 2,26 mg, ocorreu na temperatura mais baixa, 600 °C. Isso é explicado termodinamicamente pela equação de *Boudouard*, em que a deposição carbonácea é favorecida a baixas temperaturas;
- O catalisador CCom apresentou maior área superficial do que os catalisadores sintetizados em laboratório, no entanto, foi o que menos produziu gás de síntese. A rota de síntese, o teor da fase ativa e a pureza são variáveis desconhecidas que podem influenciar na atividade catalítica;
- O aumento do teor de níquel de 5% para 10% resultou em um ganho de gás de síntese em 1,31  $\mu\text{mol}/\text{min}$ , 0,86  $\mu\text{mol}/\text{min}$  e 1,25  $\mu\text{mol}/\text{min}$  para as temperaturas de 600 °C, 700°C e 800°C respectivamente. O incremento do teor da fase ativa de 10% para 15% e 20% não apresentou resultados significativos na produção de gás de síntese;
- O catalisador CCom apresentou maior geração de coque a 600 °C, com 2,26 mg, o que representa 4,52% da massa inicial do catalisador;
- O catalisador LNi10 a 800 °C apresentou a maior produção de gás de síntese (0,82  $\mu\text{mol}/\text{min}$  e 0,95  $\mu\text{mol}/\text{min}$  de  $H_2$  e CO respectivamente) com uma razão de  $H_2/CO$  de 0,87;
- O catalisador LNi10 a 600 °C apresentou a maior razão  $H_2/CO$ , 0,97, no entanto produziu 25% a menos de gás de síntese do que o LNi10 a 800 °C;
- Os resultados dos testes conduzidos durante 5 h de reação indicaram que não ocorreu perda da atividade catalítica significativa ao longo da reação.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar o teste de estabilidade para os catalisadores LNi5, LNi10, LNi15, LNi20 e CCom com 24h e 48h e;
- Estudar a inclusão de promotores nos catalisadores sintetizados para reduzir a formação de coque.



## REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHIFAR, M; HAGHIGHI, M; BABALUO, A. A.. Syngas production via dry reforming of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO nanocatalyst synthesized using ultrasound energy. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20 p. 1845-1851, 2014.
- ALCAIDE, L.J., FARRADAS, E.G., GONZALEZ, A.R.. Estudio cinético de la liofilización de crema de leche. **Anales de Química de la Real Sociedad Española de Física y Química**, v.74. p.134-140, 1978.
- AL-FATESH, A. S. A.; FAKEEHA, A. H.; ABASAEED, A. E. Effects of Selected Promoters on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Performance in Methane Dry Reforming. **Chinese Journal of Catalysis**, v.32, issue 10, 2011.
- AL-FATESH, A. S.; NAEEM, M. A.; FAKEEHA, N. A.; ABASAEED, A. E.. Role of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Promoter and Support in Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for Dry Reforming of Methane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, p. 28-37, 2014.
- ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F.. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dry reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2858-2863, 2014.
- ALMEIDA, J. C.. **Catalisadores Ni/BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/BaO-SiO<sub>2</sub> para Reforma do metano com CO<sub>2</sub>**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- ALMEIDA, P. M. M.. **Produção de hidrogênio a partir da reforma líquida do glicerol sobre catalisadores baseados em perovskitas**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- ALONSO, D. S. J.; GÓMEZ, M. J. I.; MARTÍNEZ, M. C. R.. Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO<sub>2</sub> reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 2230-2239, 2013.

ALVES, H. J.; JUNIOR, C. B.; NICKLEVICZ, R. R.; ARAÚJO, C. H. C.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5215-5225, 2013.

BARROS, B. S.. **Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos  $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados por autocombustão assistida por microondas**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

BERKETIDOU, O. A.; GOULA, M. A.. Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria-alumina catalysts. **Catalysis Today**, v.195, p. 93-100, 2012.

BERROCAL, G. J. P.. **Desenvolvimento de catalisadores baseados em níquel e rutênio para a reforma do metano**. 2009. 132 f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

BOSS, E. A.. **Modelagem e otimização do processo de liofilização: aplicação para leite desnatado e café solúvel**. 2004. 107 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A.. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts. Catalyst characterization and activity. **Applied catalysis A: General**, v. 142, n. 1, p. 73-96, 1996.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A..  $\text{CO}_2$  reforming of  $\text{CH}_4$ . **Catalysis Reviews**, v. 41, p. 1-42. 1999.

CARRE, S.. **Developpement De Reactions Modeles Pour La caracterisation De L'acido-Basicite De Catalyseurs Et D'adsorbants**. 2006. 171 f. Docteur De L'universite De Poitiers Faculte Des Sciences Fondamentales Et Appliquees, 2006.

CARRIER, X.; MARCEAU, E.; LAMBERT, J. F.; CHE, M.. Transformations of  $\gamma$ -alumina in aqueous suspensions: Alumina chemical weathering studied as a function of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, p. 429-437, 2007.

CEYER, S. T. *et al.* The Mechanism for the Dissociation of Methane on a Nickel Catalyst. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 36, p. 51-66, 1988.

CHEN, J., WANG, R., ZHANG, J., HE, F., HAN, S.. Effects of preparation methods on properties of Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane reforming with carbon dioxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 235, p. 302-310, 2005.

COATES, J.. Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, v. 12, p. 10815-10837, 2000.

COLLAZZO, G. C.. **Gaseificação de carvões nacionais com vapor d'água visando à produção de gás de síntese**. 2013. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

COSTA, T. R.. **Carreadores de oxigênio a base de níquel suportado em materiais mesoporos para aplicação na recirculação química com reforma (RQR)**. 2012. 180 f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

DALMASCHIO, C. J.. **Modificação superficial de óxidos: Proposta de um modelo simples e sua aplicação em sistema alumina-zircônia**. 2008. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Carlos, São Paulo, 2008.

DANTAS, S. C. *et al.*. Hydrogen production from oxidative reforming of methane on supported nickel catalysts: An experimental and modeling study. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, p. 407-413, 2012.

DJINOVIC P., OSOJNIK CRNIVEC I. G.; ERJAVEC B.; PINTAR A. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 125, p. 259-270, 2012.

DJINOVIC, P.; OSOJINK, G.; BATISTA, J.; LEVEC, J.; PINTAR, A.. Catalytic syngas production from greenhouse gasses: Performance comparison of Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh-CeO<sub>2</sub> catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, p. 1054-1062, 2011.

DOU, B.; DUPONT, V.; RICKETT, G.; BLAKEMAN, N.; WILLIAMS, P. T.; CHEN, H.; DING, Y.; GHADIRI, M.. Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 3540-3547, 2009.

DUNHAM, F. B.; BOMTEMPO, J. V.; ALMEIDA, E. L. F.; BICALHO, R. G.. Processos de Produção de Combustíveis Sintéticos: Análise das Trajetórias Tecnológicas. In: 2º **CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS**, 2003.

EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M.. The Chemistry of Methane Reforming with Carbon Dioxide and Its Current and Potencial Applications. **Fuel Processing Technology**, v. 42, p. 269-289, 1995.

ELIA, A.M.; BARRES, A.A.. Intensification of transfer fluxes and control of product properties in freeze-drying. **Chemical Engineering and Processing**, v. 37, n. 5, p. 347-358, 1998.

ELTEJAEI H.; BOZORGZADEH, H. R.; TOWFIGHI, J.; OMIDKHAH, M. R.; REZAEI, M.; ZANGANEH, R.. Methane dry reforming on Ni/ Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ni/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>-g-alumina: effects of support composition and water addition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 4107-4118, 2012.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. **Catalise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian, cap. 3, Lisboa, 1987.

FOUSKAS, A.; KOLLIA, M.; KAMBOLIS, A.; PAPAPOPOULOU, C. H.; MATRALIS, H.. Boron-modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for reduced carbon deposition during dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 125-134, 2014.

FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C.. Bimetallic catalysts performance during ethanol

steam reforming: Influence of support materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 7189-7196, 2009.

GONÇALVES, G.; MARTINELLI, F. Q.; COSTA, C. M. M.; JORGE, L. M. M.; SANTOS, O. A. A.. Catalisadores sol-gel de Ni-SiO<sub>2</sub> e Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados na reforma de metano com CO<sub>2</sub>. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 27, n. 1, p. 17-22, 2005.

HE, Z.; YANG, M.; WANG, X.; ZHAO, Z.; DUAN, A.. Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. **Catalysis Today**, v. 194, p. 2-8, 2012.

HOU, Z.; CHEN, P.; FANG, H.; ZHENG, X.; YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO on noble metals and small amount of noble - (Rh) promoted Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 555-561, 2006.

IRIONDO, A.; CAMBRA, J. F.; GÜEMEZ, M. B.; BARRIO, V. L.; REQUIES, J.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M. Effect of ZrO<sub>2</sub> addition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to produce H<sub>2</sub> from glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 7084-7093, 2012.

IYER, M. V.; NORCIO, L. P.; KUGLER, E. L.; DADYBURJOR, D. B.. Kinetic Modeling for Methane Reforming with Carbon Dioxide over a Mixed-Metal Carbide Catalyst. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 2712-2721, 2003.

KARIMPOURFARD, D.; KABIRI, S.; RAHIMPOUR, M. R.. A novel integrated thermally double coupled configuration for methane steam reforming, methane oxidation and dehydrogenation of propane. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.21, p.134-146, 2014.

KOLBITSCH, P.; PFEIFER, C.. Catalytic steam reforming of model biogas. **Fuel**, v. 87, p. 701-706, 2008.

LAU, C. S.; TSOLAKIS, A.; WYSZYNSKI, M. L. Biogas upgrade to syn-gas (H<sub>2</sub>-CO) via dry and oxidative reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 397-404, 2011.

LI, Y.; CHEN, J.; CHANG, L.. Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from eiknecht compound precursor. **Applied Catalysis**, v.163, p. 45-57, 1997.

LIAPIS, A.I., PIKAL, M.J., BRUTTINI R.. Research and development needs and opportunities in freeze drying. **Drying Technology**, v. 14, n. 6, p. 1265-1300, 1996.

LIAPIS, A.I., LITHEFIELD, R.J.. Optimal control of a freeze dryer. **Chemical Engineering Science**, v. 37, n. 1, p. 45-55, 1982.

LISBOA, J., S., **Reforma autotérmica do metano em catalisadores de níquel**, Dissertação, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2005.

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

MEDEIROS, R. L. B. A. **Desenvolvimento de catalisadores de Ni e Fe suportados em espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para produção de hidrogênio através da reforma a seco do metano e estudo da reatividade para processos com recirculação química**. 2014. 138f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MEZALIRA, D. Z.. **Preparação e caracterização de catalisadores metálico suportados para a reação de reforma do gás metano com dióxido de carbono para obtenção do gás de síntese**. 2007. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MEZALIRA, D. Z.. **Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol**. 2011. 258 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MONTEIRO, M. A. F.. **Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: preparadas pelos métodos cerâmico, combustão e Pechini**. 2005. 154 f. Dissertação

(Mestrado em Química), Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MOURA-NICKEL, C. D.; COSTA, R. L.; BASSO, A.; SOARES, D.; MOREIRA, R. F. M.; JOSE, H. J.. Reforma de biogás utilizando catalisador em aerogel de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: 19º **Congresso Brasileiro de Catálise**, 2017, Ouro Preto. Anais do 19º Congresso Brasileiro de Catálise, 2017.

NASCIMENTO, S. F.. **Novo processo de síntese de nanopartículas de óxidos mistos Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 153f. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2005.

OMATA, K. *et al.* Kinetic model of K-Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidative reforming of methane determined by genetic algorithm. **Applied Catalysis A: General**, v. 425-426, p. 170-177, 2012.

PACIONI, T. R.. **Obtenção de gás de síntese por meio da gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água**. 2017. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

PERTHUIS, H.; COLOMBAN, P. **Ceramics International**, v. 12, n. 1, p. 39-52, 1986.

PIAO, L.; LI, Y.; CHEN, J.; CHANG, L.; LIN, J. Y. S.. Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst. **Catalysis Today**, v. 74, p. 154-155, 2002.

PINHEIRO, B. B.; ALMEIDA, E. L. F.. **Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás natural: evolução e perspectivas**. 2002. Monografia de bacharelado. Instituto de Economia, Rio de Janeiro, 2002.

QIN, D.; LAPSZEWICZ, J.; JIANG, X.; Comparison of partial oxidation and Steam-CO<sub>2</sub> mixed Reforming of CH<sub>4</sub> to Syngas on MgO-Supported Metals. **Journal of Catalysis B: Environmental**, v. 159, p. 140-149, 1996.

RATHOD, V.; BHALE, P. V.. Experimental Investigation on Biogas Reforming for Syngas Production over an Alumina Based Nickel Catalyst. **Energy Procedia**, v. 54, p. 236-245, 2014.

RAHMAN, A.R.; SCHAFER, G.; TAYLOR, G.R.; WESTCOTT, D.E.. Studies on reversible compression of dehydrated vegetables. **Journal of Food Science**, v.41, n.3, p. 612-618, 1976.

ROH, H.; JUN, K.; PARK, S.. Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General** , v. 251, p. 275-283, 2003.

RUBOTHERM. **Thermogravimetry-dyntherm**. Disponível em: <<http://www.rubotherm.com/thermogravimetric-analyzers.html>>. Acesso em: 15 julho 2017.

SARA VACOS, G.D.. Freeze-Drying Rates and Water Sorption of Model Food Gels. **Food Technology**. v.19, n.4, p. 193-197, 1965.

SCHWENGBER, C. A. **Reforma a seco do metano para produção de hidrogênio utilizando catalisadores NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: uma alternativa para o biogás**. 2015. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Bioenergia, Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2015.

SOUZA, M. M. V. M.. **Geração de Hidrogênio a partir do Gás Natural para Células Combustíveis**. Rio de Janeiro: NUCAT/PEQ/COPPE, 2004. Prêmio Mercosul de Ciência e Tecnologia, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

SOUZA, M. M. V. M.; CLAVE, L.; DUBOIS, V.; PEREZ, C. A. C.; SCHMAL, M.. Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General** , v. 272, p. 133-139, 2004.

SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M.. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, p. 19-24, 2005.

SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. Preliminary screening -- technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with

emphasis on the potential for biomass-derived syngas. **National Renewable Energy Laboratory**, p. 1-160, 2003.

USMAN, M.; WAN DAUD, W. M. A.; ABBAS, H. F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p.710-744, 2015.

VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; SCHREINER, W. H.; LISBOA-FILHO, P. N.. Estudo microestrutural do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – efeito da adição de CeO<sub>2</sub> na reforma do metano com dióxido de carbono. **Química Nova**, v. 26, n. 5, 648-654, 2003.

VASCONCELOS, N., **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**. 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

VILLACAMPA, J. I.; ROYO, C.; ROMEO, E.; MONTOYA, J. A.; DEL ANGEL, P.; MONZÓN, A. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coprecipitated catalysts. Reaction and regeneration studies. **Applied Catalysis**, v. 252, p. 363-383, 2003.

XU. Z.; LI. Y, ZHANG. J.; CHANG. L.; ZHOU. R, DUAN. Z., Bound-state Ni species — a superior form in Ni-based catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 210 p. 45-53, 2001.

WANG, X.; WANG, N.; LI, M.; LI, S.; WANG, S.; MA, X. Hydrogen production by glycerol steam reforming with in situ hydrogen separation: A thermodynamic investigation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p.10250-10256, 2010.

WENDT, H.; GÖTZ, M. Tecnologia de células a combustível. **Química Nova**. v. 23, p. 538-546, 1999.