

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VANESSA ROSSATO BACH

EFEITO DA ADIÇÃO DE Mg COMO PROMOTOR EM CATALISADORES $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$
APLICADOS À REFORMA A SECO DO METANO

PALOTINA

2016

VANESSA ROSSATO BACH

EFEITO DA ADIÇÃO DE Mg COMO PROMOTOR EM CATALISADORES Ni/Al₂O₃
APLICADOS À REFORMA A SECO DO METANO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, no Curso de Pós-Graduação em Bioenergia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Co-Orientadora: Prof^a Dr^a. Nadia Regina Camargo
Fernandes Machado

PALOTINA
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

B118 Bach, Vanessa Rossato
Efeito da adição de Mg como promotor em catalisadores Ni/Al₂O₃ aplicados à reforma a seco do metano / Vanessa Rossato Bach. – Palotina, 2016. 121f.

Orientador: Helton José Alves
Coorientadora: Nadia Regina Camargo Fernandes Machado

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

1. Biogás. 2. Catalisador. 3. Reforma a seco.
I. Alves, Helton José. II. Machado, Nadia Regina Camargo Fernandes. III. Universidade Federal do Paraná.

CDU 620.92

Ficha catalográfica elaborada por Aparecida Pereira dos Santos – CRB 9/1653



Universidade Federal do Paraná
Setor de Palotina
Programa de Pós-Graduação em
BIOENERGIA



PARECER

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA, Setor Palotina da Universidade Federal do Paraná, após arguir a mestranda **Vanessa Rossato Bach** em relação ao seu trabalho de dissertação intitulado "**EFEITO DA ADIÇÃO DE Mg COMO PROMOTOR EM CATALISADORES Ni/Al₂O₃ APLICADOS À REFORMA A SECO DO METANO**", é de parecer favorável à aprovação da acadêmica, habilitando-a ao título de *Mestre* em BIOENERGIA, Setor Palotina da Universidade Federal do Paraná.

Prof. Dr. Helton José Alves
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora

Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Primeiro examinador

Prof. Dr. Ricardo Schneider
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Segundo examinador

Palotina, 30 de março de 2016.

Prof. Dr. Helton José Alves
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em BIOENERGIA

Dedico este trabalho a minha família, base de tudo, que sempre me apoiaram a incentivaram para que sempre estudasse.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço a Deus pela vida.

Ao professor Dr. Helton José Alves, pela orientação, apoio, dedicação, oportunidade, incentivo e confiança.

A Carine Schwengber pelos ensinamentos passados, paciência e principalmente pela grande amizade construída.

À professora Mabel pela ajuda com as análises estatísticas e pela disponibilidade em sempre me ajudar.

Aos meus colegas de trabalho da UFPR, a todos do LabCatProBio em especial ao Rodolfo, Rafaela, Natalie, Andressa Estevam e Fernanda pela ajuda em diversas etapas do trabalhos, vocês foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Ao grande amigo Fernando Alves, pela ajuda em todos os momentos, pelos ensinamentos, análises, paciência e ajuda em várias etapas.

Ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UEM, em especial a professora Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado pela disponibilização da estrutura.

À Unioeste – Toledo, em especial ao professor Carlos Eduardo Borba pela disponibilidade em realizar as análises, as quais foram imprescindíveis para o desenvolvimento do trabalho.

A UFPR-Setor Palotina, pela disponibilização de estrutura, e possibilidade para realização do mestrado.

Ao programa de mestrado em Bioenergia pela oportunidade.

A minha família, minha mãe Geni e irmãos Raquel e Cassiano que tanto me apoiaram, com paciência e afeto nas horas difíceis.

A todos cujos nomes não foram citados, mas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho direta ou indiretamente.

Aprender generosamente significa não aprender com egoísmo, buscando a aquisição do conhecimento para vaidade pessoal ou para vangloriar-se em um amanhã de triunfos exteriores, esquecendo que muito do aprendido foi ensinado para evitar sofrimento e permitir a passagem pelos trechos difíceis no longo caminho da vida.

Raumsol

RESUMO

A reforma a seco (RS) do metano (CH_4) está atraindo cada vez mais atenção, por ser um processo relevante do ponto de vista ambiental uma vez que consome CH_4 e CO_2 , gases responsáveis pelo efeito estufa, além de produzir gás de síntese, que por sua vez é utilizado para a produção de produtos químicos de valor agregado, como combustíveis sintéticos, metanol e hidrogênio de elevada pureza. Neste sentido, o biogás se apresenta como uma fonte promissora, pois, se parcialmente tratado, pode ser matéria prima para o processo de reforma a seco para a produção do gás de síntese. O catalisador à base de Ni suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é o mais comumente utilizado nos processos de reforma do CH_4 , porém o acúmulo de coque na superfície do sólido é o principal entrave. Neste sentido, promotores básicos vêm sendo estudados com o intuito de modificar as propriedades ácido-básicas, minimizando o depósito de carbono no catalisador. Foram preparados catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo diferentes cargas de Mg, pelo método da impregnação úmida, e caracterizados pelas técnicas: fluorescência de raios X, fisissorção de N_2 , DRX, RPT, DTP- NH_3 , quimissorção de H_2 , MEV e EDS. Para condução dos ensaios reacionais catalíticos, foi utilizado um reator contínuo tubular, sendo estudadas as variáveis reacionais: temperatura de reação (650, 700 e 750 °C), velocidade espacial (VHSV de 7,5; 15 e 30 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{gcat}^{-1}$) e teor de magnésio (3, 5 e 10% em massa). A estabilidade catalítica foi analisada com o tempo reacional de 20 horas. Nas reações de RS o catalisador $\text{Ni}/5\text{Mg}\text{-Al}_2\text{O}_3$ levou a maiores conversões de CH_4 e CO_2 , frações molares de H_2 e evidenciou a menor formação de coque frente aos demais. Em geral as melhores conversões e frações molares dos produtos foram observadas nas reações conduzidas com maiores temperaturas e menores velocidades espaciais. Os resultados da reação conduzida durante 20 horas de reação indicaram que não ocorreu perda da atividade catalítica significativa ao longo da reação.

Palavras-chave: reforma a seco, gás de síntese, biogás, catalisador, níquel, magnésio, alumina.

ABSTRACT

Dry reforming of methane (DR) is attracting increasingly the attention, because it is an important process from an environmental point of view as it requires CH₄ and CO₂ gases responsible for the greenhouse effect, in addition to producing synthesis gas which in turn is used for producing value-added chemical products such as synthetic fuels, methanol and high-purity hydrogen. In this sense, the biogas is presented as a promising source because if partially treated, can be raw material for dry reforming process for the production of synthesis gas. The Ni supported on γ -Al₂O₃ catalysts is one of the most used in the CH₄, but the coke accumulation over the solid surface is the main obstacle. In this regard, basic promoters have been studied in order to modify the acid-base properties, minimizing carbon deposition over the catalyst. Were prepared Ni/Al₂O₃ catalysts containing different loads of Mg by the wet impregnation method and characterized by X-ray fluorescence, N₂ physisorption, XRD, RPT, DTP-NH₃, H₂ chemisorption, SEM and EDS techniques. For conducting the catalytic reaction test, was used a continuous tubular reactor, being studied the reaction variables: reaction temperature (650, 700 and 750 °C), space velocity (VHSV from 7.5; 15 and 30 L.h⁻¹.gcat⁻¹) and Mg loadings (3, 5 e 10% w.w.). The catalytic stability was analyzed with reaction time of 20 hours. In the reactions of RS the Ni/5Mg-Al₂O₃ catalyst led to higher CH₄ and CO₂ conversion, H₂ molar fraction and showed the lower coke formation compared to the others. In general the best conversions and molar fraction were observed in reactions conducted at higher temperatures and lower space velocities. The results of the reaction conducted for 20 hours reaction indicated that there was no significant loss of catalytic activity during the reaction.

Keywords: dry reforming, synthesis gas, biogas, catalyst, nickel, magnesium, alumina.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- PROCESSO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA.....	20
FIGURA 2 – PRINCIPAIS ROTAS DE OBTENÇÃO E DESTINO PARA O GÁS DE SÍNTESE.	23
FIGURA 3- VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS PARA AS REAÇÕES DE RS.....	33
FIGURA 4 - SEQUÊNCIA DE TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS DA ALUMINA	45
FIGURA 5 -DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS DIFERENTES FASES DA ALUMINA.....	45
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE LEWIS NA SUPERFÍCIE DA ALUMINA	47
FIGURA 7- DUAS DIFERENTES FORMAS DE COQUE: (I) O ENCAPSULADO E O (II) FILAMENTOSO (WHISKER).....	54
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE SINTERIZAÇÃO	55
FIGURA 9– ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	57
FIGURA 10 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO	59
FIGURA 11 – HISTERESES CARACTERÍSTICAS DE MATERIAIS MESOPOROSOS	60
FIGURA 12- ESQUEMA DO REATOR PARA A REFORMA A SECO	65
FIGURA 13 - FOTO DO REATOR ACOPLADO AO REFORMADOR.....	66
FIGURA 14- AMPOLA GASOMÉTRICA COM KIT DE TRANSFERÊNCIA	70
FIGURA 15 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO SUPORTE ANTES E APÓS A CALCINAÇÃO, SUPORTE CONTENDO Mg E DOS CATALISADORES.	75
FIGURA 16 - DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS (dV(logD)cm ³ /g) NO SUPORTE ANTES E PÓS CALCINAÇÃO, SUPORTE CONTENDO Mg E DOS CATALISADORES.....	77
FIGURA 17 - DRX (a) Al ₂ O ₃ NÃO CALCINADA, (b) Al ₂ O ₃ CALCINADA, (c) Ni/3Mg-Al ₂ O ₃ , (d) Ni/5Mg-Al ₂ O ₃ , (e) Ni/10Mg-Al ₂ O ₃ e (f) 10Mg-Al ₂ O ₃	78

FIGURA 18 - PERFIS DE REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES.....	80
FIGURA 19- PERFIL DE DESSORÇÃO DE AMÔNIA DOS CATALISADORES (a) Ni/3Mg-Al ₂ O ₃ , (b) Ni/5Mg-Al ₂ O ₃ e (c) Ni/10Mg-Al ₂ O ₃	82
FIGURA 20- MICROSCOPIAS OBTIDAS POR MEV, (a) Al ₂ O ₃ NÃO CALCINADA, (b) Al ₂ O ₃ CALCINADA, (c) Ni/3Mg-Al ₂ O ₃ , (d) Ni/5Mg-Al ₂ O ₃ , (e) Ni/10Mg-Al ₂ O ₃ e (f) 10Mg-Al ₂ O.....	85
FIGURA 21 – CONVERSÃO DE CH ₄ PARA REAÇÕES VARIANDO VHSV, TEMPERATURA E TEOR DE Mg	87
FIGURA 22 – CONVERSÃO DE CO ₂ PARA REAÇÕES VARIANDO VHSV, TEMPERATURA E TEOR DE Mg	88
FIGURA 23 - GRÁFICO DE PARETO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 3 ³ PARA AS RESPOSTAS CONVERSÃO DE CH ₄ (a) E DE CO ₂ (b).....	88
FIGURA 24 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (a, c) E GRÁFICOS DE CONTORNO (b, d) PARA CONVERSÃO DE CH ₄	90
FIGURA 25 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (a, c) E GRÁFICOS DE CONTORNO (b, d) PARA CONVERSÃO DE CO ₂	91
FIGURA 26 – FRAÇÃO MOLAR DE H ₂ PARA REAÇÕES VARIANDO VHSV, TEMPERATURA E TEOR DE Mg	92
FIGURA 27 – FRAÇÃO MOLAR DE CO PARA REAÇÕES VARIANDO VHSV, TEMPERATURA E TEOR DE Mg	93
FIGURA 28 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (a, c) E GRÁFICOS DE CONTORNO (b, d) PARA FRAÇÃO MOLAR DE H ₂	94
FIGURA 29 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (a, c) E GRÁFICOS DE CONTORNO (b, d) PARA FRAÇÃO MOLAR DE CO.....	95
FIGURA 30 – RAZÃO MOLAR H ₂ /CO PARA REAÇÕES VARIANDO VHSV, TEMPERATURA E TEOR DE Mg	96
FIGURA 31 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (a, c) E GRÁFICOS DE CONTORNO (b, d) PARA RAZÃO MOLAR H ₂ /CO	97
FIGURA 32 - MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE ESTABILIDADE CATALÍTICA COM Ni/3MgO-Al ₂ O ₃ , VHSV = 7,5 L.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹ E 750 °C	99
FIGURA 33 – ATG DOS CATALISADORES COQUEIFICADOS.....	100
FIGURA 34 – MEV DOS CATALISADORES COQUEIFICADOS	102

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIOGÁS.....	21
TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE QUANTO AO PODER CALORÍFICO.....	24
TABELA 3 – REAÇÕES GLOBAIS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH.....	25
TABELA 4 – CARACTERÍSTICAS REQUERIDAS DO GÁS DE SÍNTESE PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS, METANOL E HIDROGÊNIO	28
TABELA 5 – PRINCIPAIS REAÇÕES DOS PROCESSOS DE REFORMA DO METANO.....	29
TABELA 6– REAÇÕES ENVOLVIDAS NA REFORMA A SECO DO METANO.....	32
TABELA 7 – CLASSIFICAÇÃO DAS FASES ATIVAS.....	38
TABELA 8 – MATERIAIS EMPREGADOS COMO SUPORTES CATALÍTICOS.....	42
TABELA 9- MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 33 COM TRIPLICATA NO PONTO CENTRAL.....	69
TABELA 10– FRAÇÃO METÁLICA DE NÍQUEL E MAGNÉSIO E OS PERCENTUAIS DE ÓXIDOS PRESENTES NOS CATALISADORES.....	72
TABELA 11- PROPRIEDADES TEXTURAIS DO SUPORTE ANTES E APÓS A CALCINAÇÃO, SUPORTE CONTENDO Mg E DOS CATALISADORES.....	73
TABELA 12– TEMPERATURAS DE REDUÇÃO E SUAS RESPECTIVAS FRAÇÕES.....	80
TABELA 13 – ACIDEZ E TEMPERATURA DE DESSORÇÃO DOS CATALISADORES.....	83
TABELA 14 - VALORES CALCULADOS PARA DISPERSÃO E ÁREA METÁLICA DOS CATALISADORES.....	84
TABELA 15 - EDS DOS CATALISADORES Ni/3Mg-Al ₂ O ₃ , Ni/5Mg-Al ₂ O ₃ e Ni/10Mg-Al ₂ O ₃	86

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1 -

EQUAÇÃO 2 -

EQUAÇÃO 3 -

EQUAÇÃO 4 -

EQUAÇÃO 5 -

EQUAÇÃO 6-

EQUAÇÃO 7-

EQUAÇÃO 8-

EQUAÇÃO 9-

EQUAÇÃO 10-

EQUAÇÃO 11-

EQUAÇÃO 12 -

EQUAÇÃO 13 - _____

EQUAÇÃO 14 - _____

EQUAÇÃO 15- _____

LISTA DE ABREVIATURAS

BET- Brunauer-Emmett-Teller

BJH- Barret-Joyer-Halenda

DRX- difratometria de raios X

DTP-NH₃- dessorção de amônia a temperatura programada

GHSV - gas hourly space velocity (vazão do gás reagente/volume reator)

IV- espectroscopia na região do infravermelho

IEA- International Energy Agency

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV- microscopia eletrônica de varredura

RA- reforma autotérmica

ROP- reforma oxidativa parcial

RPT- redução em temperatura programada

RS- reforma a seco

RSO- reforma a seco oxidativa

RV- reforma a vapor

VHSV- vazão volumétrica dos reagentes/massa do catalisador no reator

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 BIOGÁS	19
3.2 GÁS DE SÍNTESE	22
3.2.1 SÍNTESE DE <i>FISCHER-TROPSCH</i>	25
3.2.2 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E METANOL	26
3.2.3 PURIFICAÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE	27
3.3 PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO METANO	28
3.3.1 REFORMA A SECO	31
3.4 CATALISADORES UTILIZADOS NA REFORMA A SECO	36
3.4.1 METAL ATIVO E SUA INFLUÊNCIA NA ATIVIDADE CATALÍTICA	37
3.4.2 SUPORTE E SUA INFLUÊNCIA NA ATIVIDADE CATALÍTICA	41
3.4.3 INFLUÊNCIA DO PROMOTOR NA ATIVIDADE CATALÍTICA	47
3.4.3.1 MAGNÉSIO COMO PROMOTOR BÁSICO	49
3.5 DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 PREPARO DOS CATALISADORES	56
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	58
4.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	58
4.2.2 FISISSORÇÃO DE N ₂	58
4.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	60
4.2.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)	61

4.2.5 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH ₃).....	62
4.2.6 QUIMISSORÇÃO DE H ₂	63
4.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	63
4.2.8 ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) .	64
4.2.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG).....	64
4.3 TESTES CATALÍTICOS.....	64
4.3.1 REATOR DE REFORMA A SECO.....	64
4.3.2 PREPARO DO LEITO REACIONAL.....	66
4.3.3 ATIVAÇÃO DO CATALISADOR.....	67
4.3.4 ENSAIOS REACIONAIS.....	67
4.3.5 COLETA E ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS.....	70
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX).....	72
5.2 FISISSORÇÃO DE N ₂	73
5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	78
5.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP).....	79
5.5 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH ₃).81	
5.6 QUIMISSORÇÃO DE H ₂	83
5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	84
4.2.8 ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS) ...	86
5.8 ENSAIOS REACIONAIS.....	86
5.8.1 CONVERSÃO DE CH ₄ E CO ₂	87
5.8.2 FRAÇÃO MOLAR DE H ₂ E CO.....	92
5.8.3 RAZÃO MOLAR H ₂ /CO.....	96
5.8.4 ESTABILIDADE CATALÍTICA.....	98
5.8.5 ANÁLISE DE COQUE.....	99

6. CONCLUSÃO.....	103
7. REFERÊNCIAS.....	105
8. ANEXOS	119

1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento social e tecnológico, acompanhado pelo aumento da população mundial, tem resultado em uma grande demanda de energia e aumento da poluição. Essas emissões são provenientes da utilização de combustíveis fósseis como o óleo diesel e outros derivados do petróleo. Faz-se necessário a implementação e utilização de fontes renováveis de energia, as quais possibilitam a redução não só das emissões de poluentes, como também da dependência energética de fontes externas de energia (BUDZIANOWSKI, 2016).

Neste contexto, o biogás se apresenta como uma fonte promissora e versátil para a obtenção de energia renovável. Produzido a partir da biodigestão anaeróbia de resíduos vegetais e animais, o biogás é composto majoritariamente de metano e dióxido de carbono (55-75% e 25-45%, respectivamente) e pode ser convertido em energia térmica, mecânica ou elétrica. Entretanto, outras formas alternativas de utilização do biogás para conversão em produtos de elevado valor agregado têm sido motivo de diversas pesquisas e desenvolvimento. Uma delas é a conversão do biogás em gás de síntese a partir dos processos de reforma do metano, sendo este utilizado como precursor na obtenção de diversos produtos químicos e combustíveis sintéticos.

O gás de síntese é uma mistura de H_2 e CO , podendo ser obtido tanto por processos de gaseificação e pirólise como por processos termoquímicos, dentre eles a reforma do metano. Os processos termoquímicos possuem considerável atenção devido à possibilidade de utilização de fontes renováveis de matéria-prima, como o etanol e o biogás, por exemplo. Entre os processos de reforma do metano mais conhecidos estão: a reforma a vapor, a reforma oxidativa parcial, reforma autotérmica e reforma a seco (ANDERSSON et al., 2014).

Os processos de reforma, em especial a reforma a seco do metano, são favoráveis do ponto de vista ambiental e energético, porém um dos principais desafios para que este se torne um processo industrial difundido é a busca por catalisadores comerciais capazes de operar de forma estável sem sofrer desativação devido à

deposição de carbono (coque) e sinterização, além de serem seletivos e viáveis economicamente (THEOFANIDIS et al., 2015).

Os catalisadores baseados em níquel, e particularmente níquel suportado em alumina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$), têm sido reconhecidos como os mais efetivos nas reações de reforma a seco do metano, devido ao seu baixo custo e alta atividade. Porém, este catalisador requer altas temperaturas de reação para prevenir a desativação pelo acúmulo de coque na superfície do sólido e a sinterização. Por outro lado, a adição de elementos promotores com propriedades básicas no catalisador pode minimizar tal problema, melhorando a atividade e estabilidade catalítica.

Considerando estes aspectos, o presente trabalho propõe o estudo dos catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados com adição de óxido magnésio em diferentes teores e empregados no processo de reforma a seco do metano na presença de CO_2 , variando condições reacionais e avaliando a influência frente à atividade catalítica, propriedades texturais e deposição de coque. Poucos estudos envolvendo tais variáveis conjuntamente são reportados na literatura.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a reforma do metano na presença de dióxido de carbono utilizando catalisadores Mg-Ni/Al₂O₃, visando a produção de gás de síntese.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar e caracterizar os catalisadores Mg-Ni/Al₂O₃ pelo método de impregnação úmida;
- Avaliar o efeito da adição de diferentes teores de Mg sobre o desempenho dos catalisadores Mg-Ni/Al₂O₃;
- Avaliar a influência das variáveis reacionais (temperatura, velocidade espacial e tempo reacional) sobre a produção de gás de síntese;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIOGÁS

O biogás é um combustível com elevado potencial de aplicação, podendo desempenhar papel importante no incremento da matriz energética renovável mundial. Possui excelentes propriedades de combustão, podendo ser utilizado como combustível para veículos, produção de energia elétrica, calor, assim como matéria-prima para produção de gás de síntese (BUDZIANOWSKI, 2016).

Segundo Bley Jr. (2014) existem diversos tipos de resíduos que podem ser convertidos em biogás, desde que estes apresentem em sua composição hidrocarbonetos, proteínas, lipídios, celulose e hemicelulose. Estes resíduos resultantes da atividade humana e industrial são passíveis de serem decompostos por ação biológica de bactérias metanogênicas (produtoras de metano) por um processo denominado biodigestão anaeróbia (HUSEBY, 2015).

A biodigestão anaeróbia é um processo natural na qual a matéria orgânica é degradada por bactérias na ausência de oxigênio, porém pode ser também reproduzida em dispositivos chamados biodigestores, com algumas variáveis controladas, tais como temperatura, pH, concentração de nutrientes, etc (JAIN et al., 2015). Ela pode ser dividida em quatro etapas: hidrólise, fermentação ou acidogênese, acetogênese e metanogênese (FIGURA 1). Na hidrólise, as enzimas extracelulares produzidas pelas bactérias reduzem os polímeros orgânicos complexos, como amido e proteínas, em monômeros, como açúcares e aminoácidos, durante esta reação, proteínas, lipídios e carboidratos são hidrolisados em aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa e açúcares, respectivamente. Na acidogênese, os compostos reduzidos são convertidos em ácidos graxos voláteis, como ácido butírico e ácido propiônico, com a ajuda de bactérias fermentativas. Na acetogênese, esses ácidos graxos voláteis são transformados em ácido acético, gás carbônico e hidrogênio gasoso que são utilizados como substratos diretos para produção de metano. Na metanogênese, o ácido acético

é então convertido em metano e gás carbônico pelas bactérias metanogênicas (JAIN et al., 2015).

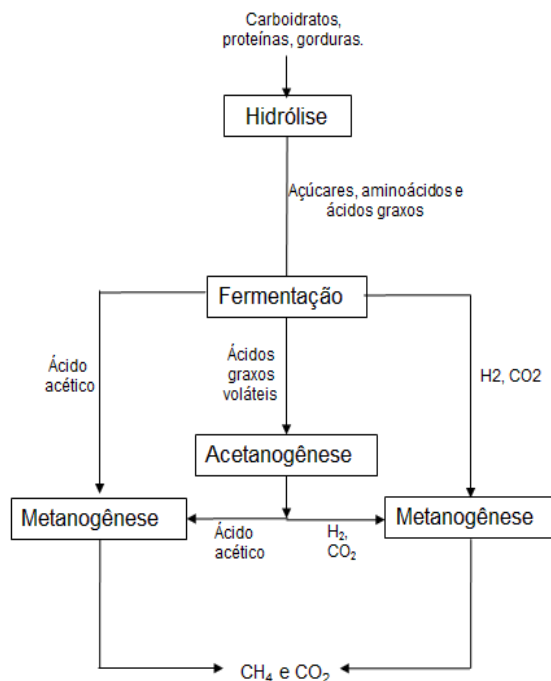


FIGURA 1- PROCESSO DE BIODIGESTÃO ANAERÓBIA
 FONTE: ADAPTADO DE JAIN et al., (2015)

Como resultado desse processo, é gerada uma mistura de gases, denominado biogás, que é composto majoritariamente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), com pequenas quantidades de ácido sulfídrico (H_2S) e amônia (NH_3). Traços de hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2), monóxido de carbono (CO), carboidratos saturados ou halogenados e oxigênio estão ocasionalmente presentes (BLEY JR., 2014). A composição e o conteúdo energético do biogás podem variar de acordo com a natureza do material orgânico e das condições de processo por meio do qual o mesmo é produzido (YANG et al., 2014). Na TABELA 1 está apresentada a composição química típica do biogás.

As impurezas presentes no biogás representam efeitos indesejáveis na sua utilização. Sendo assim, as mesmas devem ser removidas para garantir melhor desempenho, aumentando seu poder calorífico e evitando emissões de gases tóxicos, assim como a corrosão de equipamentos e tubulações dos sistemas (IOVANE et al., 2014).

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIOGÁS

COMPOSTO	TEOR
CH ₄	55-70 (vol%)
CO ₂	30-45 (vol%)
H ₂ S	500-4000 (ppm)
NH ₃	100-800 (ppm)
H ₂	< 1 (vol%)
N ₂	< 1 (vol%)
O ₂	< 1 (vol%)
H ₂ O	< 1 (vol%)

FONTE: ALVES et al. (2013).

Existem diversas formas de aproveitamento do biogás, sendo a forma mais trivial seria a queima direta em caldeiras. Porém, a conversão em eletricidade, em combustível veicular e para a produção de gás de síntese via processos de reforma, têm sido motivo de diversas pesquisas e desenvolvimento (RATHOD; BHALE, 2014).

Para a utilização do biogás como um gás combustível, deve-se levar em consideração a composição do gás em três formas, sendo a primeira *in natura*, apresentando 55-70% de CH₄, 30-45% de CO₂ e 500-4000 ppm de H₂S; parcialmente tratado removendo assim o H₂S e o biogás enriquecido à biometano, apresentando teor de CH₄ de no mínimo 96,5%, sendo este intercambiável com o gás natural veicular (ANP N° 8). Para o uso do biogás nos processos de reforma do metano para produção de gás de síntese, o mesmo deve estar isento de H₂S, até mesmo em quantidades traço, devido à corrosão e ao envenenamento do catalisador por H₂S (LI et al., 2010). Já existem tecnologias disponíveis para a obtenção de biometano a partir do biogás, o

que possibilita seu uso nos processos de reforma, uma vez que o gás natural é a principal matéria-prima utilizada (ALVES et al 2013).

3.2 GÁS DE SÍNTESE

De acordo com Liu, et al. (2010), a descoberta do gás de síntese foi atribuída ao físico italiano Felice Fontana, em 1780, o qual realizou a passagem de vapor de água através do carvão, em temperatura acima de 500 °C. Com o decorrer das décadas, novas formas de obtenção e destinações variadas ao gás de síntese foram surgindo. Entretanto, foi durante a I e II guerra mundial, em que devido à escassez de recursos naturais, tecnologias avançadas foram desenvolvidas, a partir principalmente da gaseificação do carvão (ANDERSSON, 2015).

Gás de síntese é o nome dado a uma mistura rica em H₂ e CO, que pode ser produzido a partir de diversas fontes, incluindo gás natural, carvão, biomassa, biogás, ou qualquer outra matéria-prima desde que esta contenha hidrocarbonetos em sua composição (SALKUYEH, 2013; ALVES et al, 2013) e utilizado para a obtenção de diversos produtos químicos e combustíveis. Na FIGURA 2 são apresentas as principais rotas de obtenção e utilização do gás de síntese (VAN DE LOOSDRECHT, 2013).

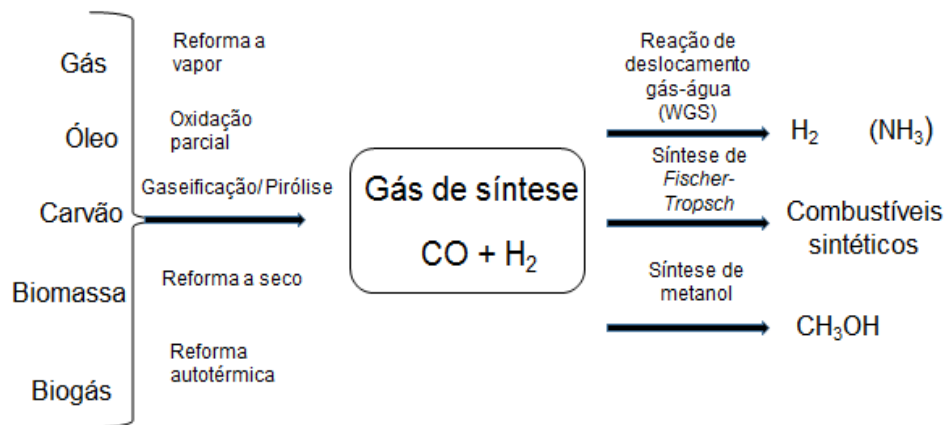


FIGURA 2 – PRINCIPAIS ROTAS DE OBTENÇÃO E DESTINO PARA O GÁS DE SÍNTESE.
 FONTE: ADAPTADO DE VAN DE LOOSDRECHT, (2013).

A vasta disponibilidade e flexibilidade da base de recursos são pontos favoráveis para o uso atual e futuro do gás de síntese e de seus derivados, fazendo assim com que países os quais estas fontes estão amplamente disponíveis, o processo se apresente como uma alternativa para a diminuição da dependência de petróleo importado, aumentando assim sua segurança energética (ANDERSSON, 2015).

Os processos utilizados industrialmente para a obtenção do gás de síntese podem ser separados em duas principais categorias: gaseificação e reforma. A gaseificação é a conversão de matéria-prima sólida ou líquida pesada, como por exemplo, o carvão ou a biomassa, em gás de síntese; enquanto a reforma é empregada para a conversão de produtos gasosos ou líquidos leves, como o gás natural e o biogás, por exemplo (ANDERSSON, 2015).

Na gaseificação, a fonte de carbono é combinada com vapor e/ou oxigênio para obter um gás contendo principalmente H₂ e CO. Entretanto a conversão não é de 100%, apresentando também CO₂, CH₄ e impurezas em sua composição. A proporção destes gases componentes depende de uma série de parâmetros, tais como matéria-prima utilizada (umidade e composição), agente gaseificador (vapor, oxigênio e/ou ar) e as condições reacionais (temperatura e pressão) em conjunto com o tipo de gaseificador utilizado (ALVES et al., 2013). Dentre os processos de reforma do metano,

a tecnologia mais industrialmente difundida é a reforma a vapor, seguida da oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma a seco e reforma a seco oxidativa. Estes processos serão descritos posteriormente. A composição do gás de síntese varia em função da matéria-prima e do processo utilizado, assim como das variáveis reacionais e do catalisador empregado (LAAN, 1999).

Alguns autores (CHACARTEGUI et al., 2013; YOHANESS et al., 2015) fazem a diferenciação da qualidade do gás de síntese em função do seu poder calorífico (TABELA 2), em que o de menor e de médio poder calorífico são normalmente destinados à utilização em motores de combustão interna adaptados, turbinas a gás ou para queima direta em fornos e caldeiras e o terceiro é empregado em processos mais refinados.

TABELA 2 – CLASSIFICAÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE QUANTO AO PODER CALORÍFICO

TIPO DE GÁS	PODER CALORÍFICO (MJ/Nm ³)
Gás de baixo poder calorífico	até 5
Gás de médio poder calorífico	5 -10
Gás de alto poder calorífico	10 – 40

FONTE: WHITMORE , (2007)

Neste contexto, o gás de síntese de elevado poder calorífico se apresenta atualmente como uma fonte potencialmente promissora e versátil na obtenção de combustíveis sintéticos, como gasolina e diesel; e na síntese de produtos químicos, como metanol e hidrogênio, via reação de *Fischer-Tropsch* (FT) (YAO et al., 2011; AHN; BAE, 2015) e reação de deslocamento gás-água, também conhecida como *Shift* ou *Water-Gas Shift* (WGS) (CHU et al., 2015; SORIA et al., 2015).

3.2.1 SÍNTESE DE *FISCHER-TROPSCH*

A conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos a partir de catalisadores metálicos foi descoberta por Franz Fischer e Hans Tropsch em 1923 (MOUSAVI et al., 2015). Eles revelaram que a hidrogenação do CO na presença de catalisadores à base de ferro ou cobalto em temperaturas variando de 180-250 °C e pressão atmosférica resultavam em uma mistura de hidrocarbonetos lineares. Os principais produtos da síntese de *Fischer-Tropsch* são alcanos lineares e alcenos (SPEIGHT, 2011). As reações globais para ambos os produtos encontram-se na TABELA 3, na qual n pode variar entre 10-20.

TABELA 3 – REAÇÕES GLOBAIS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

NOME DA REAÇÃO	REAÇÃO	EQUAÇÃO
Alcanos		1
Alcenos		2
Deslocamento gás-água		3

FONTE: MOULIN, et al, (2013)

A síntese de FT pode ser apresentada como uma combinação da reação de FT propriamente dita e a reação de deslocamento gás-água, sendo esta responsável por um acréscimo na obtenção de H₂, quando esta é necessária (BUKUR et al., 2015).

Como citado anteriormente, os dois principais catalisadores utilizados na síntese de FT são o cobalto e o ferro. Sendo o primeiro altamente ativo e mais adequado quando o gás de síntese é proveniente do gás natural, por apresentar uma elevada razão entre H₂:CO, dispensando normalmente a reação de WGS. Já o ferro é indicado ao uso em gás de síntese com menores proporções de hidrogênio em relação ao monóxido (H₂:CO entre 0,6 e 1), como a biomassa e o carvão, por exemplo, requerendo assim a reação de WGS, devido ao ferro possuir elevada atividade para tal reação, bem como seu baixo custo (GAO et al., 2009).

Os produtos da síntese de *Fischer-Tropsch* passam por tratamentos adicionais para conversão em produtos de valor agregado. A relação $H_2:CO$, assim como a matéria-prima e o produto final a ser obtido são parâmetros importantes durante a escolha tanto do catalisador como o tipo de reator e processo para a reação de *Fischer-Tropsch*, pois permite uma adequação no tamanho da cadeia de hidrocarbonetos a ser produzida (SPEIGHT, 2011).

Os hidrocarbonetos obtidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch possuem ampla distribuição de pesos moleculares, sendo que os de maior interesse são a gasolina, querosene, gásóleo e lubrificantes (GAO et al., 2009).

3.2.2 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E METANOL

A reação de deslocamento gás-água é utilizada não só na síntese de *Fischer-Tropsch*, como também na obtenção de H_2 de elevada pureza para utilização em células a combustível, na produção de metanol (CH_3OH) e de amônia (NH_3) (CHU et al., 2015). O processo converte o CO na presença de vapor d'água em H_2 e CO_2 . A reação (EQUAÇÃO 3) é exotérmica ($\Delta H = -41kJ/mol$), e termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas, embora cineticamente seja favorecida a temperaturas mais elevadas. Por esta razão, para obter uma elevada conversão de CO, o processo é realizado industrialmente em duas etapas sucessivas com temperaturas diferentes: (i) reação de WGS a alta temperatura, com temperaturas reacionais entre 350-550 °C e (ii) reação de WGS a baixa temperatura, reator à 200-300 °C (SORIA et al., 2015). Comercialmente, a primeira etapa da reação utiliza catalisadores à base de Fe e Cr, enquanto na segunda, utilizam-se catalisadores a base de Cu e Zn. A reação é normalmente seguida por um processo de adsorção de CO_2 , utilizando CaO por exemplo, obtendo assim elevado rendimento de H_2 (CHU et al., 2015).

Além da produção de H_2 , outra importante aplicação do gás de síntese é a síntese de metanol e de amônia. Hoje, o metanol é produzido quase que

exclusivamente (90%) a partir do gás de síntese proveniente da reforma a vapor do gás natural. No entanto, uma variedade de outras matérias-primas pode ser utilizada, incluindo a biomassa. O processo utiliza catalisadores de Cu e Zn suportados em alumina, com pressões de 50 à 100 bar e temperaturas na faixa de 250 à 260 °C (WANG et al., 2016; GRABOW; MAVRIKAKIS, 2011). A razão estequiométrica de H₂:CO para a síntese de CH₃OH é 2:1 e a reação é exotérmica ($\Delta H -91,03 \text{ kJ mol}^{-1}$) (LAROCCA et al., 2010).

3.2.3 PURIFICAÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

Para que o gás de síntese seja empregado como matéria-prima na obtenção de combustíveis sintéticos via síntese de *Fischer-Tropsch*, na produção de hidrogênio via reação de deslocamento gás-água e na síntese de metanol faz-se necessária a purificação do mesmo, para que impurezas advindas de sua obtenção, como o cloro, enxofre, nitrogênio e particulados, por exemplo, sejam removidas (LORA et al., 2006). Como visto anteriormente, as aplicações do gás são variadas e estabelecem requerimentos específicos de qualidade e condicionamento no que diz respeito à pressão, temperatura, teores de contaminantes e relação H₂/CO do gás de síntese, como apresentado na TABELA 4. Neste sentido, tecnologias e processos de limpeza e condicionamento do gás de síntese são necessários para ajustar as características à aplicação pretendida (CHOFF e VALENCA, 2009).

TABELA 4 – CARACTERÍSTICAS REQUERIDAS DO GÁS DE SÍNTESE PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS, METANOL E HIDROGÊNIO

PRODUTO	COMBUSTÍVEIS SINTÉTICOS GASOLINA E DIESEL	METANOL	HIDROGÊNIO
H ₂ /CO	0,6 / 2,0 ^a	2,0	Alto
CO ₂	Baixo	Baixo	Irrelevante ^b
Contaminantes	Enxofre < 1 ppm Baixos particulados	Enxofre < 1 ppm Baixos particulados	Enxofre < 1 ppm Baixos particulados
Pressão, bar	20-30	50 (Fase líquida) 140 (Fase vapor)	28
Temperatura, °C	200-300 ^c 300-400	100-200	100-200

(a) Para catalisadores de ferro, 0,6 é satisfatório. Para catalisadores de cobalto, um valor próximo a 2,0 deve ser utilizado.

(b) A reação de deslocamento água/gás terá de ser utilizada para converter CO em H₂; o CO₂ no gás de síntese pode ser retirado simultaneamente com o CO₂ gerado pela reação de deslocamento água/gás.

(c) Depende do tipo de catalisador; os catalisadores de ferro geralmente operam em temperaturas mais elevadas que os catalisadores de cobalto.

FONTE: ADAPTADO DE LORA et al, 2006.

Os processos envolvendo o gás de síntese obtido a partir da biomassa, como o biogás, entram no contexto de biorrefinaria, termo introduzido pela primeira vez nos anos 90, como um resultado da escassez de combustíveis fósseis e aumento do uso da biomassa como fonte de energia renovável (SANDUN et al. 2006). O conceito de biorrefinaria é análogo ao de refinarias de petróleo atual. Segundo o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) biorrefinaria é "um centro que integra processos de conversão da biomassa e equipamentos para produzir combustíveis, energia, produtos químicos e materiais" (MAITY, 2015). O desafio é usar tecnologias químicas verdes para garantir a máxima eficiência de conversão e desperdício mínimo, para que se possa dizer com credibilidade que os produtos da biorrefinaria são sustentáveis e ambientalmente corretos (CLARK et al, 2012).

3.3 PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO METANO

Além dos processos de gaseificação e de pirólise, o gás de síntese pode também ser produzido a partir das reformas do metano, utilizando vapor, oxigênio ou dióxido de carbono (AYODELE et al., 2015), por quatro rotas distintas: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma a seco. As principais reações envolvidas nos processos de reforma do metano estão apresentadas na TABELA 5.

A reforma a vapor (RV) é a forma mais proeminente de reforma do metano para produção de hidrogênio e gás de síntese em escala comercial (PARK et al., 2008). Este processo pode ser dividido em duas etapas reacionais (EQUAÇÃO 4 e 5), nas quais a primeira é a reforma propriamente dita, em que o metano e o vapor de água reagem, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono, que por sua vez reage com H₂O, conforme EQUAÇÃO 5, produzindo dióxido de carbono e hidrogênio. Produz alta razão molar entre os produtos (H₂:CO), normalmente maior que 3:1, o que pode ser inadequado para determinados processos, como a síntese de metanol e *Fischer-Tropsch* (RUIZ-TREJO et al., 2015). O catalisador mais difundido é constituído de níquel suportado em material inerte, geralmente alumina, com ou sem adição de promotores. Devido sua natureza endotérmica, requer elevadas temperaturas (700 a 800 °C) e pressões reduzidas (BARELLI et al., 2008).

TABELA 5 – PRINCIPAIS REAÇÕES DOS PROCESSOS DE REFORMA DO METANO

EQUAÇÃO	REAÇÃO	ENTALPIA DE REAÇÃO ΔH_{298} (KJ/MOL)	NOME DA REAÇÃO
4		+206	Reforma a vapor
5		-41,0	Deslocamento gás-água (<i>Water-Gas Shift</i>)
6		-38	Oxidação parcial
7		-802	Combustão do CH ₄
8		+247	Reforma a seco
9			Reforma autotérmica

FONTE: ADAPTADO DE ALVES et al., 2013.

As altas temperaturas requeridas na RV comprometem a estabilidade do catalisador, pela sinterização da fase ativa. Entretanto, o principal problema do processo é a formação de coque na superfície do catalisador, levando-o à desativação, sendo, portanto, necessário a utilização de elevadas vazões de vapor d'água para remover o carbono depositado (LINO, 2015).

Outro processo de reforma empregado é a oxidação parcial do metano (OPM), em que produz gás de síntese com uma razão $H_2:CO$ próxima a 2:1, dentro de uma gama de temperatura de 700-900°C e altas pressões (RUIZ-TREJO et al., 2015). Há dois mecanismos que podem ser empregados: o direto e o indireto. Sendo o primeiro resultado da reação do metano diretamente com o oxigênio, gerando hidrogênio e monóxido de carbono (EQUAÇÃO 6), e o indireto consiste em três etapas, sendo elas: a combustão do metano, a reforma a seco e a reforma a vapor (EQUAÇÕES 7, 8 e 4, respectivamente). A OPM é moderadamente exotérmica, sendo energeticamente vantajosa em relação à RV, em que é altamente endotérmica (CHEN, 2014). Os catalisadores de Ni e Co suportados, assim como os de metais nobres, como Rh, Ru, Pd e Pt suportados têm se mostrado ativos para esta reação. Porém os metais nobres têm seu uso restringido devido ao alto custo (FERREIRA, 2010).

A combinação da OPM e da RV ou a seco, dá-se o nome de reforma autotérmica (RA), representada pela EQUAÇÃO 9, na qual uma reação é exotérmica e outra endotérmica, o que, teoricamente, leva a solucionar os problemas energéticos do processo de reforma, uma vez que a energia gerada na reação de OPM é consumida na reação de RV, evitando a formação de pontos quentes (*hot spots*) no reator, bem como a desativação do catalisador ao longo da reação (LINO, 2015). Apresenta-se promissor devido à sua alta eficiência e possibilidade de controlar a razão $H_2:CO$, manipulando as concentrações relativas dos reagentes $CO_2:H_2O$ e O_2 no fluxo alimentado (HOU et al., 2009). A qualidade do gás de síntese resultante da RA, em termos de fração molar de H_2 , é superior ao da OPM, porém, não é tão elevada quanto à RV. A desvantagem é que um sistema de controle mais robusto é necessário para

assegurar uma operação adequada, uma vez que utiliza dois processos combinados (HOU et al., 2007).

Embora a RV tenha alcançado maior escala industrial, o processo de reforma a seco (RS) tem despertado significativo interesse comercial e principalmente ambiental, uma vez que utiliza dois principais componentes dos gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2) como matéria-prima (BRAGA et al., 2014). A RS será descrita de forma aprofundada no item seguinte.

3.3.1 REFORMA A SECO

A reforma a seco do metano, também conhecida como reforma do metano com dióxido de carbono, é a reação entre o CH_4 e CO_2 produzindo H_2 e CO (EQUAÇÃO 8) com razões de 1:1, quando as conversões são completas, requer temperaturas elevadas, na faixa de 600 e 900°C e pressão atmosférica (ZHANG et al., 2003). Além de utilizar gases do efeito estufa como matéria-prima, pode levar à uma redução nas emissões de CO_2 . Exceto se a energia requerida for fornecida a partir de fontes renováveis, é improvável que as emissões de CO_2 sejam completamente eliminadas, uma vez que a RS é um processo altamente endotérmico. No entanto, se o fornecimento de calor for fornecido por combustão de parte do metano contido na matéria-prima, as emissões de CO_2 serão em torno de 0,2 m³ de CO_2 por m³ de H_2 contido no gás de síntese, o que é muito inferior à quantidade emitida pela reforma a vapor do metano, por exemplo (TURPEINEN, et al., 2008; FIDALGO et al, 2013).

Além de apresentar vantagens ambientais, o processo também tem atraído considerável atenção por oferecer, teoricamente, uma razão molar H_2 : CO próxima a 1:1. Razão esta desejada para a síntese de combustíveis líquidos sintéticos via reação de *Fischer-Tropsch* quando catalisadores a base de Fe são utilizados (BARROSO-QUIROGA; CASTRO-LUNA, 2010; HYUN et al., 2014).

Apesar das vantagens oferecidas, poucos processos industriais utilizam a RS para produção de gás de síntese. O principal obstáculo para a implementação industrial

é que ainda não se tem catalisadores comerciais capazes de operar de forma estável nesta reação sem sofrer desativação devido à deposição de carbono (PINILLA et al., 2011).

Sendo assim, além da sua alta endotermicidade, o grande potencial para formação de depósitos de carbono sobre o catalisador é um entrave na RS, uma vez que ela possui duas fontes de carbono como reagentes (CH_4 e CO_2). Ela é inevitavelmente acompanhada por reações paralelas, que causam a desativação do catalisador. Há uma estreita relação estabelecida entre o mecanismo reacional de produção de gás de síntese com as reações secundárias (ZHANG et al., 2003).

TABELA 6– REAÇÕES ENVOLVIDAS NA REFORMA A SECO DO METANO

EQUAÇÃO	REAÇÃO	ENTALPIA DE REAÇÃO ΔH_{298} (KJ/MOL)	NOME DA REAÇÃO	TEMPERATURA REQUERIDA (°C)
8		247	Reforma a seco	↑ 600
10		41	Deslocamento gás-água inversa	↓ 820
11		-172	Boudouard	↓ 700
12		+172	Gaseificação do carbono pelo CO_2	↑ 700
13		75	Decomposição do metano	↑ 550

FONTE: FIDALGO et al, 2013.

Termodinamicamente, a RS pode ocorrer em temperaturas superiores a 600 °C, porém, tecnicamente e assumindo uma razão estequiométrica de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ na matéria-prima, temperaturas mais elevadas são necessárias para alcançar conversões consideráveis (AL-FATESH, 2015). A seletividade é determinada pela ocorrência das reações secundárias, que dependem da temperatura de operação, apresentadas na TABELA 6. Sendo assim, em temperaturas inferiores a 820 °C, a reação de deslocamento gás-água inversa (EQUAÇÃO 10) ocorre. Além disso, em temperaturas

inferiores a 700 °C e uma relação de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ estequiométrica, ou seja, 1:1, os depósitos de carbono podem ser formados a partir da reação de Boudouard (EQUAÇÃO 11). No entanto, a reação inversa, isto é, a gaseificação do carbono pelo CO_2 (EQUAÇÃO 12) ocorre em altas temperaturas de reação. A deposição de carbono em temperaturas elevadas é produzida pela decomposição do CH_4 (EQUAÇÃO 13) (FIDALGO et al, 2013). Os estudos de minimização de deposição de carbono por meio da termodinâmica e dos mecanismos de reação utilizam os métodos de energia livre de Gibbs (FIGURA 3) (WANG et al., 1996), na qual tal comportamento pode ser observado.

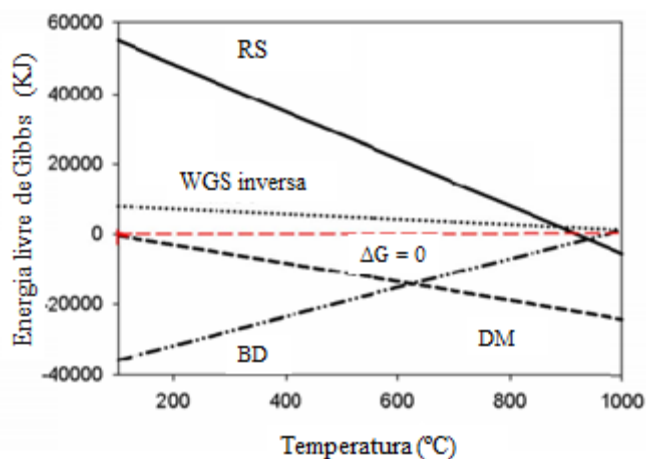


FIGURA 3- VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS PARA AS REAÇÕES DE RS
 FONTE: GAUR, 2011.

Em relação às pressões utilizadas na RS, Gaur (2011) relata que em uma temperatura fixa e com uma razão $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1$, maiores conversões e menor formação de coque são sempre alcançadas quando baixas pressões são utilizadas.

Diversos estudos têm focado no desenvolvimento de catalisadores que sejam mais estáveis e seletivos. Em adição a isso, as variáveis do processo, como temperatura, velocidade espacial, razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, etc; também estão sendo investigadas, a fim de alcançar conversões elevadas e constantes.

Abdollahifar et al. (2016) sintetizaram os catalisadores bimetálicos Ni-Co suportados em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ e os empregaram na reforma a seco do metano com CO_2 , avaliaram o efeito do teor de Co (3, 8 e 15%) com um teor de níquel constante (10%) sobre as propriedades do catalisador e atividade catalítica para a produção de hidrogênio. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo em formato U de quartzo, utilizando 0,1 g de catalisador por ensaio. As amostras foram *reduzidas in situ* com corrente de 40 mL/min de H_2 em pressão atmosférica e temperatura de 700 °C durante 1 hora. A razão de alimentação $\text{CH}_4\text{:CO}_2$ foi de 1:1. As temperaturas reacionais variaram de 550 a 850 °C, com uma velocidade espacial $\text{VHSV}=24$ L/g.h. Os resultados demonstraram que o teor ótimo de Co nos catalisadores de Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ foi de 3% em massa, uma vez que este apresentou maior atividade catalítica, com maiores conversões de CH_4 e CO_2 (97,5% e 99%, respectivamente) à 850 °C. Como esperado e observado em outros estudos, um excesso na quantidade Co diminuiu a atividade catalítica devido à diminuição dos sítios metálicos ativos na superfície do catalisador, que, por conseguinte, faz com que os catalisadores percam consideravelmente sua atividade por ocorrência da reação de decomposição do metano (EQUAÇÃO 13) (ZHANG et al., 2014), (SENGUPTA et al., 2014). A conversão de CO_2 foi mais elevada do que a conversão de CH_4 para todos os catalisadores, fator relacionado com a reação de deslocamento de gás-água inversa (EQUAÇÃO 10), que ocorre simultaneamente com a RS do metano (ABDOLLAHIFAR et al., 2014). Quanto ao rendimento de H_2 , para teores de Co superiores a 3%, o rendimento dos produtos reduziu, o que está relacionado com um decréscimo na área superficial específica ativa. O catalisador 10Ni-3Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ apresentou rendimentos elevados (94% de H_2 e 96% de CO) à 850 °C. Os rendimentos de CO foram superiores aos de H_2 para todas as amostras em todas as temperaturas, devido ao consumo de CO e produção de H_2 por meio da reação de deslocamento gás-água inversa (RAHEMI et al., 2014).

Zeng et al. (2015) promoveram a reforma a seco do metano por plasma em diferentes catalisadores metálicos (Ni, Co, Cu, e Mn; 10% em massa) suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a produção de gás de síntese. A influência de diferentes condições experimentais, como razão molar $\text{CO}_2\text{:CH}_4$ (de 1:9 a 9:1) e taxa de fluxo dos reagentes (25-200 mL/min), assim como a composição do catalisador foram estudadas. Os

autores concluíram que a conversão de CO_2 diminuiu significativamente de 41,5% para 21,3% quando a razão molar $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ foi alterada de 1:9 a 1:3. Concluíram também que aumentando o teor de CO_2 na mistura do gás de alimentação aumentou significativamente o rendimento de H_2 e CO . O rendimento H_2 subiu de 11% para 70% com as razões $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ variando de 1:9 para 9:1. Estes resultados sugerem que o CO_2 em excesso aumenta os rendimentos de CO e H_2 , indicando que a produção de H_2 e de CO pode ser controlada ajustando a razão molar dos reagentes na alimentação do reator.

A reforma a seco do metano para produção de gás de síntese utilizando catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dopados com Co e Cu sintetizados pelo método sol-gel foi realizada por Sharifi et al. (2014). A atividade catalítica foi avaliada como uma função da temperatura, sendo variada de 550 a 850 °C, com um VHSV de 24 L/g.h, pressão de 1 atm e razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1$. A adição de Co no catalisador aumentou as conversões de CH_4 e CO_2 frente à adição de Cu . Em termos de rendimento de H_2 e CO , em ambos os catalisadores o rendimento de CO foi maior que de H_2 , fator relacionado com a reação paralela de deslocamento gás-água inversa. Os resultados mostraram que o aumento das conversões e dos rendimentos foi diretamente proporcional ao aumento da temperatura de reação.

Ayodele et al. (2015) estudaram o efeito da temperatura de reação e razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ na reforma a seco do metano em um reator de leito fixo utilizando o catalisador 20% Co - CeO_2 sintetizado pelo método de impregnação úmida. Os experimentos foram conduzidos em pressão atmosférica, com reações de 4 horas e temperaturas variando de 650 a 900 °C e razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ entre 0,1 e 1,0. As conversões de CH_4 e CO_2 aumentaram gradualmente com o aumento da temperatura de reação até 850 °C, e após isso, mantiveram-se constantes. Os maiores rendimentos de H_2 e CO foram alcançados com as maiores temperaturas reacionais. Quanto ao efeito da razão molar de alimentação, a conversão de CH_4 aumentou proporcionalmente com o aumento da razão molar e da temperatura de 40,8% em 650 °C até alcançar um valor máximo de 79,5% e 750 °C na razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2=0,4$. Com razões maiores que esta, houve uma ligeira diminuição na conversão de CH_4 para todas as temperaturas testadas. Do contrário, a conversão de CO_2 mostrou uma

tendência crescente com o aumento das razões de alimentação e temperatura. Segundo os autores, tal incremento na conversão de CO_2 frente à de CH_4 se deve à forte adsorção da molécula de CO_2 sobre a superfície do catalisador. Melhores rendimentos de H_2 e de CO foram alcançados com as maiores razões molares e temperaturas, fator esperado, uma vez que em maiores razões $\text{CH}_4:\text{CO}_2$, uma parte do H_2 formado durante a dissociação do metano reage com o CO_2 para formar CO e água (WGS inversa).

Os trabalhos referentes à reforma a seco a partir do biogás, em sua grande maioria, são realizados na ausência de H_2S , pois ele afeta adversamente a atividade dos catalisadores, causando envenenamento, além de problemas relacionados à corrosão das tubulações do reator (LI et al., 2010). Ashrafi et al. (2008) realizaram reforma do biogás na presença de H_2S utilizando catalisador à base de níquel. Testaram biogás com diferentes concentrações e em diferentes temperaturas de reação e concluíram que houve um rápido envenenamento do catalisador em função da concentração de H_2S no gás de alimentação, assim como da temperatura operacional. É importante notar que o envenenamento do catalisador manteve uma atividade residual apreciável a $900\text{ }^\circ\text{C}$, porém em reações a $700\text{ }^\circ\text{C}$ a atividade catalítica diminuiu rapidamente, mesmo para baixas concentrações de H_2S .

3.4 CATALISADORES UTILIZADOS NA REFORMA A SECO

A concepção de catalisador heterogêneo para a RS é uma combinação de um metal ativo, no qual estes metais são depositados sobre um suporte, normalmente inativo, que confere ao catalisador porosidade, maior resistência mecânica e proporciona uma maior distribuição do componente ativo. Isso possibilita a obtenção de área superficial específica mais elevada e em alguns casos, o suporte desempenhar um papel importante no mecanismo reacional, possuindo atividade catalítica, sendo estes considerados bifuncionais. Além disso, promotores podem ser adicionados, normalmente metais alcalinos, que não possuem atividade catalítica, porém interferem

na acidez e/ou basicidade do catalisador, minimizando a deposição de carbono e a sinterização de metal ativo (SHISHIDO et al., 2004). A natureza das espécies envolvidas, o tamanho das partículas suportadas e suas interações com o suporte determinam em sua grande maioria o comportamento catalítico dos catalisadores (MEHDI et al., 2015).

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável termicamente, resistente ao atrito, possuir boa atividade e baixo custo. A atividade é uma medida da eficiência do catalisador em transformar moléculas de reagente em moléculas de produto. A reação se desenvolve sobre pontos específicos da superfície do sólido (sítios catalíticos) e a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios. Além disso, um bom catalisador também deve ser seletivo para a reação de interesse (WANG. et al., 2016).

Pesquisas e desenvolvimento que buscam catalisadores com melhores propriedades quanto à sua composição, tecnologia de preparação, atividade, estabilidade, seletividade e resistência à desativação têm sido realizadas e este é o grande desafio para o processo de reforma a seco do metano (SCHWENGBER, 2015).

Neste contexto, há inúmeras variáveis a serem levadas em consideração na escolha do catalisador utilizado para o processo de RS, tais como o metal presente na fase ativa, o suporte, o uso ou não de promotores, a temperatura de calcinação, o tamanho de partícula, as quais afetam diretamente o desempenho do catalisador frente à reação. Algumas dessas variáveis serão discutidas ao decorrer do trabalho (SHISHIDO et al., 2004).

3.4.1 METAL ATIVO E SUA INFLUÊNCIA NA ATIVIDADE CATALÍTICA

A fase ativa é o componente do catalisador responsável pela ocorrência da reação química. Ao se desenvolver um catalisador para reforma, deve-se primeiramente determinar a fase ativa a ser empregada, sendo este o passo crucial para uma melhor atividade e estabilidade catalítica. Catalisadores contendo metais

como a fase ativa podem ser classificados em dois grupos: os metais de transição e os metais nobres. Os metais nobres, Rh, Ru, Ir, Pt e Pd apresentam desempenho catalítico promissor devido sua maior resistência à deposição de coque, maior estabilidade e atividade. No entanto, sua disponibilidade e alto custo limitam sua utilização em processos de grande escala (WANG et al., 2016). Os metais de transição são comumente utilizados na catálise, embora apresentem uma atividade catalítica inferior aos metais nobres, possuem custo reduzido e maior disponibilidade. Neste contexto, metais não nobres, como o Ni, Co e Fe têm-se apresentado como alternativa viável ao uso em processos de RS em escala comercial (USMAN et al., 2015).

Historicamente, além da classificação da fase ativa em metais de transição e nobres, tem sido conveniente classificar as fases ativas em termo de condutividade elétrica dos materiais, conforme apresentado na TABELA 7.

TABELA 7 – CLASSIFICAÇÃO DAS FASES ATIVAS

CLASSE	CONDUTIVIDADE	REAÇÕES	EXEMPLOS
Metais	Condutores	Hidrogenação Hidrogenólise	Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag
Óxidos e Sulfetos	Semicondutores	Hidrogenação Seletiva Hidrogenólise Oxidativa Polimerização	NiO, ZnO, CuO, Cr ₂ O ₃ , MoS ₂ Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO,
Óxidos	Isolantes	Isomerização Craqueamento Desidratação	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , Zeólitas

FONTE: LOGLI, 2008.

No âmbito dos metais nobres utilizados no processo de reforma, Hou et al. (2006) investigaram diferentes teores dos metais Rh, Ru, Pt, Pd, Ir suportados em α -Al₂O₃ para a RS do metano na presença de CO₂ concluíram que os catalisadores contendo 5% em massa do metal nobre levaram a uma maior resistência à coqueificação e melhor estabilidade. A ordem em atividade e estabilidade catalítica dos catalisadores testados foram: Rh/ α -Al₂O₃ > Ru/ α -Al₂O₃ > Ir/ α -Al₂O₃ > Pd/ α -Al₂O₃ >

Pt/ α -Al₂O₃. Apenas o catalisador de Pd apresentou quantidade significativa de carbono depositado ao longo da reação. A menor estabilidade dos catalisadores com Pt e Pd suportados pode ser atribuída à sinterização em temperaturas de reação mais elevadas.

Além disso, Hou et al. (2006) avaliaram a influência dos metais nobres (Rh, Ru, Pt, Pd, Ir) em relação aos metais não nobres (Ni e Co) com relação a resistência ao coque e atividade catalítica e concluíram que os catalisadores de Ni e Co apresentaram atividades similares aos de metais nobres suportados. No entanto, a maior deposição de coque no catalisador de Co (49,4 mg cat/g.cat.h) e Ni (24,0 mg cat/g.cat.h) atestou sua baixa capacidade em resistir à formação de coque frente aos metais nobres, concluindo assim que a desativação provenientes da deposição de coque é o principal obstáculo na aplicação de catalisadores à base de Ni (YU et al., 2015).

Contudo, este problema pode ser minimizado com a adição de promotores alcalinos, a utilização de suportes com características básicas, e/ou o desenvolvimento de catalisadores de Ni altamente dispersos (HASSAN et al., 2015; ROSSETTI et al., 2001). Além disso, a adição de pequenas quantidades de metais nobres (Rh, Ru, Pd e Pt) ao Ni, pode conferir melhores propriedades catalíticas e menores deposições de coque com um custo acessível (QIU et al, 2007).

No cenário dos metais não nobres, Hau et al. (2009) compararam catalisadores de Ni e Co suportados em Al₂O₃, sintetizados pelo método sol-gel, utilizando um reator de leito fluidizado. O catalisador à base de Ni apresentou atividade catalítica superior em comparação ao de Co. Tal resultado pode ser atribuído à maior área superficial (216 m² g⁻¹), menor tamanho de partícula (10,5 nm) e dispersão mais elevada (9,5%) do catalisador Ni/ α -Al₂O₃. Resultados semelhantes foram relatados por outro estudo que comparou estes mesmos catalisadores e obtiveram maior atividade catalítica e estabilidade no catalisador Ni/ α -Al₂O₃ em comparação com o Co/ α -Al₂O₃, assim como uma menor formação de coque (HOU et al., 2006).

As propriedades catalíticas do catalisador Ni suportado em MgO foram investigadas na RS do metano com CO₂ com ênfase na carga metálica do catalisador, variando a mesma de 2 a 20% em massa (LIN et al., 2015). A atividade catalítica e estabilidade melhoraram com o aumento da carga de Ni de 2% até 10%, enquanto

resultados negativos foram obtidos com cargas de Ni entre 10% e 20%. A causa da desativação dos catalisadores também foi estudada, e concluiu-se que o catalisador 2%Ni-MgO foi desativado devido à oxidação do níquel, em contrapartida, os catalisadores contendo maiores teores de metal depositaram uma maior quantidade de coque sobre a superfície catalítica, e por este motivo foram desativados.

3.4.1.1 NÍQUEL COMO FASE ATIVA

O catalisador de níquel é um exemplo de catalisador suportado que tem sido fortemente pesquisado devido à sua elevada atividade e estabilidade em relação ao seu custo e disponibilidade para aplicação industrial na reforma a seco do metano para produção de gás de síntese. Essas pesquisas focam principalmente em melhorar sua performance catalítica nos quesitos atividade, estabilidade, seletividade, resistência ao coque e a sinterização do metal (MONTENEGRO, 2013).

Como relatado anteriormente, o níquel é cataliticamente ativo para a reação de reforma a seco, porém o excesso de deposição de carbono sobre a superfície do catalisador faz com que ocorra a desativação de forma considerável (SAHLI et al., 2006, SOUSA et al., 2011). Neste contexto, estudos publicados recentemente se dedicaram a esclarecer a relação entre a formação de coque e a morfologia das partículas do metal (CHEN, 2014; QIU e CHEN, 2007; SAHLI et al., 2006; SOUSA et al., 2011). De acordo com esses estudos, a tendência para a formação de carbono em catalisadores de Ni pode ter uma estreita relação com o tamanho das partículas metálicas (LUCCHINI et al., 2016).

A fim de estabelecer esta relação, Kim et al. (2000) prepararam catalisadores Ni/Al₂O₃ com várias cargas de Ni pelo método sol-gel. Este estudo demonstrou que uma elevada área superficial dos catalisadores Ni/Al₂O₃ com alta mesoporosidade são os mais adequados para RS. As propriedades texturais e a estabilidade durante o tratamento térmico levou à formação de pequenas partículas de Ni dispersas uniformemente sobre o suporte alumina e o controle do tamanho das partículas de

metal foi alcançado por meio da variação da carga de Ni. Também relataram que um diâmetro mínimo de partículas de níquel de aproximadamente 7 nm é suficiente para gerar carbono depositado e sinterização.

Khajenoori et al. (2015) sintetizaram catalisadores Ni-CeO₂/MgO com diferentes teores de níquel (5, 7, 10 e 15%) para a reforma a seco do metano com dióxido de carbono. O efeito do teor de níquel sobre a atividade catalítica foi investigado e os resultados mostraram que o catalisador 10%Ni-CeO₂/MgO obteve uma maior conversão de CH₄ e CO₂ e um desempenho relativamente estável durante 20 horas de reação. Um aumento de mais de 10% da carga de níquel no catalisador elevou o tamanho dos cristais metálicos, e conseqüentemente diminuiu a dispersão do mesmo. Maiores teores de coque foram observados nos catalisadores 10%Ni-CeO₂/MgO e 15%Ni-CeO₂/MgO.

Alipour et al. (2014) também avaliaram o efeito do teor de níquel em catalisadores Ni/Al₂O₃ sintetizados pelo método sol-gel para a reforma a seco do metano. Neste estudo, as conversões de CH₄ aumentaram conforme a carga de níquel foi elevada de 5% até 20% em massa, sugerindo que uma quantidade maior de sítios ativos, assim como uma maior área superficial foi alcançada conforme os teores de níquel foram elevados.

3.4.2 SUPORTE E SUA INFLUÊNCIA NA ATIVIDADE CATALÍTICA

Os suportes catalíticos são materiais que sustentam a fase ativa em um catalisador suportado, possuindo elevada área superficial específica e porosidade. Tem como função principal a manutenção da área específica do componente metálico ativo e a estabilização deste sobre a sua superfície. Além disso, o suporte não deve apresentar atividade catalítica em reações paralelas indesejáveis. A utilização de materiais mesoporosos como suporte contribui para uma maior atividade catalítica devido à sua elevada área superficial, elevado volume e tamanho de poros uniformes, resultando em sítios ativos mais acessíveis e expostos (MEZALIRA, 2011). São

normalmente constituídos por materiais com elevado ponto de fusão, para que seja evitada a sinterização nas temperaturas típicas da reação de RS. A TABELA 8 apresenta os pontos de fusão de diversos materiais empregados como suporte, normalmente óxidos (MONTENEGRO, 2013).

TABELA 8 – MATERIAIS EMPREGADOS COMO SUPORTES CATALÍTICOS

TIPO	ÓXIDO	PONTO DE FUSÃO (°C)
Básicos	MgO	3073
	CaO	2853
	Ca ₃ SiO ₅	2173
Anfóteros	ZrO ₂	2988
	CeO ₂	2873
	CrO ₃	2708
	La ₂ O ₃	2588
	α-Al ₂ O ₃	2318
	TiO ₂	2113
Neutros	MgAl ₂ O ₄	2408
	ZnAl ₂ O ₄	2100
	CaSiO ₃	1813
Ácidos	γ-Al ₂ O ₃	2318
	SiO ₂	1973
	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1818

FONTE: MONTENEGRO, 2013

A elevada área superficial e porosidade dos suportes além de garantir uma distribuição mais uniforme das espécies ativas, acarreta uma melhor estabilidade do catalisador evitando assim a sinterização e a formação de coque por efeito das altas temperaturas reacionais. Eles facilitam a transferência de calor em reações exotérmicas, evitando o acúmulo de calor e o aumento da temperatura na superfície do catalisador (*hot-spots*) (GHELAMALLAH e GRANGER, 2014). Além disso, conferem apreciáveis características mecânicas quando expostos aos leitos catalíticos industriais, evitando sua desintegração e prolongando sua vida útil (MEZALIRA, 2011).

Os suportes podem ainda influenciar na atividade e/ou seletividade do catalisador. Em alguns casos, a interação com o suporte e a fase ativa resulta na formação de compostos que podem possuir comportamento catalítico mais eficiente que o próprio componente ativo metálico (BERROCAL, 2005). Tal influência foi testada por Hua et al. (2010) e por Therdthianwong et al. (2007) com catalisadores de Ni e NiO suportados em Al_2O_3 e MgO para a reforma a seco do metano com CO_2 . Os resultados de ambos os trabalhos mostraram uma maior atividade catalítica para Ni/ Al_2O_3 comparado ao Ni/MgO. Entretanto, resultados opostos a este foram observados para o NiO, em que maiores atividade e estabilidade catalítica foram alcançadas com o catalisador NiO/MgO.

Alipour et al. (2014b) e Rahemi et al. (2013) sintetizaram catalisadores de níquel suportados em MgO, CeO_2 , ZrO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e os empregaram na RS do metano. Concluíram que o catalisador Ni/ CeO_2 apresentou uma melhor dispersão entre os catalisadores suportados, mas apesar disso, o catalisador Ni/ Al_2O_3 obteve os maiores rendimentos de H_2 e CO, devido à sua elevada área superficial, distribuições homogêneas e elevada dispersão do Ni sobre o suporte.

Ferreira-Aparicio et al. (2000) mostraram o papel do suporte sob a atividade catalítica, comparando catalisadores de Ru suportados em SiO_2 e Al_2O_3 . Compararam os catalisadores Ru/ SiO_2 e Ru/ Al_2O_3 e os resultados mostraram que uma melhor dispersão da fase ativa e maior conversão de CH_4 e CO_2 foram alcançadas no catalisador suportado em Al_2O_3 . Segundo os autores, a razão para a superioridade da Al_2O_3 frente aos outros suportes é seu efeito sobre os mecanismos cinéticos da reação. Ru/ Al_2O_3 proporcionou uma melhor rota alternativa para a ativação do CO_2 por meio da produção de intermediários em sua superfície, com posterior decomposição desses intermediários, liberando CO e obtendo uma redução na formação de coque.

Para o processo de RS, o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é o mais empregado industrialmente. Porém, o SiO_2 tem sido investigado e apresentado bons resultados. Ele é considerado o suporte mais inerte dentre a Al_2O_3 , o MgO e TiO_2 , fator favorável quando um mecanismo de reação catalítica sem nenhuma interferência do suporte é requerido (MAKRI et al, 2015).

3.4.2.1 ALUMINA COMO FASE ATIVA

O óxido de alumínio, alumina ou Al_2O_3 é amplamente utilizado em catálise como suporte da fase ativa, sobretudo em processos de reforma, devido ao seu baixo custo, considerável estabilidade térmica e dispersão do metal impregnado. Isso se deve principalmente aos valores elevados de área superficial das estruturas cristalinas de transição (LI et al., 2013). A α -alumina é completamente anidra e estável e pode ser preparada via tratamento térmico dos hidróxidos, em temperaturas acima de 1000 °C. Porém, tratamentos térmicos em temperaturas menores produzem as chamadas aluminas de transição, as quais apresentam diferentes propriedades morfológicas e texturais, interessantes para a catálise, e são designadas por letras gregas (η , θ , δ , γ , etc) (BERROCAL, 2005).

Dentre as diferentes fases da alumina, a γ - Al_2O_3 destaca-se devido sua aplicação principalmente como suporte catalítico ou como fase ativa. O uso da γ - Al_2O_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; ABDOLLAHIFAR et al., 2014; AL-FATESH; et al., 2011; AL-FATESH et al., 2014)

As fases da Al_2O_3 podem ser formadas dentro de temperaturas de calcinação típicas, ou seja, desde a temperatura ambiente até cerca de 1000 °C têm-se as diferentes fases. O que abre muitas oportunidades para aplicações em diversas áreas, uma vez que as propriedades de uma fase diferem em alguns aspectos das propriedades de outra. Na FIGURA 4 é possível visualizar a transição das fases em função da temperatura, sendo que estas são irreversíveis com o resfriamento do material (SANTOS et al., 2000) e a FIGURA 5 apresenta um difratograma de raio X (DRX) das diferentes fases da alumina.

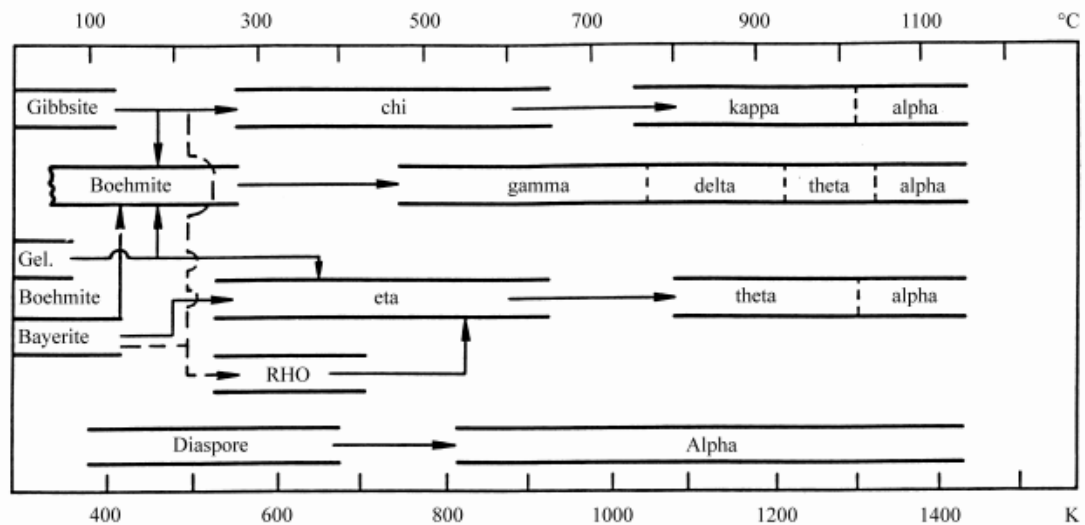


FIGURA 4 - SEQUÊNCIA DE TRANSFORMAÇÕES TÉRMICAS DA ALUMINA

FONTE: SANTOS et al, 2000

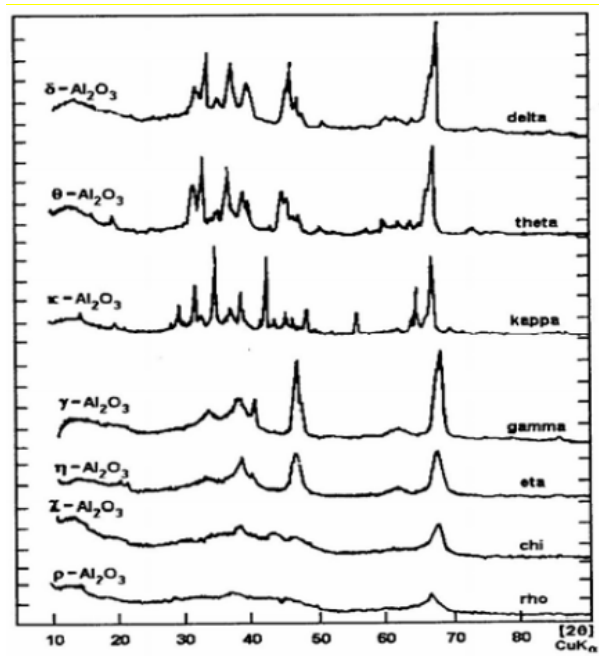


FIGURA 5 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS DIFERENTES FASES DA ALUMINA.

FONTE: MONTEIRO, 2005.

A estrutura do suporte desempenha um papel importante na atividade catalítica independentemente do metal presente na fase ativa. Sendo assim, estudos têm procurado comparar as diferentes fases da alumina empregadas na RS do metano, a fim de obter melhores desempenhos catalíticos e menores deposições de carbono. Bychkov et al. (2013), por exemplo, investigaram os suportes de alumina (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃) com Ni impregnado e relataram maior atividade catalítica e menor deposição de carbono para o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃. A menor deposição de carbono foi atribuída ao menor tamanho de partícula de Ni (2 nm) quando suportado em γ -Al₂O₃ em comparação com α -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃ (5,4 nm e 3,1 nm, respectivamente), em que, segundo o autor pequenas partículas de Ni favorecem uma menor deposição de carbono pela reação de decomposição do CH₄.

Embora propriedades como baixo grau de cristalinidade, elevados valores de área superficial e porosidade aberta tornarem as aluminas de transição mais ativas que a α -alumina, a acidez e basicidade destes materiais são os principais parâmetros determinantes de sua atividade catalítica (IVANOVA, 2011). As propriedades ácido-básicas dependem da presença de grupos hidroxila (-OH) ou moléculas de água em coordenação com íons alumínio e oxigênio, como consequência dos elevados valores de área superficial específica das estruturas cristalinas. Essa característica aumenta a quantidade de íons alumínio e/ou oxigênio insaturados na superfície, ou seja, íons que possuem ligações abertas. Por esta razão, as aluminas de transição adsorvem maior quantidade de água como forma de compensação energética. Contudo, a remoção dos grupos -OH gera sítios ativos denominados ácidos de Lewis. Esta propriedade de deficiência eletrônica confere a esses centros habilidade de processar reações químicas, fator que torna as aluminas de transição mais ativas em termos de atividade catalítica (CORDEIRO, 2015). A FIGURA 6 representa os sítios ácidos e básicos de Lewis considerados como os centros catalíticos na superfície da alumina.

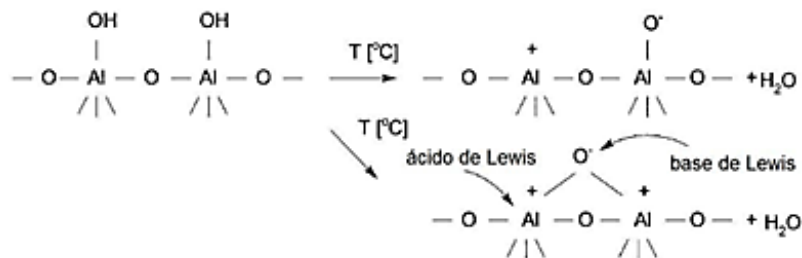


FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS DE LEWIS NA SUPERFÍCIE DA ALUMINA

FONTE: CORDEIRO, 2015

3.4.3 INFLUÊNCIA DO PROMOTOR NA ATIVIDADE CATALÍTICA

Como visto, o suporte alumina é normalmente utilizado para síntese de catalisadores utilizados em reformas, devido à sua resistência mecânica e química, entre outras características apreciáveis. No entanto, os sítios ácidos da alumina promovem a deposição de carbono com causando efeito negativo na estabilidade e atividade do catalisador. Uma estratégia possível para evitar tal deposição de carbono é por meio da modificação das propriedades ácido-básicas do suporte com o uso de promotores alcalinos, como óxidos de metais alcalinos e óxidos de metais nobres (DIEUZEIDE et al., 2015).

Nesse sentido, tais mudanças na composição dos catalisadores têm sido realizadas com o objetivo de promover a oxidação do carbono adsorvido, uma vez que estes promotores favorecem a adsorção de moléculas de água e a mobilidade dos grupos $-\text{OH}$ sobre a superfície do catalisador, acelerando a oxidação do carbono (CORDEIRO, 2015).

Os promotores catalíticos são substâncias que apresentam pouca ou nenhuma atividade catalítica, mas que quando adicionado ao catalisador acarretam uma melhoria na atividade, estabilidade e/ou seletividade para a reação desejada, por meio de efeitos estruturais de superfície (OSORIO-VARGAS et al., 2015). Os promotores aumentam a dispersão do metal ativo sobre o suporte, melhorando a interação metal-suporte, o qual

modifica a basicidade dos catalisadores em direção a um estado mais básico (WURZLER et al, 2015).

É importante destacar que apenas o uso do promotor impregnado no suporte pode não possuir necessariamente atividade catalítica. Ele é utilizado com a função de incrementar as propriedades de um catalisador, melhorando o efeito do metal ativo sozinho. São aditivos que podem ou não estar presentes no catalisador sob a forma de pequenas partículas, que minimizam a sinterização das partículas da fase catalítica ativa e melhoram a resistência mecânica do catalisador (DIEUZEIDE et al., 2015).

A interação metal-promotor desempenha duas funções principais: Melhorar a dispersão metálica na superfície de metal que está associado com a nucleação e o crescimento dos filamentos carbonáceos responsáveis pela formação de coque. O promotor mantém o tamanho de partícula metálica pequena no processo de redução e de reforma propriamente dita, além promover a gaseificação do coque formado. Alguns promotores, como Ag, por exemplo, possuem a capacidade de alterar o tipo do coque formado sobre a superfície do metal de filamento de carbono encapsulado para espécies carbonáceas amorfas (YU et al., 2015).

Pesquisas envolvendo a adição de promotores com o objetivo de incrementar a estabilidade do catalisador e atenuar a deposição de carbono têm sido relatadas. José-Alonso et al. (2011) sintetizaram catalisadores de $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com e sem a adição de potássio como promotor básico e o testaram na reforma a seco. As conversões de CH_4 e CO_2 no catalisador contendo potássio foram minimamente inferiores frente ao catalisador $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, entretanto, em relação à deposição de coque, o catalisador $\text{K-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou menos coque que ao catalisador sem potássio adicionado.

Outro estudo a fim de investigar a influência da adição de promotores nos catalisadores empregados na reforma a seco do metano envolveu ZrO_2 como promotor dopado em catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os resultados demonstraram uma maior atividade catalítica (conversões de 71,3% metano e 62,1% de dióxido de carbono) no catalisador dopado com 10% de ZrO_2 em relação ao não dopado $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (conversões de 63,0% de metano e 57,0% de dióxido de carbono) (THERDTHIANWONG et al., 2007). Comparando a quantidade de coque formado em ambos os catalisadores, houve um

decréscimo de pelo menos 50% quando o promotor foi adicionado ao catalisador Ni/Al₂O₃.

Castro Luna et al. (2008) e Juan-Juan et al. (2006) testaram os promotores alcalinos K, Ca, Mn e Sn para a reforma a seco do metano e relataram que a modificação do catalisador Ni/Al₂O₃ com K como promotor levou a uma maior atividade catalítica e menor deposição de carbono (<10 mg g⁻¹) em comparação com os catalisadores contendo Ca, Mn e Sn. O efeito de promoção de potássio foi explicado com base na sua elevada interação metal-suporte e da sua capacidade em aumentar a gaseificação das espécies carbonáceas.

A influência do promotor no incremento dos sítios ativos básicos, assim como em interações mais fortes entre o metal e o suporte, na formação de cristais metálicos menores e na resistência à formação de coque e sinterização é evidenciada na literatura. Além disso, a escolha apropriada do promotor e o seu percentual em massa presente no catalisador são considerados fatores importantes para alcançar melhores resultados (USMAN et al., 2015).

3.4.3.1 MAGNÉSIO COMO PROMOTOR BÁSICO

Além dos promotores referenciados acima, o magnésio, na forma de óxido (MgO), tem obtido destaque na catálise quando empregado no processo de reforma a seco do metano com CO₂ com o intuito de alterar as propriedades ácido-básicas do catalisador prevenindo assim a formação de coque (THEOFANIDIS et al, 2015; JEONG et al., 2006). Além disso, com a adição de Mg ao catalisador Ni/Al₂O₃, o grau de interação entre o níquel e o suporte é modificado pela formação da espécie MgAl₂O₄, fazendo assim com que ocorra uma melhor dispersão do metal sobre o suporte, incrementando sua atividade catalítica (PENKOVA et al., 2011).

Há diversos estudos envolvendo o uso do MgO como promotor alcalino e seus efeitos sobre a atividade catalítica e resistência ao coque nos processos de reforma. Jeong et al. (2006) estudaram o efeito da adição de 5% em massa de Mg, Mn, Ca e K

sobre catalisadores de Ni/HY empregados na reforma a seco do metano e o desempenho apresentado, por ordem decrescente foi: Mg-Ni/HY > Mn-Ni/HY > Ca-Ni/HY > K-Ni/HY. A conversão mais elevada de metano (85%) para o catalisador Mg-Ni/HY resultou pela interação da superfície do Ni com o óxido metálico parcialmente reduzido (MgOx). Além disso, os perfis de difração de raio-X para o catalisador Ni/HY e Mg-Ni/HY possibilitaram uma visão da influência do promotor sobre a estrutura do catalisador. A adição de MgO no Ni/HY produziu baixa intensidade do pico cristalino NiO, indicando que partículas menores de NiO foram formadas, fator que causa uma forte interação metal-suporte, que por sua vez, reduz o risco de sinterização do metal.

Diferentes concentrações do promotor MgO no catalisador Ni-Sn/Al₂O₃ e sua influência nas propriedades ácido-base foram avaliadas por Bobadilla et al. (2014). As concentrações utilizadas variaram de 0 a 30% em massa de MgO e os resultados demonstraram que a incorporação do promotor resultou na formação do espinélio MgAl₂O₄, o qual modificou as propriedades ácido-base do catalisador, aumentando as conversões dos reagentes. Com o aumento das taxas de MgO, uma diminuição da acidez na superfície da Al₂O₃ pôde ser verificada pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Este decréscimo no número de centros ácidos evitou as reações paralelas durante a reação. O catalisador contendo 10% de MgO exibiu maiores atividade catalítica e conversão com menor formação de coque.

Os efeitos dos promotores Mg, La e Ca (2% em massa) na estrutura e área superficial do catalisador Fe/Cu/SiO₂ foram investigados por Pour et al. (2008). Os resultados demonstraram que a adição destes promotores teve efeitos desprezíveis nas propriedades texturais do catalisador, porém com a adição aumentou a basicidade da superfície do catalisador na ordem Ca > Mg > La, indicando que o uso de promotores possui influência significativa nas propriedades físicas dos catalisadores.

Penkova et al. (2011) sintetizaram catalisadores Ni-Al₂O₃ dopados com cargas de MgO variando de 5 a 30% em massa a fim de obter resultados em relação às propriedades estruturais do catalisador e sua atividade catalítica. As caracterizações mostraram que houve uma diminuição da acidez superficial da Al₂O₃ conforme os teores de MgO foram adicionados, assim como a dispersão do metal foi incrementada, devido a formação das espécies MgAl₂O₄. Maiores rendimentos de hidrogênio, maior

estabilidade durante 20 horas de reação e menor formação de coque foram obtidos com a amostra contendo 30% de MgO.

Alipour et al. (2014b) sintetizaram catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 com a adição dos promotores MgO, CaO, e BaO, para testes de desempenho catalítico e formação de coque na reforma a seco do metano com CO_2 . Os resultados obtidos mostraram que a adição dos promotores causou uma diminuição na área superficial dos catalisadores. Os testes catalíticos mostraram um aumento da atividade catalítica em termos de conversão e rendimento de H_2 com os promotores, em especial para o MgO. A análise de TPO revelou que a deposição de coque diminuiu consideravelmente e entre os promotores estudados, o MgO possuiu o efeito mais desejável em relação à prevenção contra os depósitos de carbono.

Catalisadores a base de Ni suportados em Al_2O_3 , dopados com crescentes concentrações de Mg(II) foram empregados na reforma a vapor por Dieuzeide et al. (2015), objetivando avaliar o efeito do teor de Mg sobre as características texturais e estruturais do sólido, bem como sobre a atividade catalítica. As concentrações de óxido de magnésio utilizadas no estudo foram de 3, 5 e 10% em massa. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo operando com temperaturas entre 500 e 600 °C. Os resultados revelaram que o Mg, além de conferir um carácter básico para o suporte, promoveu uma maior dispersão de Ni. Em particular, a adição de 3% em massa de Mg se apresentou como a melhor dentre as testadas, pois contribuiu significativamente para reduzir a taxa de formação de coque de $0,24 \text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1}$ para $0,13 \text{ mg g}_{\text{cat}}^{-1}$ e melhorou a dispersão de Ni de 1,50% para 2,75%. Além disso, observaram que a atividade catalítica foi principalmente dependente da dispersão de Ni, enquanto que a quantidade e a morfologia do coque formado durante a reação foram afetadas pelas diferentes cargas de óxido de magnésio.

Há algumas divergências quanto aos benefícios da utilização de promotores básicos nos catalisadores de reforma a seco. Ding; Yan (2002) testaram Mg e Ce como promotores no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a reforma a seco e concluíram que o promotor adicionado ficou principalmente concentrada na camada externa da alumina, enquanto o níquel se dispersou nos poros do suporte. A técnica de quimissorção de H_2 revelou

que a dopagem de MgO bloqueou significativamente a dispersão do metal na superfície do catalisador, causando uma queda acentuada em sua atividade catalítica.

3.5 DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR

Considerado o principal impasse para as reações catalíticas heterogêneas, incluindo a reforma a seco do metano, o processo de desativação do catalisador pode ser um fator físico e/ou químico, ocorrendo simultaneamente com a reação principal. As causas mais comuns são o envenenamento, formação de coque, transformação de fase, e degradação térmica ou sinterização (LAN et al., 2014). A desativação é inevitável, porém na maioria dos processos pode ser prevenido ou até mesmo revertido com certas técnicas (SHWAN et al., 2015).

Desativação por envenenamento ocorre devido à forte adsorção de determinadas espécies responsáveis pelo envenenamento nos sítios ativos e, por conseguinte, bloqueio da adsorção ou alteração da energia de adsorção dos reagentes (DIAZ et al., 2016). A melhor maneira de reduzir este tipo de desativação é diminuir ao máximo a quantidade dessas espécies a níveis mais aceitáveis. Como por exemplo, catalisadores baseados em níquel são mais suscetíveis ao envenenamento por compostos de enxofre devido à forte quimissorção de espécies de enxofre nos sítios ativos de níquel. Enfatizando assim, a importância da utilização do biogás isento de H₂S no processo de reforma a seco. Além do bloqueio físico de locais de adsorção, os venenos podem induzir mudanças na superfície eletrônica ou estrutura geométrica do catalisador (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015).

Entretanto, como já relatado, a principal causa da desativação dos catalisadores utilizados na reforma a seco é a formação de coque, proveniente de duas reações principais: a decomposição do CH₄ (EQUAÇÃO 13) e desproporcionamento do CO ou Reação de Boudouard (EQUAÇÃO 11) (HUQ et al., 2016).

A formação de coque é a deposição física de espécies de carbono na superfície do catalisador, resultando na perda de atividade devido ao bloqueio dos sítios ativos

e/ou dos poros. Estes depósitos compreendem diferentes formas de carbono: C- α , C- β e C- γ . Segundo Diao et al. (2010), o C- α é facilmente gaseificado para formar monóxido de carbono (EQUAÇÃO 12).

Todavia se um excesso de C- α é formado, ou se a gaseificação é lenta, ocorre um favorecimento da polimerização ou rearranjo a C- β . Testes mostram que C- β é muito menos reativo que C- α , tornando a gaseificação destas espécies mais demorada. Como resultado, C- β se acumula na superfície ou difunde no metal, precipitando na interface metal/suporte, levando a formação de filamentos de carbono, os quais deslocam o metal da superfície do suporte, ocorrendo inicialmente uma maior exposição do sítio ativo. Porém, o contínuo crescimento leva à fragmentação do filamento, com perda da fase ativa e entupimento do leito reacional (MEZALIRA, 2011).

A taxa à qual a desativação ocorre em um determinado catalisador depende muito das condições reacionais ao qual ele é exposto, especialmente da temperatura. Um princípio importante é que a taxa de desativação devido ao coque depende da diferença entre as taxas de formação e de gaseificação dos precursores de carbono. Se a taxa de formação for maior do que a de gaseificação ocorre então a deposição de coque sobre a superfície do catalisador (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015). Além disso, a taxa de formação de carbono depende grandemente da estrutura do suporte do catalisador, do tamanho dos cristalitos metálicos e do promotor (APPARI, 2014).

Claridge et al. (1993) apresentaram duas formas diferentes de deposição de carbono no processo de RS. Na forma encapsulada o carbono está associado ao catalisador e cresce até um encapsulamento completo do sítio ativo, perdendo a atividade do mesmo. No mecanismo de formação do carbono filamentososo (*Whisker*), o carbono dissociado cresce e se estende enquanto mantém o sítio ativo em frente, criando um nanotubo de carbono, o que não afeta a atividade do catalisador, mas gera altas pressões no reator, causando o entupimento do leito reacional. No entanto, nenhum modelo termodinâmico pode prever que tipo de carbono irá ser formado durante a reforma, porém sugerem que seja pelas características do suporte/metal e as interações entre eles. As duas diferentes formas do carbono depositado sobre a superfície do catalisador podem ser visualizadas na FIGURA 7.

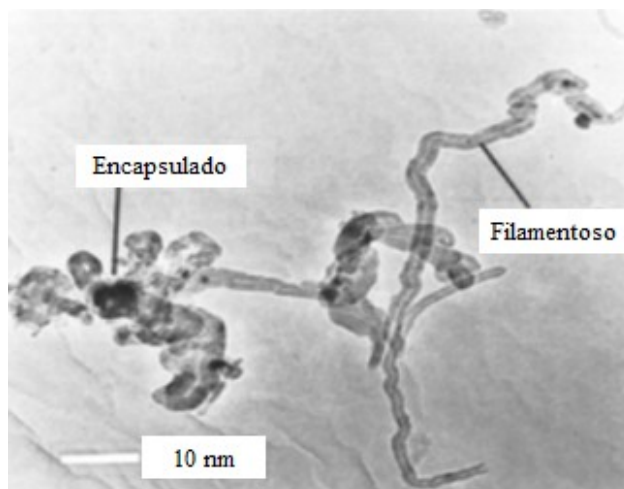


FIGURA 7- DUAS DIFERENTES FORMAS DE COQUE: O ENCAPSULADO E O FILAMENTOSO (*WHISKER*).

FONTE: CLARIDGE et al, 1993.

Existem maneiras de minimizar a formação de coque, entre elas destaca-se a aceleração da gaseificação das espécies carbonáceas formadas (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015), como a adição de promotores básicos provocando um decréscimo na formação de coque por meio de um favorecimento na gaseificação das espécies de carbono devido ao aumento da adsorção de água no catalisador (WANG et al., 2015).

Outro problema que pode ocorrer com o catalisador é a sinterização, mecanismo que se refere à perda de área superficial ativa por meio de modificações estruturais do catalisador. Normalmente a sinterização é acelerada por temperaturas elevadas e leva à formação de aglomerados de pequenos cristalitos do metal presente na superfície do catalisador (FIGURA 8) (APPARI, 2014). Em reações de reforma utilizando catalisadores de Ni, ela é causada principalmente pela migração atômica de partículas de níquel em uma temperatura acima de 600 °C (BARTHOLOMEW, 2001).

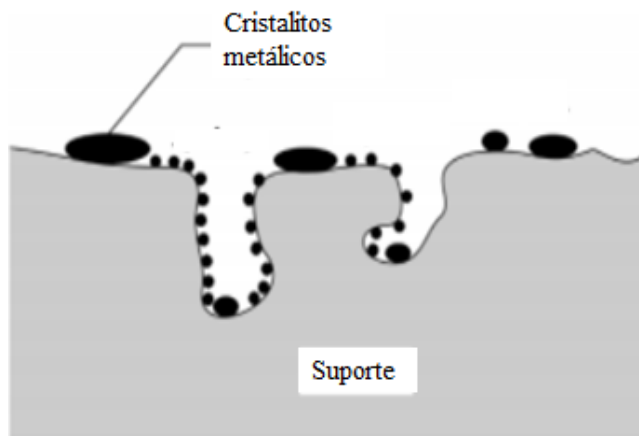


FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DO MECANISMO DE SINTERIZAÇÃO
FONTE: APPARI, 2014

Além da temperatura reacional, há diversos parâmetros que podem também afetar na sinterização. Eles incluem pressão, tipo de metal, a dispersão do metal, promotores e impurezas, a área superficial de suporte, textura e porosidade. Contudo, a temperatura é o principal fator responsável, sendo que a sinterização em geral, depende da temperatura de fusão do metal ativo (LI et al., 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DOS CATALISADORES

Os catalisadores Ni/Mg-Al₂O₃ foram sintetizados pelo método de impregnação úmida, utilizando os sais precursores nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂.6H₂O (Sigma-Aldrich) como fonte de níquel e cloreto de magnésio hexahidratado MgCl₂.6H₂O (Anidrol) como fonte de magnésio. O suporte Al₂O₃ foi fornecido pela empresa Hytron®. A quantidade de sal requerida para a obtenção dos percentuais de Ni (10% em massa) e Mg (3, 5 e 10% em massa) foram determinadas segundo a EQUAÇÃO 11 (MAZALIRA, 2011).

EQUAÇÃO 14

Na qual:

$\%_{\text{met}}$ = porcentagem do metal em massa;

m_{sal} = massa do sal metálico (g);

m_{sup} = massa do suporte (g);

MM_{sal} = massa molecular do sal metálico (g mol⁻¹);

MM_{met} = massa molecular do metal (g mol⁻¹)

A nomenclatura dos catalisadores sintetizados segue o seguinte padrão: Ni/3Mg-Al₂O₃ para o catalisador contendo 10% de Ni e 3% de Mg em massa, Ni/5Mg-Al₂O₃ para o catalisador contendo 10% de Ni e 5% de Mg em massa e Ni/10Mg-Al₂O₃ para o catalisador contendo 10% de Ni e 10% de Mg em massa.

Após a determinação das quantidades necessárias para a impregnação do metal ativo e do promotor, a alumina foi peneirada em malha 106 μm de abertura e posteriormente, seca em estufa por 24 horas a 110 $^{\circ}\text{C}$, e então, calcinada a 500 $^{\circ}\text{C}$ por 4 horas.

Em seguida, adicionou-se 50 mL da solução de cloreto de magnésio com concentrações distintas para cada catalisador em 10 g de Al_2O_3 , sendo na sequência levados ao rotaevaporador. A solução foi mantida sob agitação de 80 rpm a 60 $^{\circ}\text{C}$ por 30 min, e em seguida, acionado o vácuo e elevado a temperatura para 90 $^{\circ}\text{C}$ até a secagem do material. O suporte impregnado com Mg permaneceu em estufa a 110 $^{\circ}\text{C}$ por 24 h, passado novamente em malha de 106 μm de abertura e calcinado a 800 $^{\circ}\text{C}$, utilizando uma taxa de aquecimento de 3,0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 200 $^{\circ}\text{C}$ por 60 min, 3,0 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 500 $^{\circ}\text{C}$ por 60 min e 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 800 $^{\circ}\text{C}$ por 4 h.

Para a impregnação da fase ativa sobre a superfície da alumina contendo o Mg na forma oxidada foi realizada seguindo o mesmo procedimento, utilizando uma solução de nitrato de níquel, para cada um dos três catalisadores. Os catalisadores foram calcinados novamente a 800 $^{\circ}\text{C}$, a fim de obter a alumina na fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O processo de síntese está esquematizado de forma resumida na FIGURA 9.

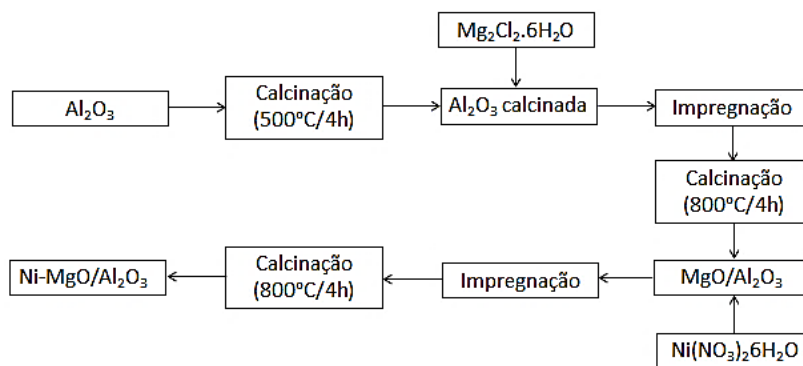


FIGURA 9– ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DOS CATALISADORES.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X foi utilizada a fim de determinar os teores dos elementos presentes nos catalisadores, a qual se baseia na medida das intensidades das radiações fluorescentes emitidas por elementos presentes na amostra, quando esta é submetida a um feixe primário de raios X (SCROCCARO, 2013).

Para a execução das análises, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda Rigaku Primus 2, utilizando pérola fundida com tetraborato de lítio. A análise foi realizada no CRC – Centro de Revestimentos Cerâmicos de São Carlos – SP.

4.2.2 FISISSORÇÃO DE N₂

A área específica de um material é definida como a área total das partículas por unidade de massa. A área superficial, o tamanho médio dos poros e o volume dos poros são avaliados por meio da obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de N₂, em que é possível identificar o tipo de estrutura porosa predominante nos catalisadores obtidos (microporosa, mesoporosa ou macroporosa).

Nesta análise, realizada no LabCatProBio, da UFPR – Setor Palotina, as amostras foram previamente submetidas a um tratamento a 200 °C por 4 horas sob vácuo para a retirada de toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, as isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C), o qual é adsorvido fisicamente, produzindo uma alteração na pressão, que é então registrada e transformada em volume adsorvido por meio de

calibração. Com o aquecimento, as moléculas de nitrogênio são dessorvidas devido à perda de contato entre as mesmas e a amostra. Tanto a adsorção como a dessorção de N_2 geram sinais que são registrados em forma de picos. A área dos picos é proporcional à massa de N_2 dessorvido.

A área específica dos catalisadores foi obtida pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e o diâmetro e volume de poros foram obtidos pelo método BJH (Barret-Joyer-Halenda), em um analisador da marca Quantachrome, modelo Nova 2000e.

A IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) no documento organizado por Sing et al. (1985), apresenta uma classificação das isotermas de adsorção/dessorção de gases (FIGURA 10) e das histereses (FIGURA 11) que podem ser observadas segundo a sua forma.

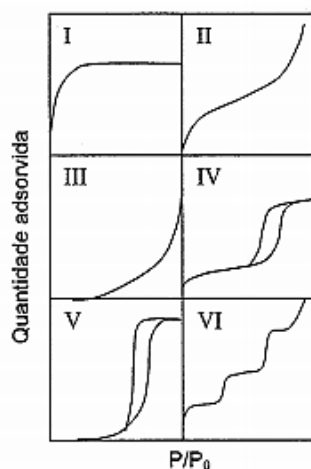


FIGURA 10 – TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO

FONTE: CALVETE, 2007

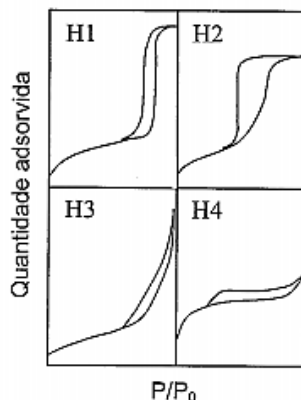


FIGURA 11 – HISTERESES CARACTERÍSTICAS DE MATERIAIS MESOPOROSOS

FONTE: CALVETE, 2007

Nas histereses apresentadas na FIGURA 11, a linha inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que a superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Este tipo de isoterma é característica de materiais mesoporosos, onde a histerese está relacionada com diferenças entre os processos de adsorção e dessorção (TEIXEIRA et al, 2001).

Esse comportamento é atribuído às diferenças entre os processos de condensação e evaporação do gás adsorvido em estruturas mesoporosas. Ocorre em diferentes valores de pressão relativa e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros (MEZALIRA, 2011).

4.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A caracterização estrutural dos catalisadores e a análise das fases cristalinas presentes no material foram feitas por meio de DRX, em um difratômetro Bruker, modelo D2-PHASER, utilizando as amostras na forma de pó, com granulometria de aproximadamente 106 μm , e as leituras efetuadas no intervalo de 2θ entre 5° e 70° ,

com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando-se a 30 kV, 10 mA e varredura contínua de $1,5^\circ \text{ min}^{-1}$ (RIBEIRO et al 2015).

A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada baseada na análise comparativa com a literatura relacionada ao tema (PENKOVA et al, 2011). As análises foram realizadas na Universidade Estadual do Paraná (UNIOESTE) – Campus Toledo.

4.2.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

A avaliação da redução dos óxidos dos metais e a verificação das interações entre a fase ativa e o suporte, bem como a facilidade ou dificuldade de redução dos óxidos ocasionada por estas interações foram realizadas por meio do método de redução à temperatura programada. As diferentes espécies químicas redutíveis presentes na superfície do catalisador foram caracterizadas por reação entre os óxidos dos metais e uma mistura de 1,75% de H₂/Ar.

A quantidade de hidrogênio, em função da temperatura, representado graficamente por picos, corresponde a um processo de redução, envolvendo um composto particular presente no sólido, caracterizado por uma temperatura máxima de consumo de H₂. A área sob o pico é proporcional à quantidade de H₂ consumido na redução da espécie em questão. Tornando-se possível verificar o número de espécies oxidadas formadas anteriormente, na calcinação.

Na análise, 5 mg de fase ativa das amostras foram pré-tratadas com Ar, 30 mL/min; então, a mistura redutora foi inserida na mesma vazão e a reação aconteceu desde a temperatura ambiente até 1000°C, a uma taxa de $10^\circ \text{ C min}^{-1}$. As medições de vazão, tensão e temperatura foram coletadas a cada minuto por 98 min. A partir destes dados, foi possível calcular a fração de metal reduzida e avaliar a interação do metal com o suporte. O gás efluente foi quantificado (em consumo de H₂) por um medidor detector de condutividade térmica. A redução metálica foi calculada através do número de mols de H₂ consumidos divididos pelo número de mols de metal

contidos na amostra (SILVA, 2014). Para a análise foi utilizado um equipamento construído no DEQ/UEM.

4.2.5 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH₃)

A fim de verificar a força ácida dos sítios presentes nos catalisadores utilizou-se a técnica de DTP-NH₃, que permite a obtenção de resultados satisfatórios por meio de análises simples e reprodutíveis. A técnica fornece informações sobre a força e a distribuição dos sítios ácidos ativos do composto. A amônia é utilizada por ser uma molécula pequena de elevada força básica, reagindo com os sítios de Brønsted e de Lewis sem se decompor. No método de DTP a molécula de NH₃ é adsorvida sobre a amostra e então se procede a dessorção aumentando-se a temperatura de forma controlada. A determinação da quantidade dessorvida e, conseqüentemente, do número de sítios ácidos pode ser feita analisando-se o gás que evolui da amostra (MENDES, 2012).

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments no laboratório de catálise do DEQ/UEM, com detector de condutividade térmica, onde cerca de 100 mg de amostra foi submetida a um pré-tratamento a temperatura de 300 °C, com fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 30 mL min⁻¹, por 60 min. Em seguida realizou-se a redução do catalisador *in situ*, e na sequência, adsorção de amônia a 100 °C. Após a adsorção foi realizada a dessorção numa taxa de 10 °C min⁻¹ até 700 °C. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de DTP geradas pelas medidas cromatográficas, enquanto a força é proporcional à temperatura na qual ocorre a dessorção das espécies. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo.

4.2.6 QUIMISSORÇÃO DE H₂

Por meio da técnica de quimissorção de H₂ pôde-se calcular a quantidade de H₂ quimissorvido pelo catalisador, a área metálica e a dispersão do metal na superfície do catalisador. A análise consistiu em injetar pressões conhecidas de H₂ na amostra e medir o volume adsorvido. O volume adsorvido é calculado pela diferença entre o volume de H₂ que foi colocado em contato com a amostra dentro do sistema e o volume de H₂ que saiu do sistema através de vácuo. Este procedimento de injetar H₂ na amostra é feito até a saturação, neste ponto é possível calcular o número de moles adsorvido através do volume adsorvido (DIEUZEIDE, 2016).

Para realizar as medidas de quimissorção de H₂ foi utilizado o equipamento CHEMBET 3000 da QuantaChrome Instruments, no laboratório de catálise do DEQ/UEM.

4.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Objetivando verificar a morfologia das partículas, assim como a verificação de coque sobre a superfície catalítica, foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Nesta análise foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440, da Central de Microscopia Eletrônica da UFPR – Setor Palotina. As amostras, em forma de pó, foram espalhadas sobre o porta amostra contendo uma fita de carbono dupla face, sendo as amostras posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (sputtering). As micrografias foram obtidas em diversas ampliações em módulo SE (scattering) utilizando detector de elétrons retroespalhados.

4.2.8 ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Foi utilizada a ferramenta EDS acoplada ao MEV para análise semiquantitativa dos teores dos elementos químicos contidos nos catalisadores, de maneira complementar à FRX. Para isto, foi utilizado o equipamento Penta FET Precision da OXFORD INSTRUMENTS.

4.2.9 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

A análise de termogravimetria foi realizada objetivando mensurar a perda de massa dos catalisadores coqueificados em função da temperatura, onde em atmosfera oxidante contendo ar sintético, o carbono reage e produz CO_2 , de modo que as perdas de massa podem ser monitoradas (DENARI et al, 2012).

O equipamento analítico é composto basicamente por uma termobalança, em que permite a pesagem contínua de uma amostra à medida que ela é aquecida ou resfriada. A razão de aquecimento utilizada foi de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir $900\text{ }^\circ\text{C}$. Os ensaios de termogravimetria dos catalisadores coqueificados foram realizados na UNIOESTE – Campus Toledo.

4.3 TESTES CATALÍTICOS

4.3.1 REATOR DE REFORMA A SECO

O sistema para reforma a seco, esquematizado na FIGURA 12, é composto por 3 cilindros de gases, sendo eles: hidrogênio, nitrogênio e a mistura de gás carbônico e

metano com razão molar 1:1. Os cilindros são adaptados com reguladores de pressão, sendo que a tubulação ligante é de $\frac{1}{4}$ " de aço inox 316. Saindo dos cilindros os gases passam pelo regulador de posto (1), onde é possível ajustar a pressão e vazão para entrada no reator. A união da tubulação para o reator é feita por meio de engates rápidos. Os gases passam por uma válvula de via única (2) a qual impede o retorno dos gases e por um misturador (3). Após a mistura os gases entram no forno elétrico pré-aquecedor (5) que é responsável pelo pré-aquecimento dos gases em temperaturas de 100 °C abaixo da temperatura reacional, nele o gás percorre seis metros de tubulação em contato com o calor gerado pelas resistências elétricas. Após o pré-aquecimento a mistura passa para o forno reformador (6) e pelo reator tubular em formato de "U" (7) onde ocorre a reação propriamente dita. O forno pré-aquecedor e o reformador são constituídos por resistências controladas por controladores digitais (4) que por sua vez estão conectados a termopares do tipo K. A vazão de saída dos gases é monitorada com auxílio de um bolhômetro e os gases de reforma são coletados através de ampolas gasométricas e analisados em um cromatógrafo gasoso (8).

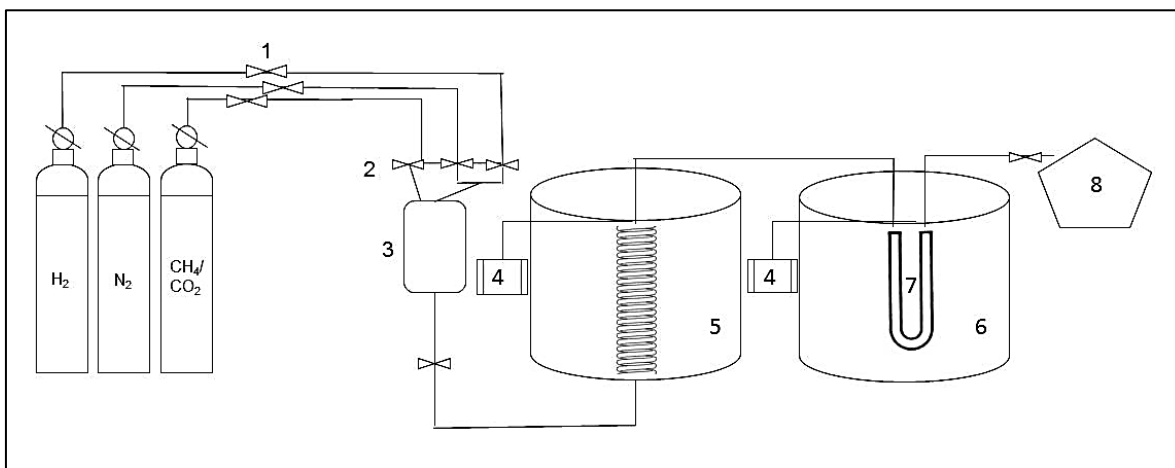


FIGURA 12- ESQUEMA DO REATOR PARA A REFORMA A SECO

FONTE: SCHWENGBER, 2014

4.3.2 PREPARO DO LEITO REACIONAL

O reator tubular com formato de “U” em aço inox ¼” apresenta dimensões de 25 cm de altura e 5 cm de distância entre as extremidades como mostrado na FIGURA 13. Na extremidade de saída do gás. O posicionamento do termopar está o mais próximo possível do local onde é acondicionado o catalisador, para que a temperatura seja melhor controlada no leito catalítico. Durante a reação o forno é levantado e o reator fica localizado no centro.



FIGURA 13 - FOTO DO REATOR ACOPLADO AO REFORMADOR

FONTE: SCHAFFNER, 2015

Nas reações o catalisador é misturado com sílica gel 60 para cromatografia (Macherey-Nagel) granulometria de 35-70, a mistura é então transferida pelas extremidades do reator com auxílio de um funil, garantindo que ocupe toda a parte

curvada do reator, a lã de quartzo é adicionada na extremidade de saída dos gases de reforma para que o catalisador não saia do leito reacional.

4.3.3 ATIVAÇÃO DO CATALISADOR

Esta é a etapa final do processo de preparação do catalisador, pois é onde ocorre a redução dos óxidos presentes à forma metálica, a fim de torna-los ativos para a reação química. O processo foi realizado *in situ* para evitar contato do metal com o oxigênio do ar, o que causaria uma imediata oxidação, inutilizando assim o catalisador.

A redução ocorreu em todos os testes catalíticos utilizando um fluxo de H₂ (pureza > 99,999% da Air Liquide) de 60 mL min⁻¹ por aproximadamente 14 h. A temperatura de ativação no forno reacional foi a mesma da temperatura reacional e o forno pré-aquecedor foi programado para operar a uma temperatura de 100 °C inferior. O mesmo padrão foi adotado para todas as reações.

Após o tempo de ativação, foi passado novamente um fluxo de N₂ (pureza > 99,999 da Air Liquide). O N₂ é utilizado por ser um gás inerte à maioria dos reagentes, e é usado com a finalidade de remover o H₂ presente na linha de gás, antes de iniciar a reação de reforma.

4.3.4 ENSAIOS REACIONAIS

Nos testes catalíticos foi utilizada uma mistura de CH₄ e CO₂ com razão molar 1:1 (pureza de 99,50%). Foi realizado um planejamento experimental para as reações de reforma a seco do metano visando avaliar a influência dos parâmetros VSVH, temperatura e teor de Mg no catalisador. Utilizou-se um planejamento fatorial completo 3³ (três fatores e três níveis) com triplicata no ponto central totalizando 29 ensaios. Os fatores ou variáveis selecionadas foram: teor de Mg, temperatura da reação e

velocidade espacial VHSV (definida como o quociente entre a taxa de fluxo volumétrico dos reagentes dividido pela massa do catalisador no reator, dada em $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$). Os níveis para teor de Mg foram 3, 5 e 10%, para a temperatura foram 650, 700 e 750 °C e para o VHSV 7,5; 15 e 30 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$.

Estas faixas foram escolhidas com base na literatura (AL-FATESH, 2015), (RAHEMI et al., 2014), (SHARIFI et al. 2014) (AYODELE et al. 2015) e (HOU et al. 2006) e em trabalhos do grupo realizados anteriormente (SCHWENGBER, 2014; SCHAFFNER, 2015), os quais levam em consideração os limites operacionais do reator.

As conversões de CH_4 e CO_2 , as frações molares de H_2 e CO , e a razão H_2/CO foram escolhidas como respostas. As condições experimentais das reações podem ser observadas na TABELA 9. Os valores entre parênteses referem-se aos valores reais aplicados aos ensaios e os valores -1, 0, 1 referem-se aos valores codificados do planejamento fatorial. Para a análise estatística foi utilizado o software Statistica, versão 8.0.

Como citado anteriormente, os catalisadores contendo 3, 5 e 10% em massa de Mg foram denominados: Ni/3Mg- Al_2O_3 , Ni/5Mg- Al_2O_3 e Ni/10Mg- Al_2O_3 . A massa de catalisador utilizada em cada reação foi padronizada em 0,6 g, misturado com 1,0 g de sílica gel. Como padrão foi adotado a temperatura do forno pré-aquecedor 100 °C abaixo da temperatura do forno reformador. As reações foram realizadas em pressão atmosférica.

Para avaliar a estabilidade catalítica e a formação de coque uma reação foi conduzida por um período de 20 horas. As condições utilizadas foram: catalisador Ni/3Mg- Al_2O_3 com velocidade espacial de 7,5 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$ à 750 °C. Tal catalisador foi escolhido dentre os demais por ser, teoricamente, o mais susceptível ao coque por apresentar um menor teor de Mg.

Para a medida da vazão dos gases reagentes e dos produtos de reação foi utilizado um bolhômetro (adaptação de uma bureta graduada), onde com o auxílio de um cronômetro determinava-se o tempo de deslocamento do gás em um volume conhecido, sendo possível conhecer sua vazão. Para garantir a confiança das leituras, todas as medidas foram realizadas em triplicata.

TABELA 9- MATRIZ DO PLANEJAMENTO FATORIAL 33 COM TRIPPLICATA NO PONTO CENTRAL

EXPERIMENTO	TEOR DE Mg NO CATALISADOR Ni-Al ₂ O ₃	VHSV (L.h ⁻¹ .g _{Cat} ⁻¹)	TEMPERATURA (°C)
1	-1 (3)	-1 (7,5)	-1 (650)
2	-1 (3)	-1 (7,5)	0 (700)
3	-1 (3)	-1 (7,5)	+1 (750)
4	-1 (3)	0 (15)	-1 (650)
5	-1 (3)	0 (15)	0 (700)
6	-1 (3)	0 (15)	+1 (750)
7	-1 (3)	+1 (30)	-1 (650)
8	-1 (3)	+1 (30)	0 (700)
9	-1 (3)	+1 (30)	+1 (750)
10	0 (5)	-1 (7,5)	-1 (650)
11	0 (5)	-1 (7,5)	0 (700)
12	0 (5)	-1 (7,5)	+1 (750)
13	0 (5)	0 (15)	-1 (650)
14	0 (5)	0 (15)	+1 (750)
15	0 (5)	+1 (30)	-1 (650)
16	0 (5)	+1 (30)	0 (700)
17	0 (5)	+1 (30)	+1 (750)
18	+1 (10)	-1 (7,5)	-1 (650)
19	+1 (10)	-1 (7,5)	0 (700)
20	+1 (10)	-1 (7,5)	+1 (750)
21	+1 (10)	0 (15)	-1 (650)
22	+1 (10)	0 (15)	0 (700)
23	+1 (10)	0 (15)	+1 (750)
24	+1 (10)	+1 (30)	-1 (650)
25	+1 (10)	+1 (30)	0 (700)
26	+1 (10)	+1 (30)	+1 (750)
27	0 (5)	0 (15)	0 (700)
28	0 (5)	0 (15)	0 (700)
29	0 (5)	0 (15)	0 (700)

4.3.5 COLETA E ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS

A coleta e o armazenamento dos gases reacionais para as posteriores análises no cromatógrafo a gás foram realizados através de ampolas gasométricas de 35 mL (FIGURA 12). A ampola é constituída por uma válvula com sistema de pistão abre e fecha por sonda com auxílio do tubo de transferência.



FIGURA 14- AMPOLA GASOMÉTRICA COM KIT DE TRANSFERÊNCIA

FONTE: SCHAFFNER, 2015

O produto gasoso foi avaliado em um cromatógrafo a gás Trace GC Thermo Finnigan, com detector de TCD, no qual os componentes gasosos são desorvidos na coluna cromatográfica de acordo com seu respectivo tempo de retenção e analisados no detector, resultando na área do pico. Para o cálculo da composição dos componentes, foi aplicado o método do padrão externo, utilizado uma mistura padrão da White Martins® para determinação da fração molar e conversão de cada componente.

As conversões do CH₄ e CO₂ foram calculadas com base na vazão molar, conforme EQUAÇÃO 15.

EQUAÇÃO 15

Na qual:

= vazão molar inicial

= vazão molar final (saída)

A fração molar () média de produtos foi calculada de acordo com a EQUAÇÃO 16, para cada componente na corrente de saída, sendo a vazão molar média da espécie ao longo do teste catalítico.

EQUAÇÃO 16

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A quantificação dos teores de óxidos dos metais impregnados em cada suporte foi determinada por fluorescência de raios X. Na TABELA 10 são apresentadas as frações mássicas de cada óxido metálico nos diferentes catalisadores.

TABELA 10– FRAÇÃO METÁLICA DE NÍQUEL E MAGNÉSIO E OS PERCENTUAIS DE ÓXIDOS PRESENTES NOS CATALISADORES

(%)	Ni/3Mg-Al ₂ O ₃	Ni/5Mg-Al ₂ O ₃	Ni/10Mg-Al ₂ O ₃
SiO ₂	0,03	0,03	0,03
Al ₂ O ₃	81,05	77,80	72,11
Fe ₂ O ₃	0,03	0,03	0,03
TiO ₂	0,02	0,01	0,01
CaO	0,02	0,02	0,04
MgO	4,43	6,99	13,19
K ₂ O	0,005	0,008	0,003
Na ₂ O	0,04	0,04	0,04
NiO	12,75	12,00	11,95
Ni	9,96	9,12	9,09
Mg	2,53	4,01	7,54

A técnica de fluorescência de raios X expressa os resultados em óxidos metálicos, entretanto, após a ativação do catalisador, ocorre a redução do óxido de níquel para níquel metálico, tornando-o disponível para a reação. Deste modo, na TABELA 10, estão apresentados os teores de níquel e magnésio metálicos (em negrito) e os percentuais em óxidos presentes nos catalisadores.

O método de impregnação foi efetivo para a síntese de todos os catalisadores, com teores próximos ou superiores aos esperados. Um leve decréscimo na quantidade

de níquel impregnado pode ser observado, onde este foi devido ao aumento dos teores de Mg, uma vez que os sítios protônicos suscetíveis à impregnação estavam menos expostos (SILVA, 2014).

5.2 FISSORÇÃO DE N₂

Na TABELA 11 estão apresentados os resultados de fissorção de N₂ obtidos para o suporte antes e após a calcinação, para o suporte após a impregnação de 10% em massa de Mg e para os catalisadores Ni/3Mg-Al₂O₃, Ni/5Mg-Al₂O₃ e Ni/10Mg-Al₂O₃.

TABELA 11- PROPRIEDADES TEXTURAIS DO SUPORTE ANTES E APÓS A CALCINAÇÃO, SUPORTE CONTENDO Mg E DOS CATALISADORES

AMOSTRA	S BET (m ² /g)	VOLUME DE POROS (cm ³ .g ⁻¹) (BJH)	DIÂMETRO DE POROS (Å) (BJH)
Al ₂ O ₃	199,5	0,602	120,70
Al ₂ O ₃ calcinada	182,3	0,599	131,54
10Mg-Al ₂ O ₃	110,5	0,457	165,64
Ni/3Mg-Al ₂ O ₃	115,6	0,472	163,36
Ni/5Mg-Al ₂ O ₃	109,9	0,456	165,84
Ni/10Mg-Al ₂ O ₃	93,81	0,408	174,06

Pode-se verificar que os valores de área específica do suporte após a calcinação diminuíram, fator atribuído à retração estrutural que pode bloquear os microporos durante a calcinação (TAN et al, 2015). Além disso, o processo de calcinação, responsável pelo surgimento da γ -alumina, é responsável por decompor alguns componentes presentes no catalisador, geralmente com a liberação de produtos gasosos. Sendo assim, ocorre uma diminuição da energia livre de superfície por conta da eliminação de interfaces sólido-vapor e com o surgimento simultâneo de interfaces sólido-sólido (PERNICONE et al, 1979). A elevada área específica da γ -alumina e sua

estabilidade térmica a tornam um suporte de destaque na catálise, por promover a alta dispersão dos metais impregnados (CARRIER et al., 2007).

Ao analisar a TABELA 11, observa-se que uma diminuição gradativa da área específica e de volume de poros, e consequente aumento no diâmetro dos poros dos catalisadores sintetizados: Ni/3Mg-Al₂O₃ > Ni/5Mg-Al₂O₃ > Ni/10Mg-Al₂O₃; assim como para Al₂O₃ calcinada: > 10Mg-Al₂O₃ > Ni/10Mg-Al₂O₃. Este resultado é um indicativo da incorporação de Ni e dos diferentes teores de Mg nos poros internos e na superfície da alumina.

A FIGURA 15 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do suporte calcinado e não calcinado, bem como dos catalisadores sintetizados por impregnação úmida e para o suporte contendo apenas o promotor Mg.

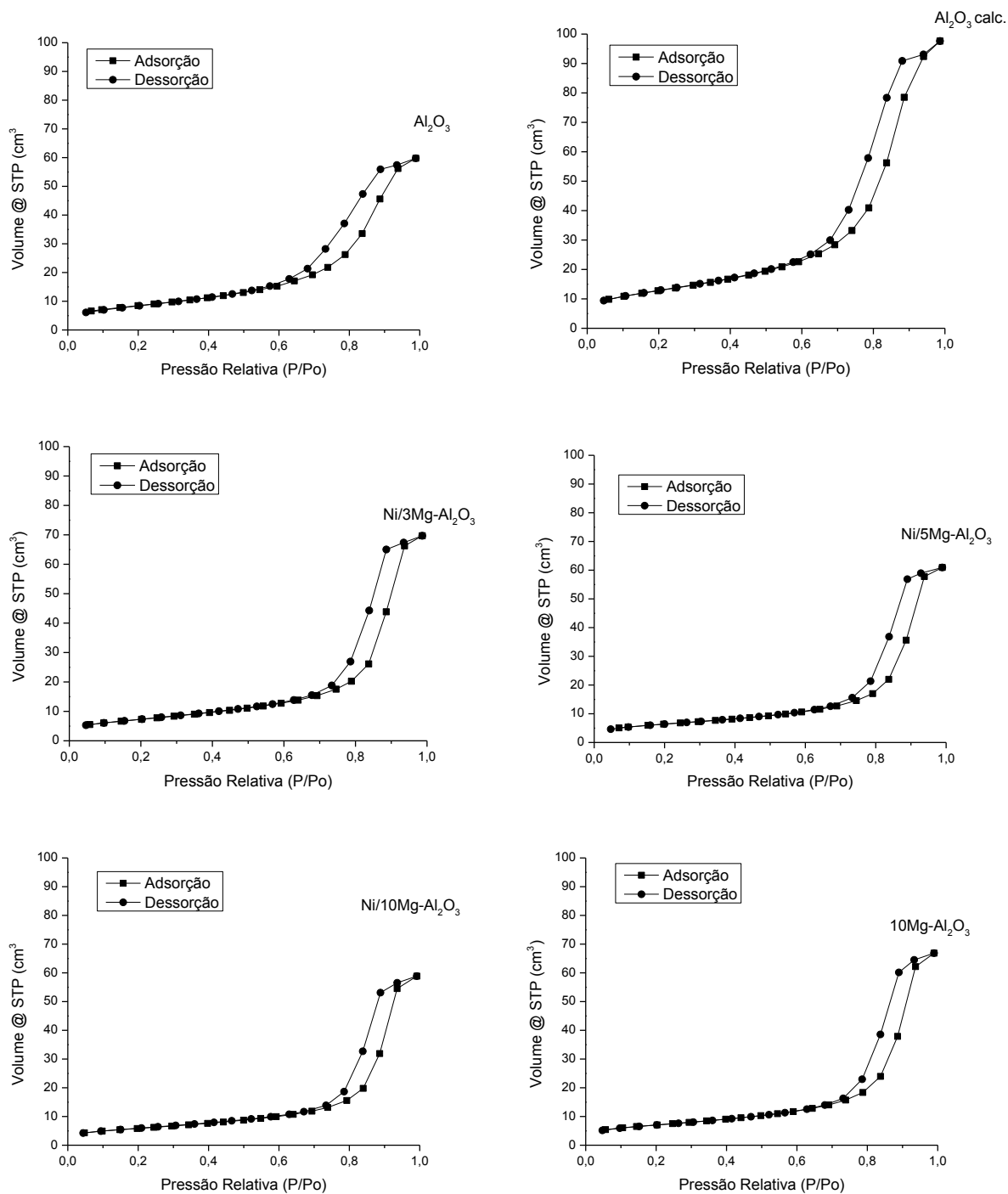


FIGURA 15 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DO SUPORTE ANTES E APÓS A CALCINAÇÃO, SUPORTE CONTENDO Mg E DOS CATALISADORES.

Segundo a classificação da IUPAC, as isotermas obtidas para os materiais podem ser classificadas como sendo do tipo IV apresentando poros com diâmetro médio entre $2 \text{ nm} < \varnothing \leq 50 \text{ nm}$. Tais isotermas apresentam curvas de dessorção e adsorção não sobrepostas uma a outra, recebendo o nome de histerese, como pode ser observado em todas as amostras da FIGURA 15.

As histereses presentes nas isotermas de adsorção/dessorção das amostras analisadas são do tipo H1, por apresentarem um ramo vertical e paralelo ao longo de uma extensa faixa de valores da ordenada, encontrada em materiais cujos poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas (CALVETE, 2007).

Como pode ser notado na FIGURA 16 as distribuições do volume de poros são monomodais, com valores de dimensões de poros concentrados em uma faixa entre 20 e 250 Å de diâmetro, com predominância de mesoporos (de 20 a 500 Å, segundo a IUPAC). Vale destacar que o volume de poros por massa de material reduziu após a impregnação do metal ativo e do promotor, comprovando a efetiva incorporação dos mesmos no suporte, que por sua vez também contribuiu para a redução da área específica.

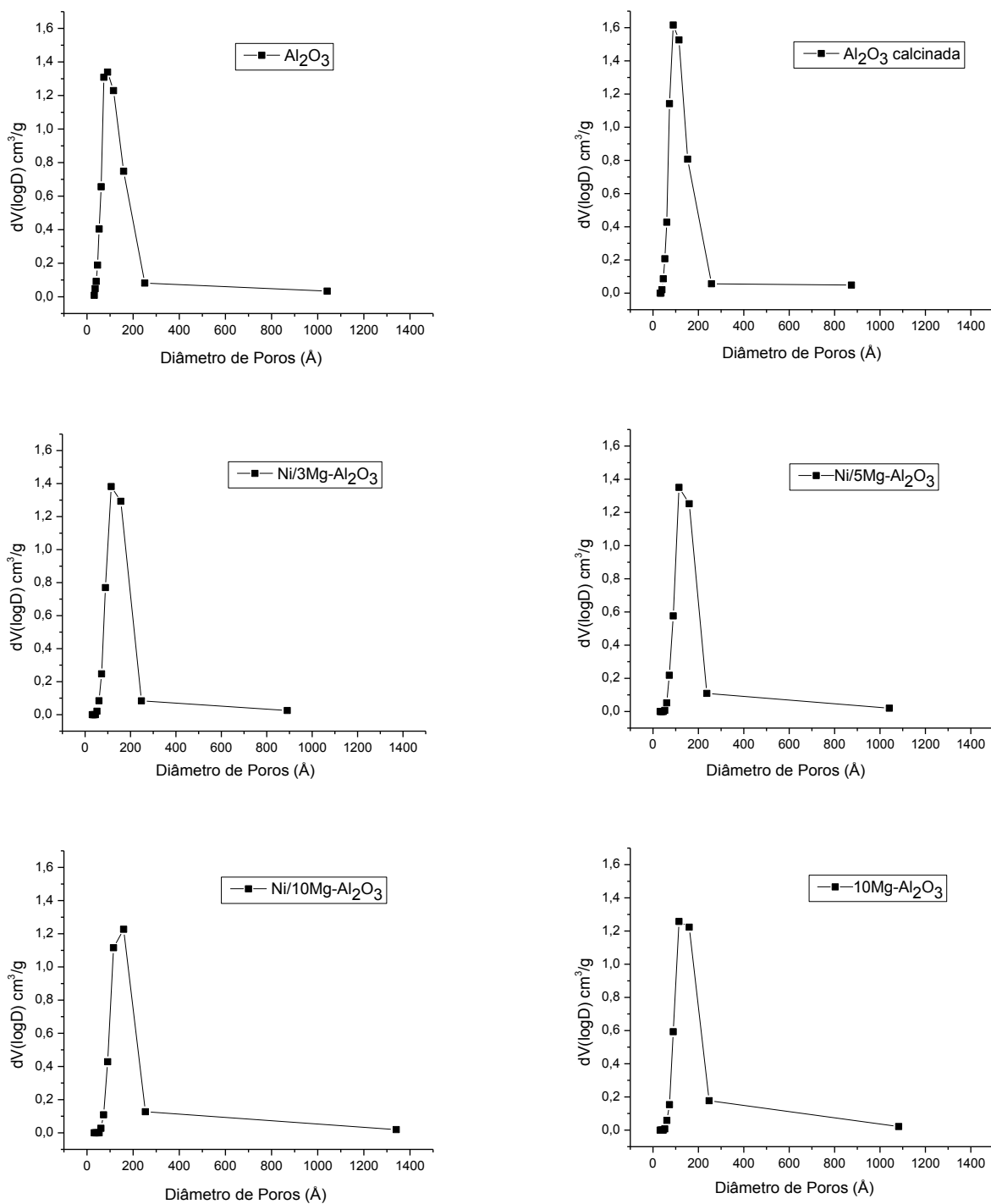


FIGURA 16 - DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS ($dV(\log D) \text{ cm}^3/\text{g}$) NO SUPORTE ANTES E PÓS CALCINAÇÃO, SUPORTE CONTENDO Mg E DOS CATALISADORES

5.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A FIGURA 17 contém os difratogramas da alumina com e sem calcinação, dos catalisadores Ni/3Mg-Al₂O₃, Ni/5Mg-Al₂O₃, Ni/10Mg-Al₂O₃ e do suporte tratado com Mg.

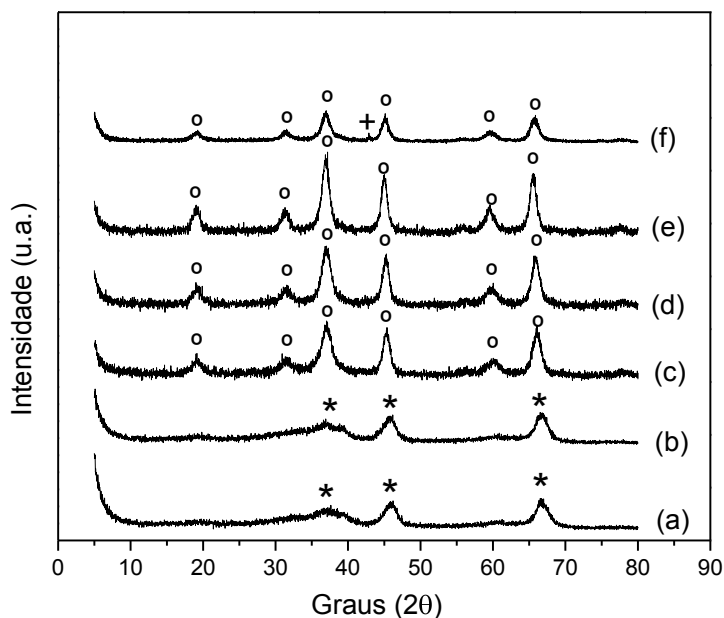


FIGURA 17 - DRX (a) Al₂O₃ NÃO CALCINADA, (b) Al₂O₃ CALCINADA, (c) Ni/3Mg-Al₂O₃, (d) Ni/5Mg-Al₂O₃, (e) Ni/10Mg-Al₂O₃ e (f) 10Mg-Al₂O₃. Em que: *Al₂O₃ ° MgAl₂O₄ e/ou NiAl₂O₄ + MgO

Como observado, o difratograma do suporte Al₂O₃ com e sem calcinação apresenta picos de difração em 38°, 46° e 67° característico da γ -alumina (ALIPOUR et al., 2014).

Os picos de difração da alumina seguem para os catalisadores, porém com uma maior intensidade. Fator que se deve à maior cristalinidade, e também, à formação do NiAl₂O₄ e/ou MgAl₂O₄ (XU et al., 2001). Em todos os catalisadores percebe-se o

surgimento de picos de difração a 19° , a 31° e 60° também correspondentes a fase NiAl_2O_4 e/ou MgAl_2O_4 .

Quando se compara o difratograma de $10\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$ com o de $\text{Ni}/10\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$ nota-se que o aumento observado na intensidade dos picos de $\text{Ni}/10\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$, pelo incremento da cristalinidade da amostra, e atribuído exclusivamente à formação de NiAl_2O_4 .

A formação da fase de espinélio está de acordo com o trabalho desenvolvido por Richardson e Twigg (1998), que estudaram os sólidos NiAl_2O_4 e MgAl_2O_4 . Conforme os autores, embora possa haver a formação de ambos os espinélios, há uma formação preferencial de MgAl_2O_4 na temperatura que os catalisadores foram calcinados (800°C). Além disso, segundo (PENKOVA et al., 2011) para catalisadores dopados com teores de Mg inferiores a 28%, a coexistência dos espinélios MgAl_2O_4 e NiAl_2O_4 é possível, em contrapartida em quantidade de Mg superiores a este valor, apenas MgAl_2O_4 é formado, mantendo o excesso de Mg e Ni na forma de MgO e NiO. O que justifica o não surgimento das fases MgO e NiO no difratograma dos catalisadores. A ausência de picos para o óxido de níquel pode ser devida aos cristalitos formados possuírem tamanhos inferiores a 2 nm, indicando elevada dispersão metálica no suporte.

Entretanto, no difratograma do suporte dopado com 10% em massa de Mg ($10\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$) há o surgimento de um discreto pico em 44° , sendo este o pico principal do óxido de magnésio. Este resultado corrobora com Penkova et al., (2011), no qual conclui que apenas em elevados percentuais de Mg dopados ao suporte têm-se a ocorrência de magnésio na forma de óxido.

5.4 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

Em relação à análise de TPR, os resultados estão apresentados graficamente na FIGURA 18 e na TABELA 12 encontram-se as temperaturas de redução com suas respectivas frações reduzidas.

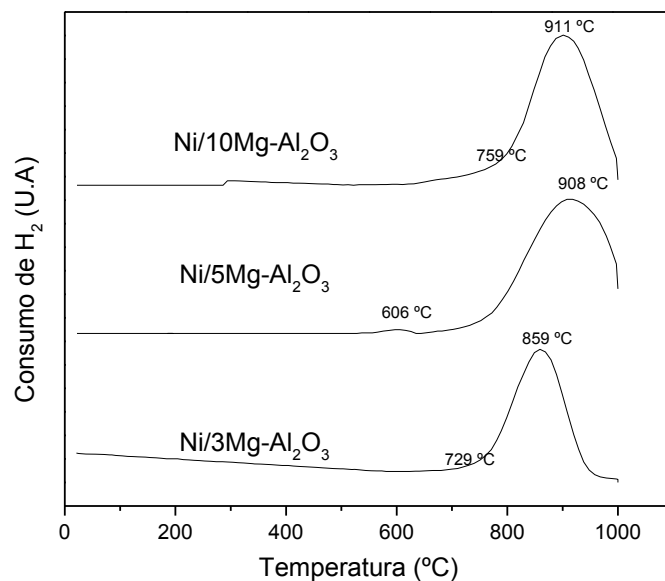


FIGURA 18 - PERFIS DE REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DOS CATALISADORES

Foram detectados dois picos de consumo de H₂ nos catalisadores apresentando diferentes teores de Mg, embora na representação gráfica não tenha sido possível visualizar nitidamente os picos de redução a temperaturas menores, fator devido a uma baixa fração reduzida em tais temperaturas.

TABELA 12- TEMPERATURAS DE REDUÇÃO E SUAS RESPECTIVAS FRAÇÕES

CATALISADOR	TEMPERATURA/ FRAÇÃO REDUZIDA	TEMPERATURA/ FRAÇÃO REDUZIDA
Ni/3Mg-Al ₂ O ₃	729 °C / 3,24%	859 °C / 96,12%
Ni/5Mg-Al ₂ O ₃	606 °C / 2,32%	908 °C / 95,38%
Ni/10Mg-Al ₂ O ₃	759 °C / 3,62%	911 °C / 93,02%

Nos catalisadores, o primeiro pico de redução é atribuído à redução das espécies NiO sobre a superfície do aluminato de níquel, e o segundo relacionado à redução de níquel incorporado na fase principal NiAl_2O_4 , conforme foi observado na DRX. É possível notar uma leve tendência no aumento da temperatura de redução do principal pico do metal nos catalisadores, conforme o teor de Mg é elevado. Este acréscimo na temperatura de redução significa que a interação das espécies reduzidas de níquel com o suporte é maior no catalisador Ni/10Mg- Al_2O_3 , em comparativo com os demais catalisadores (PENKOVA et al, 2011). Sendo assim, para ambos os catalisadores, o pico observado em temperaturas mais elevadas pode caracterizar a redução de níquel com um alto grau de interação com o suporte, sendo que o aumento de sua área está relacionado ao maior número espécies de níquel redutíveis (CHEN; LIN, 2011).

O níquel reduzido em temperaturas menores é um níquel bem disperso e com fraca interação com o suporte, denominado níquel superficial. Neste caso, o pequeno sinal de NiO observado nos perfis de redução dos catalisadores pode indicar que uma pequena parte do níquel disponível neste catalisador esteja localizado na superfície, sendo facilmente oxidado e com fraca interação com o suporte. O níquel reduzido em altas temperaturas é o níquel “bulk”, com elevada interação entre a fase ativa e o suporte (SILVA, 2014).

Segundo Penkova et al., (2011), a adição de óxido de magnésio ao suporte Al_2O_3 resulta na formação de MgAl_2O_4 , o que pode ser observado no DRX (FIGURA 17), o qual favorece a interação do metal ativo com o suporte. Portanto, a quantidade de níquel reduzido aumenta conforme os teores de Mg são elevados, justificando o aumento na intensidade do pico de redução dos catalisadores, conforme o Mg foi adicionado.

Em geral, pode-se afirmar que o níquel se encontra nos catalisadores quase que exclusivamente na forma de NiAl_2O_4 , apresentando forte interação com o suporte.

5.5 DESSORÇÃO DE AMÔNIA À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP-NH₃)

Na FIGURA 19 são apresentados os perfis de dessorção de amônia para os catalisadores sintetizados. O número total de sítios ácidos está relacionado à área total das curvas de DTP geradas pelas medidas. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorvato e maior a temperatura necessária para retirá-lo (MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

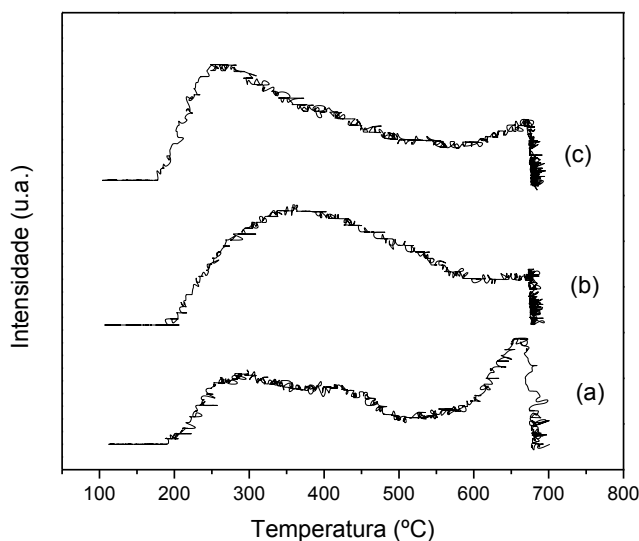


FIGURA 19- PERFIL DE DESSORÇÃO DE AMÔNIA DOS CATALISADORES (a) Ni/3Mg-Al₂O₃, (b) Ni/5Mg-Al₂O₃ e (c) Ni/10Mg-Al₂O₃

Na TABELA 13 estão apresentadas as temperaturas de dessorção e a acidez em mmol.NH₃.g⁻¹ dos catalisadores. Nota-se que o catalisador Ni/3Mg-Al₂O₃ apresentou dois picos de dessorção, sendo a temperatura máxima de dessorção do primeiro pico a 292 °C, que é atribuído a sítios ácidos fracos e a máxima temperatura do segundo pico a 661 °C, que é atribuído a sítios ácidos de maior força. A quantidade de amônia dessorvida para este catalisador foi de 0,0223 mmol NH₃.g⁻¹. O catalisador Ni/5Mg-Al₂O₃ apresentou apenas um pico de dessorção de amônia, na temperatura de 350 °C, com uma quantidade de amônia dessorvida de 0,0590 mmol NH₃.g⁻¹. Já no catalisador Ni/10Mg-Al₂O₃ foram obtidos dois picos de dessorção, o primeiro na

temperatura de 249 °C e o segundo à 656 °C, desorvendo 0,0328 mmol NH₃.g⁻¹ de amostra analisada. A ampla faixa de temperatura de desorção observada nos catalisadores contendo 3 e 10 % de Mg indica uma distribuição heterogênea de sítios ácidos (SILVA, 2014).

TABELA 13 – ACIDEZ E TEMPERATURA DE DESSORÇÃO DOS CATALISADORES

CATALISADOR	ACIDEZ (mmol NH ₃ .g ⁻¹)	TEMPERATURA (°C)
Ni/3Mg-Al ₂ O ₃	0,0223	292; 661
Ni/5Mg-Al ₂ O ₃	0,0590	350
Ni/10Mg-Al ₂ O ₃	0,0328	249; 656

Foi observada uma baixa acidez para os três catalisadores, não sendo possível notar alguma tendência com o aumento do teor de Mg, uma vez que a desorção de NH₃ quantifica apenas os sítios ácidos de Bronsted e Lewis. Portanto, a incorporação do níquel sugere a formação de sítios ácidos fracos mesmo com o aumento do teor de Mg. A adição de apenas 3% de Mg no catalisador Ni-Al₂O₃ já acarretou uma baixa acidez, em comparativo com a acidez do catalisador 10%Ni-Al₂O₃ sintetizado por Miranda et al., (2014), em que apresentou uma acidez aproximada de 0,106 mmol NH₃.g⁻¹.

5.6 QUIMISSORÇÃO DE H₂

Os resultados da análise de quimissorção de H₂ são apresentados na TABELA 14, sendo encontrados a área metálica e a dispersão do metal nos catalisadores Ni/3Mg-Al₂O₃, Ni/5Mg-Al₂O₃ e Ni/10Mg-Al₂O₃.

TABELA 14 - VALORES CALCULADOS PARA DISPERSÃO E ÁREA METÁLICA DOS CATALISADORES

CATALISADOR	ÁREA METÁLICA (m ² g ⁻¹)	DISPERSÃO (%)
Ni/3Mg-Al ₂ O ₃	1,61	1,42
Ni/5Mg-Al ₂ O ₃	2,27	3,42
Ni/10Mg-Al ₂ O ₃	3,67	5,53

Para o catalisador Ni/10Mg-Al₂O₃ observa-se uma maior área metálica e dispersão comparado aos demais catalisadores. Como ressaltado anteriormente, o grau de interação entre o níquel e o suporte é modificado pela formação da espécie MgAl₂O₄, observada no DRX (FIGURA 16) com maior intensidade neste catalisador, acarretando uma melhor dispersão do metal sobre o suporte (PENKOVA et al., 2011).

Em trabalho anterior (DIEUZEIDE, 2016), tal comportamento foi também observado, onde a dopagem do suporte Al₂O₃ com Mg melhorou a dispersão metálica, assim como a estabilidade das partículas metálicas contra a sinterização. Além disso, a formação da fase MgAl₂O₄ induz um aumento na dispersão do níquel metálico. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos por IRIONDO et al, 2010, que mostram que cargas de Mg formam uma fase MgAl₂O₃ com melhor dispersão, dificultando a difusão de níquel e promovendo assim maior estabilidade.

Vale ressaltar que o aumento da área metálica dos catalisadores observada na quimissorção de H₂ deslocou os picos de redução para maiores temperaturas (FIGURA 18), o que indica a formação de níquel “bulk”, com maior interação com o suporte. As modificações da fase ativa notadas nas caracterizações dos catalisadores foram devido aos diferentes teores de Mg, o que implica diretamente na estrutura morfológica do níquel, e não apenas nas propriedades ácido-básicas do suporte

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias obtidas na MEV podem ser observadas

na FIGURA 20.

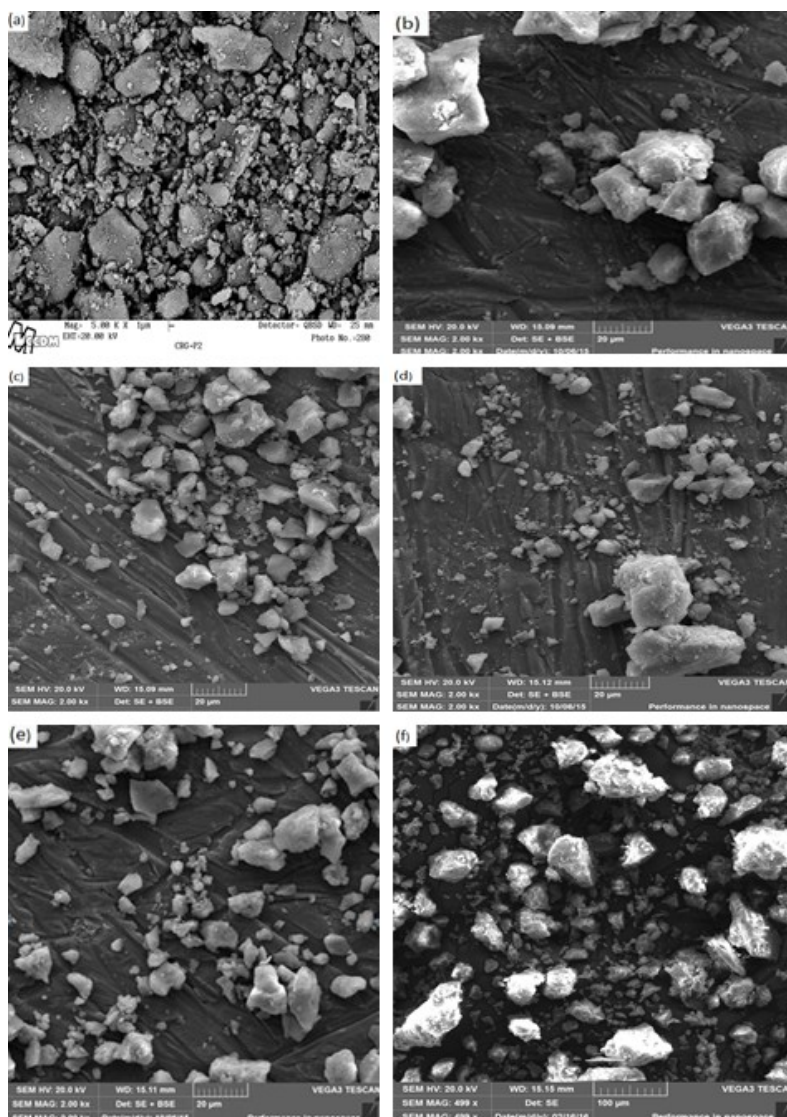


FIGURA 20- MICROSCOPIAS OBTIDAS POR MEV, (a) Al₂O₃ NÃO CALCINADA, (b) Al₂O₃ CALCINADA, (c) Ni/3Mg-Al₂O₃, (d) Ni/5Mg-Al₂O₃, (e) Ni/10Mg-Al₂O₃ e (f) 10Mg-Al₂O

As imagens de microscopias eletrônicas de varredura contidas na FIGURA 20 foram obtidas com um aumento de 2000 vezes e revelaram um pó composto por distintos aglomerados de formato irregular de distintos tamanhos. Observam-se aglomerados de partículas grandes que aparentemente não possuem segregação dos metais. Não foi possível observar diferenças significativas entre as amostras analisadas.

4.2.8 ESPECTROMETRIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A TABELA 15 apresenta os resultados da análise semiquantitativa de EDS, contendo os teores dos elementos presentes nas superfícies estudadas.

TABELA 15 - EDS DOS CATALISADORES Ni/3Mg-Al₂O₃, Ni/5Mg-Al₂O₃ e Ni/10Mg-Al₂O₃

CATALISADOR	Ni (%)	Mg (%)	O (%)	Al (%)
Ni/3Mg-Al ₂ O ₃	10,02	2,87	44,05	43,05
Ni/5Mg-Al ₂ O ₃	9,70	3,62	45,05	41,63
Ni/10Mg-Al ₂ O ₃	13,31	7,94	35,84	42,91

A análise de EDS permitiu mensurar semi-quantitativamente o teor de metal impregnado no material, como se pode observar, os resultados corroboram de certa forma com os apresentados na análise de fluorescência de raios X, indicando que a impregnação foi efetiva para todos os catalisadores em teores próximos aos esperados.

5.8 ENSAIOS REACIONAIS

5.8.1 CONVERSÃO DE CH₄ E CO₂

A influência do teor de Mg presente no catalisador Ni-Al₂O₃ quando este é aplicado, na reação de reforma a seco do metano na presença de CO₂ foi avaliada. Além disso, o efeito da temperatura e da velocidade espacial VHSV também foi estudado. A conversão de CH₄ e CO₂, a fração molar média de produtos H₂ e CO e sua razão molar, obtidos para 4 horas de reação foram os parâmetros de resposta considerados. A razão molar dos reagentes CH₄:CO₂ foi mantida em 1:1. Vale lembrar que, conforme TABELA 9 apresentada na sessão anterior, os ensaios foram conduzidos nas velocidades espaciais de 7,5; 15 e 30 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹, em temperaturas reacionais de 650, 700 e 750 °C e os teores de Mg de 3, 5 e 10% em massa.

As FIGURAS 21 e 22 apresentam os resultados de conversão de CH₄ e CO₂ para todos os ensaios reacionais. Em ambos os gráficos é possível observar claramente o efeito da temperatura sob as conversões, em que maiores temperaturas reacionais acarretaram maiores conversões de CH₄ e CO₂.

Na linha tracejada em ambos os gráficos estão agrupadas as reações conduzidas na temperatura de 650 °C, em que fica evidenciado o efeito positivo da temperatura sobre as conversões, em que as reações conduzidas a essa temperatura obtiveram conversões menores que àquelas a 700 e 750 °C.

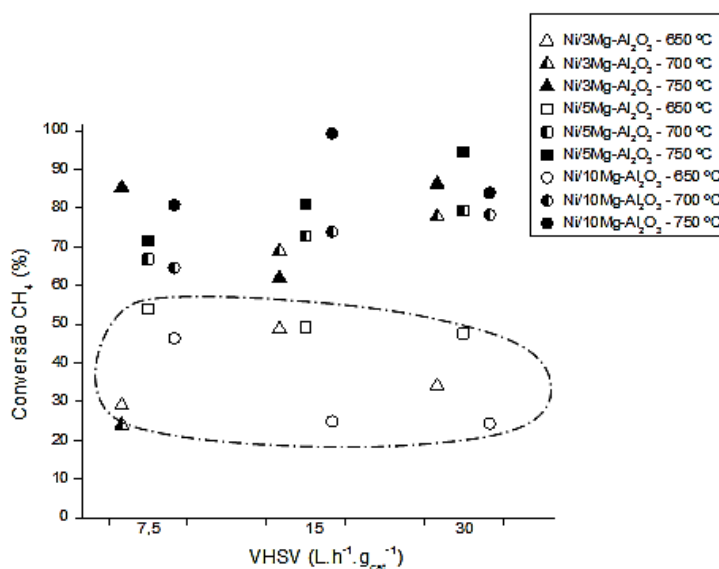


FIGURA 21 – CONVERSÃO DE CH₄ PARA REAÇÕES VARIANDO VHSV, TEMPERATURA E TEOR DE Mg

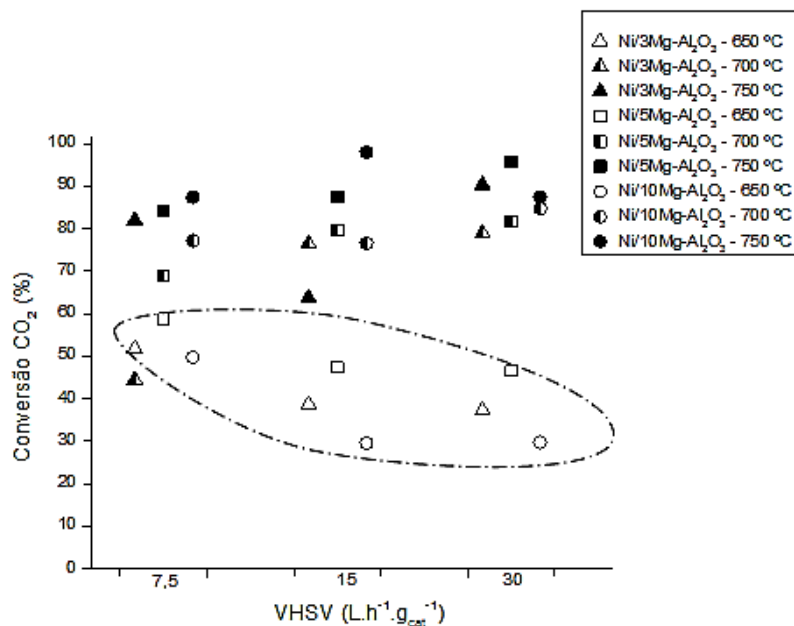


FIGURA 22 – CONVERSÃO DE CO₂ PARA REAÇÕES VARIANDO VHSV, TEMPERATURA E TEOR DE Mg

Estes resultados apontam que a velocidade espacial não interferiu consideravelmente na conversão de CH₄ e CO₂. De fato, a Tabela de efeitos (ANEXO 1) e o gráfico de Pareto (FIGURA 23) evidenciam que somente a temperatura (T) influencia significativamente a conversão de CH₄ (FIGURA 23- a) e de CO₂ (FIGURA 23 -b), ao nível e significância de 95%

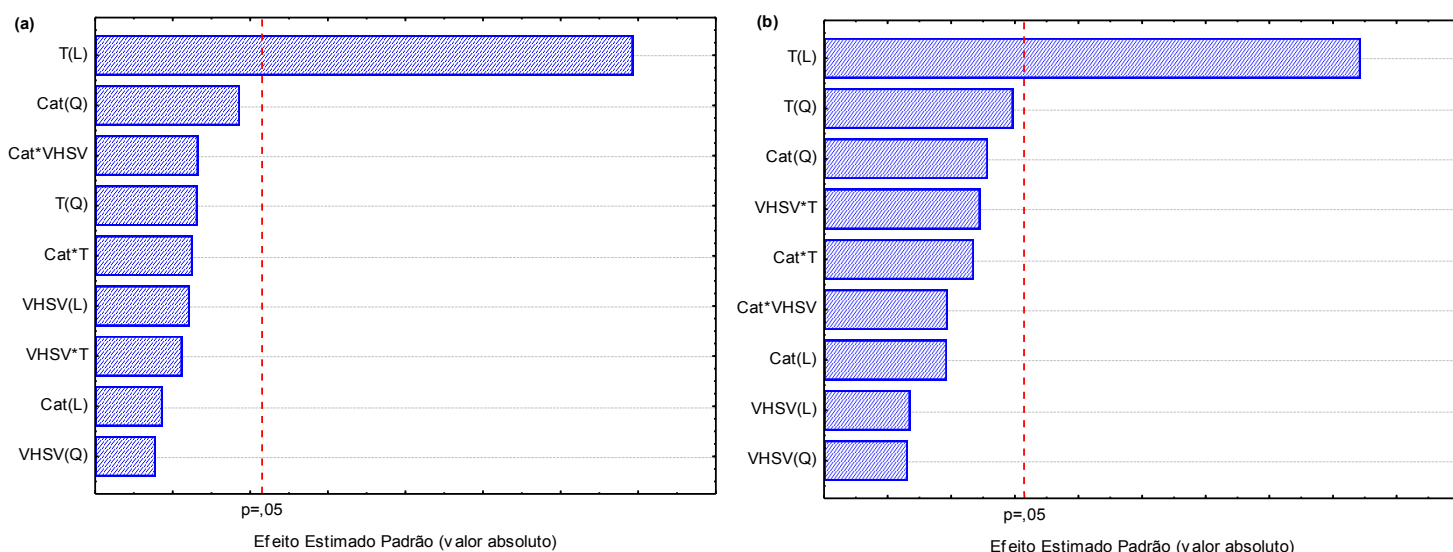


FIGURA 23 - GRÁFICO DE PARETO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 3³ PARA AS RESPOSTAS CONVERSÃO DE CH₄ (a) E DE CO₂ (b)

Observa-se que, ao nível de significância de 95%, podem ser considerados menos relevantes para a conversão de CH₄ e de CO₂ os efeitos das variáveis % de Mg no catalisador (Cat) e VHSV, bem como das interações entre as variáveis lineares (T*Cat, T*VHSV) e Cat*VHSV), ao mesmo tempo que a variável temperatura (termo linear) é altamente significativa para estas respostas

Com relação à análise estatística no presente trabalho, destaca-se que a variabilidade dos resultados experimentais, como pode ser notado na distribuição dos pontos nos gráficos das Figuras 21 a 24, pode ser responsável pelos baixos coeficientes de correlação obtidos: R² de 0,88 e 0,80 para conversão de razão de CO₂ e CH₄, respectivamente; 0,67 e 0,64 para produção de H₂ e CO, respectivamente, e 0,57 para razão molar H₂/CO. A aplicação de teste F para cada uma das respostas apresentou $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ para as respostas Conversão de CH₄ e de CO₂, o que não ocorreu para as demais respostas. Assim, embora seja possível propor uma equação de modelo para as respostas conversão de CH₄ e de CO₂, não se deseja com a presente análise estatística propor modelos preditivos do processo, mas sim observar as tendências de respostas (conversão de CH₄ e de CO₂, produção de H₂ e CO e razão molar H₂/CO) em função das variáveis. A determinação de equações de modelos poderia ser obtida em um novo planejamento experimental, com faixas de trabalho mais estreitas de acordo com as respostas observadas neste trabalho.

Neste sentido, os gráficos de superfície de resposta que serão apresentados em todas as discussões seguintes corroboram com os resultados apresentados no trabalho, mostrando qual é a tendência do processo em função dos parâmetros estudados.

Na FIGURA 24 estão apresentadas as superfícies de resposta de T x Cat (a) e T x VHSV (c), bem como seus respectivos gráficos de contorno (b, d) para CH₄ e na FIGURA 25 as superfícies de resposta de T x Cat (a) e T x VHSV (c), e os gráficos de contorno (b, d) para CO₂, nas quais é possível concluir que em ampla faixa de Cat e de VHSV obtém-se regiões de máxima conversão de CH₄ e CO₂. Em ambas as superfícies de resposta, tanto para conversão de CO₂ como para CH₄ é mostrado que os melhores resultados podem ser obtidos com os teores no catalisador Ni/Al₂O₃ entre 5 e 10%, assim como para velocidades espaciais entre 15 e 30 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹.

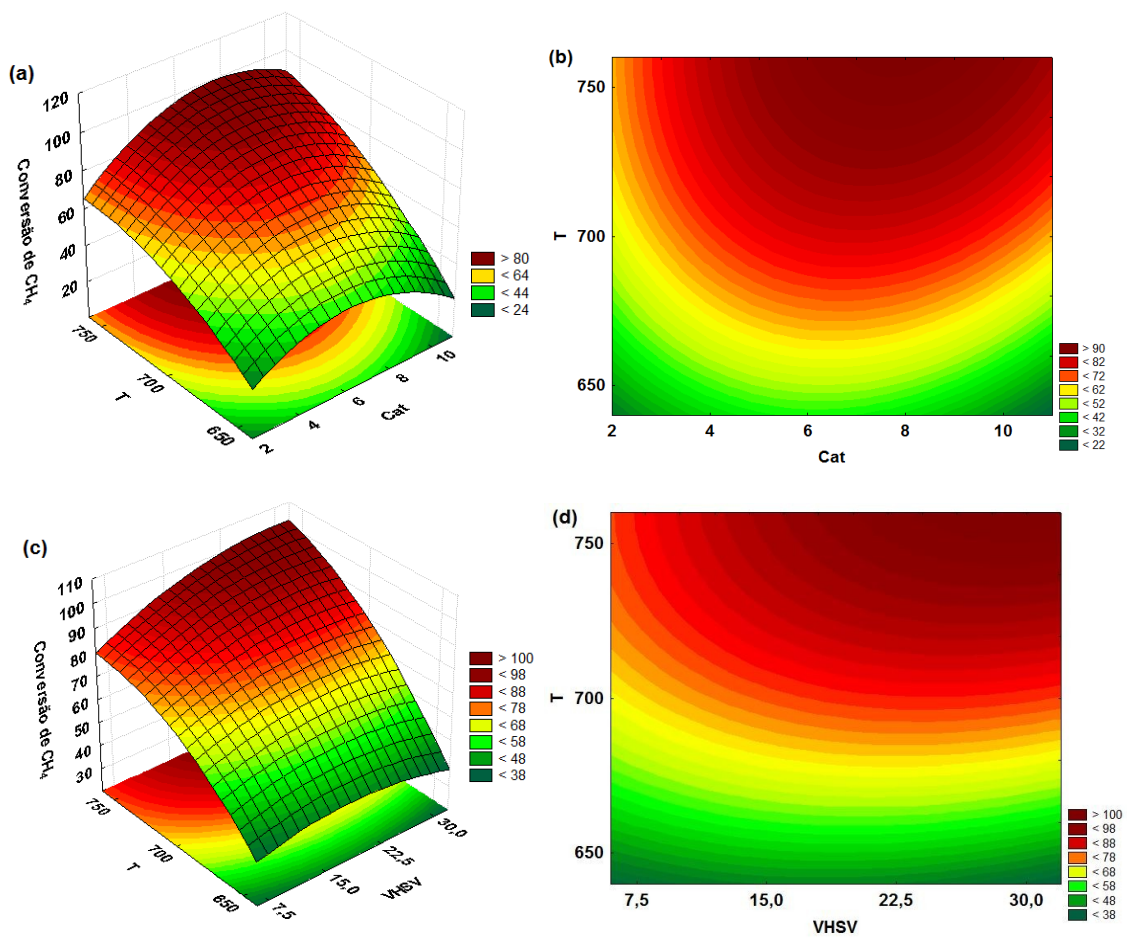


FIGURA 24 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (a, c) E GRÁFICOS DE CONTORNO (b, d) PARA CONVERSÃO DE CH_4

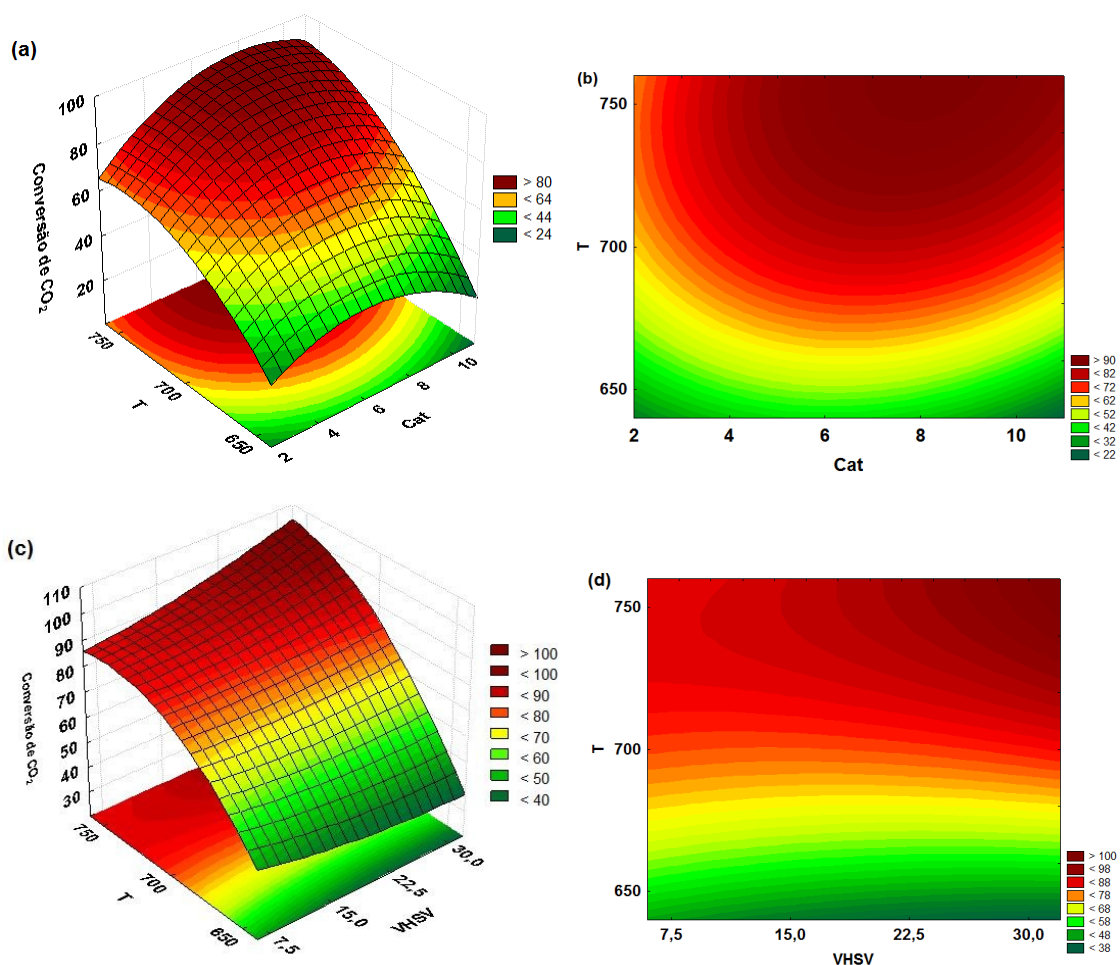


FIGURA 25 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (a, c) E GRÁFICOS DE CONTORNO (b, d) PARA CONVERSÃO DE CO₂

Os resultados de conversão apresentados corroboram com os trabalhos reportados por Rahemi et al. (2014), Sharifi et al. (2014), Ayodele et al. (2015) e Hou et al. (2006) em que o aumento da temperatura reacional levou à maiores conversões de metano e dióxido de carbono na reação de reforma a seco. Segundo Al-Fatesh, (2015) o limite mínimo termodinâmico para a reação de reforma a seco é 600 °C, porém assumindo uma razão estequiométrica de CH₄:CO₂ temperaturas mais elevadas são necessárias para alcançar conversões consideráveis.

É nítido, tanto para a conversão de CH₄ como para CO₂, o efeito positivo da temperatura, nas quais maiores temperaturas propiciaram elevadas conversões de reagentes, atingindo um máximo de 99,29% e 97,95% para CH₄ e CO₂, respectivamente.

5.8.2 FRAÇÃO MOLAR DE H₂ E CO

As frações molares de H₂ e CO estão apresentadas nas FIGURAS 26 e 27, nas qual conclui-se que o aumento da velocidade espacial influenciou negativamente para os três catalisadores e temperaturas testadas. Pode-se tomar como exemplo disso a reação com o catalisador Ni/3Mg-Al₂O₃, na qual a variação do VHSV (de 7,5 para 30 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹), reduziu as frações molares dos produtos gasosos (18,92% e 31,92% de H₂ e CO em um VHSV = 7 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ para 7,44% e 12,44% de H₂ e CO em um VHSV = 30 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹).

Outro ponto relevando e possível de ser observado é o efeito positivo da temperatura sobre as respostas H₂ e CO, em que maiores temperaturas obtiveram melhores frações dos produtos gasosos, assim como o efeito positivo do catalisador, porém este foi observado somente para a produção de CO.

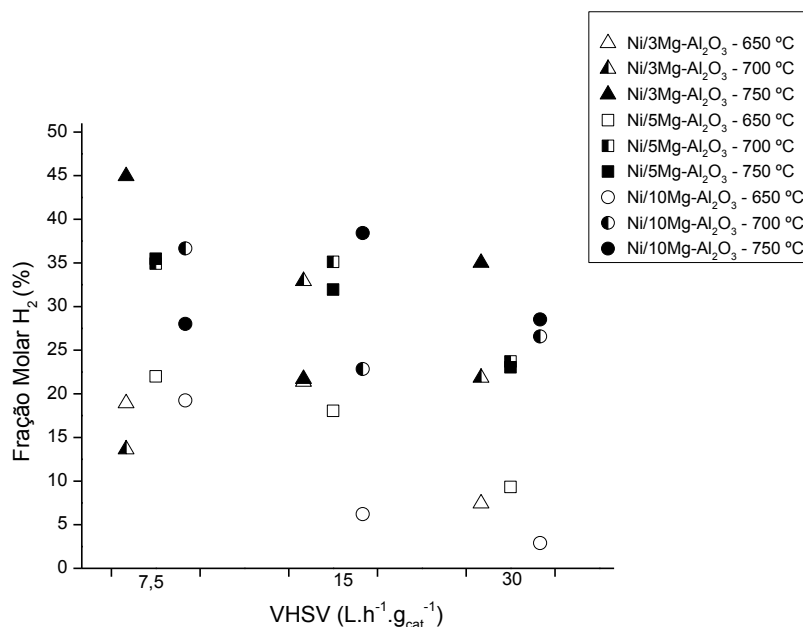


FIGURA 26 – FRAÇÃO MOLAR DE H₂ PARA REAÇÕES VARIANDO VHSV, TEMPERATURA E TEOR DE Mg

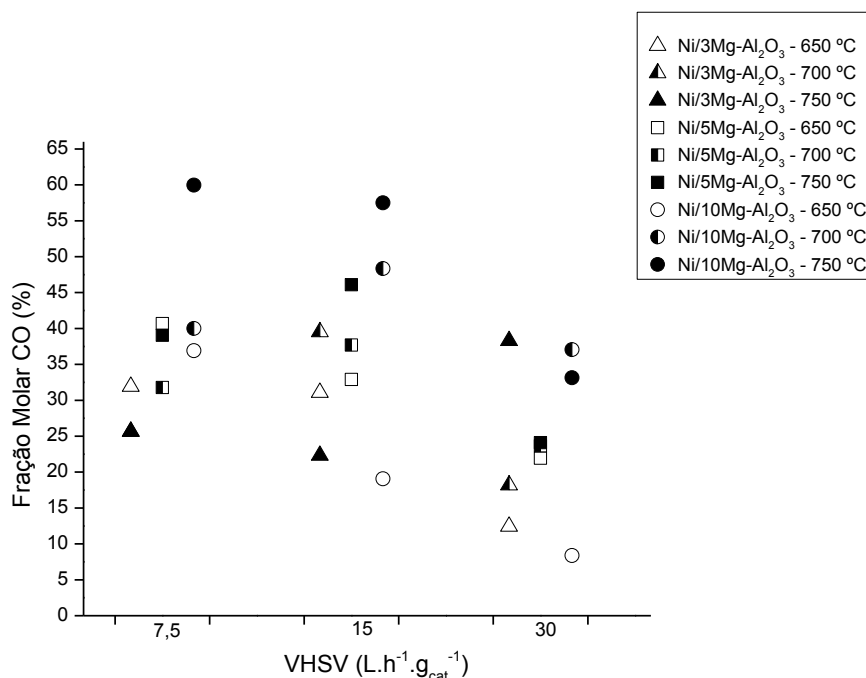


FIGURA 27 – FRAÇÃO MOLAR DE CO PARA REAÇÕES VARIANDO VHSV, TEMPERATURA E TEOR DE Mg

Na FIGURA 27, que apresenta as frações molares de CO, é visível que o teor de Mg interferiu positivamente. Os catalisadores com menores concentrações de Mg apresentaram teores inferiores de CO, em contrapartida, na produção de H₂ os resultados estão bem distribuídos, corroborando com as superfícies de resposta apresentadas.

Nota-se que, para as três velocidades espaciais testadas, as conversões de CH₄ e CO₂ foram elevadas para a maioria dos testes catalíticos, porém na seletividade para produção de H₂ e CO, o aumento da velocidade espacial não foi favorável.

Além disso, em termos de produção de H₂ e CO, de um modo geral, a produção de CO foi maior que de H₂, fator provavelmente relacionado com a reação paralela de deslocamento gás-água inversa (EQUAÇÃO 7), na qual o CO₂ reage com H₂ formado produzindo CO e H₂O.

No caso da análise estatística feita para a resposta fração molar de H₂ e de CO, os gráficos de Pareto (ANEXO 2) e a Tabela de efeitos (ANEXO 1) apontam somente a temperatura como sendo significativa para produção de H₂ (p-valor menor que 0,05) seguida do efeito de VHSV; além disso, embora com p-valor maior que 0,05, temperatura e VHSV têm importância similar na produção de CO. De fato, a

avaliação das superfícies de resposta (FIGURA 28) mostra que, para uma ampla faixa de teor de Mg no catalisador e temperaturas elevadas, ocorre uma leve melhora nas frações conforme o VHSV diminui, ou seja, efeito negativo da variável VHSV, tanto para fração molar de H_2 como para CO.

Na FIGURA 28 estão mostradas as superfícies de resposta de T x VHSV (a) e VHSV x Cat (c), bem como seus respectivos gráficos de contorno (b, d) para fração molar de H_2 e na FIGURA 29 as superfícies de resposta de T x Cat (a) e T x VHSV (c), e os gráficos de contorno (b, d) para fração molar de CO. Estes gráficos evidenciam tanto efeito positivo da temperatura como efeito negativo do VHSV para as respostas em questão.

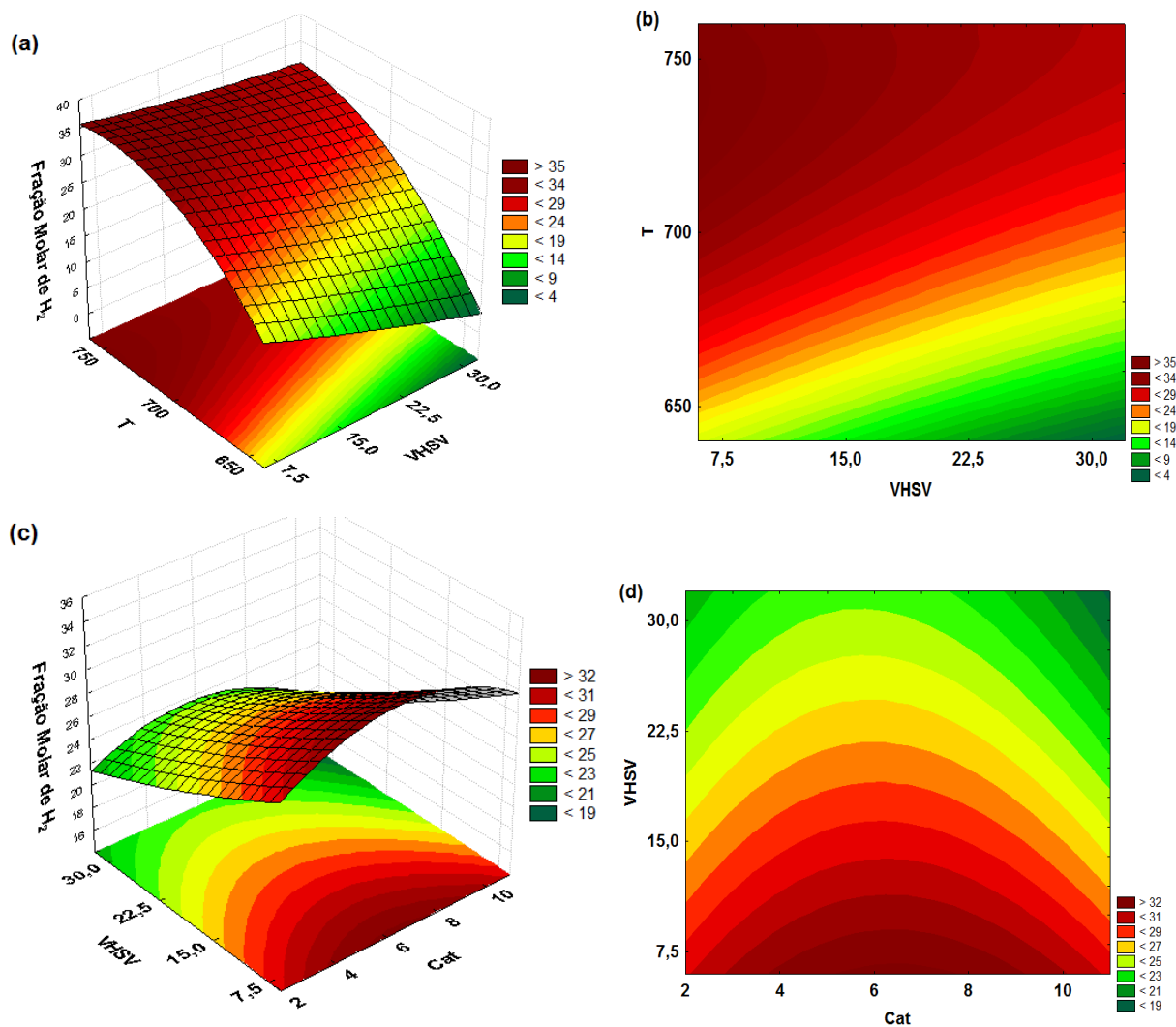


FIGURA 28 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (a, c) E GRÁFICOS DE CONTORNO (b, d) PARA FRAÇÃO MOLAR DE H_2

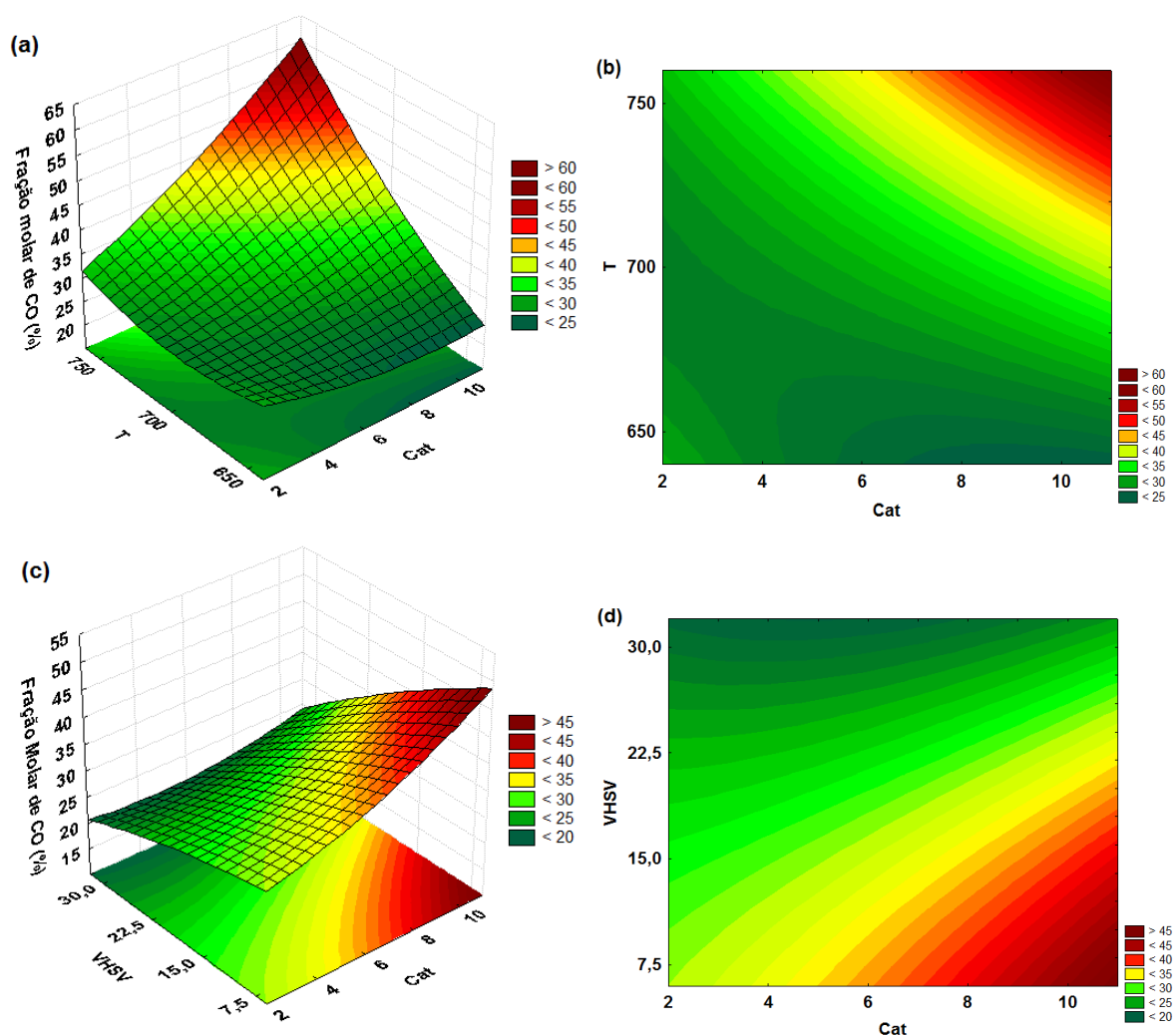


FIGURA 29 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (a, c) E GRÁFICOS DE CONTORNO (b, d) PARA FRAÇÃO MOLAR DE CO

Interessante notar, que embora estes mesmos efeitos se repitam para a resposta produção de CO, ou seja, maior produção para maiores temperaturas e menores VHSV, a variável catalisador apresentou efeito completamente diferente. Ou seja, maior produção de CO para maiores teores de Mg no catalisador, tendo assim um efeito positivo do catalisador. Tal efeito não é exibido no gráfico de Pareto (ANEXO 2), mas é nítido nas superfícies de resposta.

5.8.3 RAZÃO MOLAR H₂/CO

É sabido que a razão de H₂/CO contida no gás de síntese varia de acordo com as condições das matérias primas, assim como das condições reacionais utilizadas, e que para cada aplicação é requerido uma razão específica entre hidrogênio e monóxido de carbono. (TABELA 4). Deste modo, na FIGURA 30 são apresentados os resultados de razão molar dos produtos obtidos da reação de reforma a seco de metano na presença de CO₂.

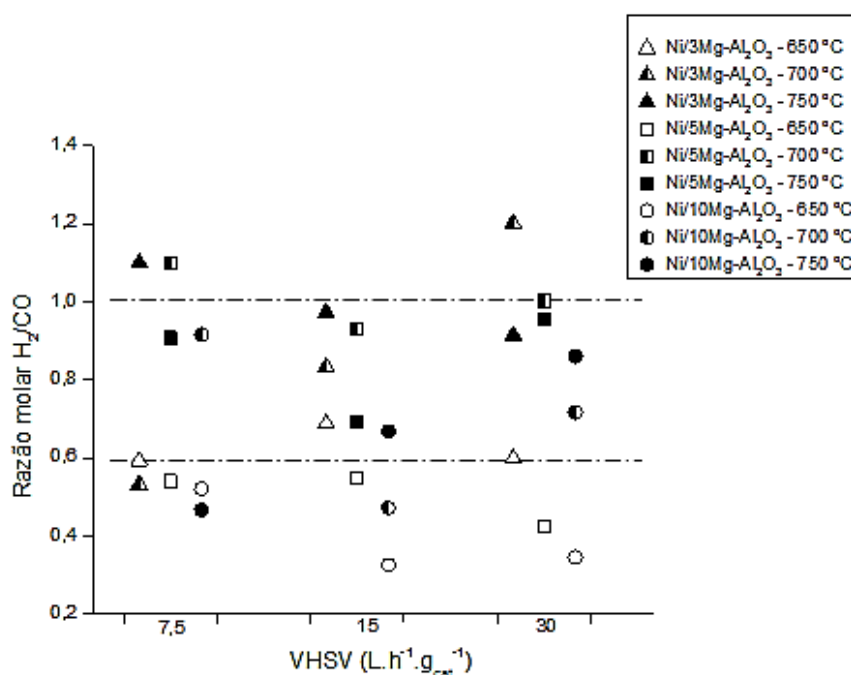


FIGURA 30 – RAZÃO MOLAR H₂/CO PARA REAÇÕES VARIANDO VHSV, TEMPERATURA E TEOR DE Mg

De um modo geral, as reações com os catalisadores contendo 5 e 10% de Mg, mas principalmente o de 5%, em temperaturas mais elevadas tenderam a uma razão estequiométrica de H₂/CO (1:1), tal comportamento pode também ser visualizado na superfície de resposta. Independente do catalisador e da velocidade espacial empregada, os ensaios em temperatura de 650 °C proporcionaram menor razão H₂/CO.

Como previamente reportado, reações paralelas ocorrem simultaneamente com a de reforma a seco, sendo a de deslocamento gás-água inversa (EQUAÇÃO 10) a mais comum dentre elas. Como consequência disto, pode-se observar que razão molar H_2/CO para a grande maioria dos ensaios catalíticos foi menor que a unidade, uma vez que o hidrogênio formado pode ter reagido com o CO_2 formando uma maior quantidade de CO e H_2O (ALIPOUR et al, 2014).

Na FIGURA 31 estão apresentadas as superfícies de resposta de VHSV x Cat (a) e T x Cat (c), bem como seus respectivos gráficos de contorno (b, d) para a razão molar H_2/CO .

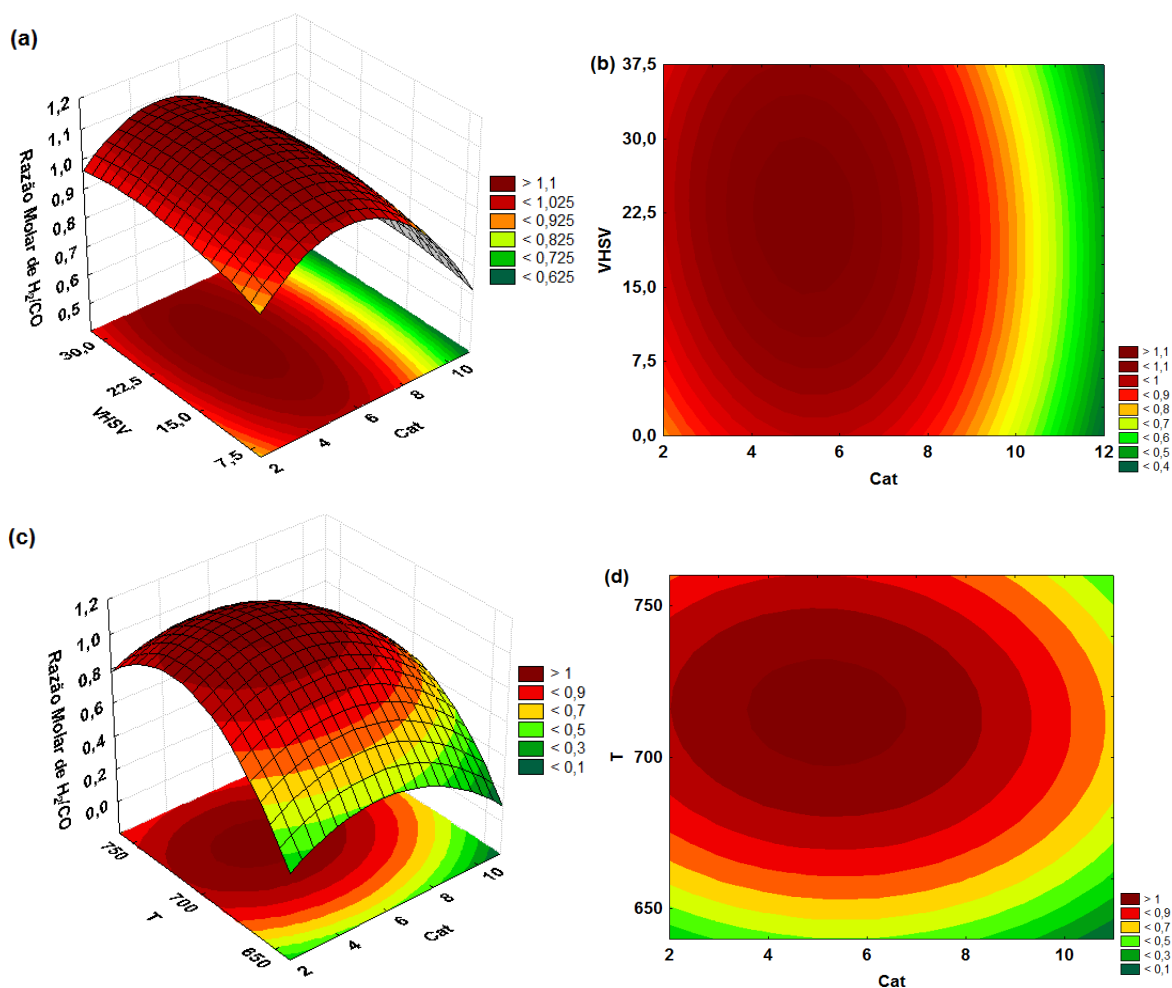


FIGURA 31 – SUPERFÍCIES DE RESPOSTA (a, c) E GRÁFICOS DE CONTORNO (b, d) PARA RAZÃO MOLAR H_2/CO

Observando as superfícies, nota-se que razões molares próximas de 1 são obtidas quando temperaturas acima de 650 °C são utilizadas, quanto ao catalisador, pode-se verificar uma tendência quando o teor de Mg é de 5%.

De acordo com Lora et al. (2006), razões molares na faixa de 0,6 e 1,0 são adequadas para a produção de gasolina via reação de Fischer-Tropsch. Além disso, concentrações baixas de CO₂ são necessárias. Deste modo, as reações contidas dentro da faixa pontilhada na FIGURA 25 se enquadrariam em tal finalidade, nota-se que nesta faixa concentram-se principalmente as reações conduzidas em maiores temperaturas (700 e 750 °C). Entretanto o teor de Mg e a velocidade espacial utilizadas não tiveram influência significativa sobre a razão molar H₂/CO.

5.8.4 ESTABILIDADE CATALÍTICA

Para avaliar a estabilidade catalítica foi realizada uma reação de reforma a seco utilizando o catalisador Ni/3Mg-Al₂O₃ com velocidade espacial de 7,5 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ à 750 °C. A escolha de tal temperatura foi em virtude das melhores conversões e razões molares obtidos nos testes catalíticos. A velocidade espacial baixa foi determinada devido às melhores conversões de CH₄ e CO₂ tenderem neste sentido. Já o teor de 3% de Mg no catalisador Ni-Al₂O₃ foi em virtude de que 10% de Mg não obteve razões próximas a unidade, deste modo foi escolhido o outro extremo para avaliar a estabilidade reacional. Os resultados de conversão e fração molar dos produtos obtidos na reação podem ser observados na FIGURA 32.

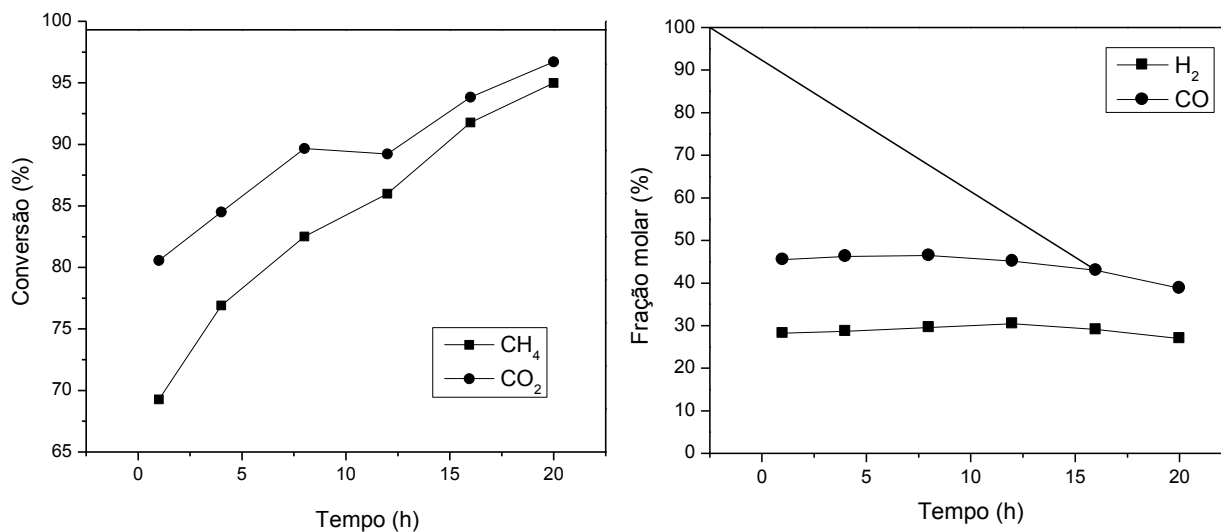


FIGURA 32 - MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE ESTABILIDADE CATALÍTICA COM Ni/3MgO-Al₂O₃, VHSV = 7,5 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ A 750 °C

É possível observar no gráfico de conversão, que as mesmas aumentaram proporcionalmente com o tempo de reação, obtendo um máximo de 95,98% e 96,71% para CH₄ e CO₂, respectivamente. No entanto, as frações molares permaneceram estáveis ao decorrer da reação, indicando que não houve perdas significativas de atividade catalítica durante o tempo de reação percorrido.

5.8.5 ANÁLISE DE COQUE

Os ensaios de termogravimetria, juntamente com as imagens obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura dos catalisadores coqueificados possibilitaram a verificação qualitativa de coque sobre a superfície dos catalisadores em estudo. Foram analisadas 4 amostras por ATG, sendo uma a decorrente da reação de estabilidade catalítica e as outras três variando os teores de Mg no catalisador Ni-Al₂O₃ com VHSV de 15 L.h⁻¹.g_{cat}⁻¹ e 750 °C.

A FIGURA 33 apresenta as curvas de perda de massa em função da temperatura obtidas pela análise termogravimétrica.

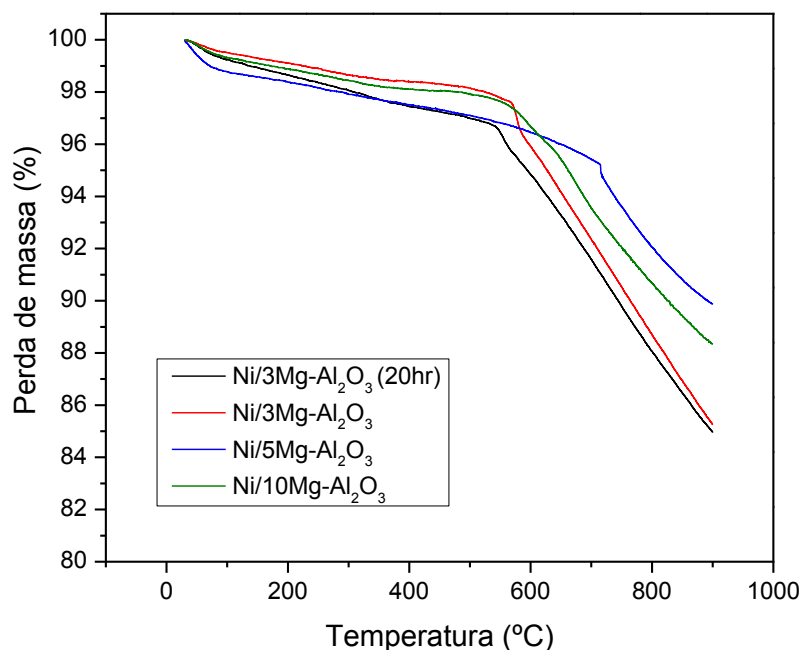


FIGURA 33 – ATG DOS CATALISADORES COQUEIFICADOS

A partir da ATG têm-se que o catalisador que obteve menor perda de massa, ou seja, menor quantidade de coque formado foi o Ni/5Mg-Al₂O₃, o qual apresentou 10,12% de perda. Para o catalisador Ni/3Mg-Al₂O₃ obteve-se 14,75% de perda de massa, enquanto que Ni/10Mg-Al₂O₃ apresentou 11,67% de perda, nas mesmas condições reacionais.

Embora não tenha sido observada uma ordem decrescente para a quantidade de coque em função do aumento do teor de magnésio, nota-se que o catalisador Ni/3Mg-Al₂O₃ apresentou aproximadamente 3% a mais de perda de massa que o Ni/10Mg-Al₂O₃. Tal resultado está de acordo com trabalhos reportados na literatura (JEONG et al, 2006; BOBADILLA et al, 2014; PENKOVA et al, 2011; ALIPOUR et al, 2014b), nos quais a adição de magnésio minimizou as reações paralelas de decomposição do CH₄ (EQUAÇÃO 13) e a reação de Boudouard (EQUAÇÃO 11), principais responsáveis pela formação de carbono.

Vale ressaltar que, além do catalisador Ni/3Mg-Al₂O₃ ter apresentado uma maior quantidade de coque frente aos demais, foi também, de um modo geral, o que obteve menores frações molares de CO, sugerindo que a reação de Boudouard

ocorreu simultaneamente à de reforma a seco, onde o CO reage formando carbono e CO₂.

Além disso, é possível verificar que as duas curvas do catalisador Ni/3Mg-Al₂O₃ estão próximas uma à outra. Os percentuais de massa para este catalisador foram de 15,04% para a reação de estabilidade (20 horas) e de 14,75% para a outra reação (4 horas). Há uma diferença relativamente baixa entre eles, indicando que, mesmo em tempo prolongado de reação, a quantidade de coque não aumentou significativamente. Tal resultado justifica as frações molares de H₂ e CO na reação de 20 horas (FIGURA 26) permanecerem estáveis ao decorrer do tempo. Portanto, apesar deste catalisador ter obtido a maior deposição de coque, esta permanece estável por um longo período reacional, acarretando boa estabilidade catalítica (HUG et al, 2016).

Na FIGURA 34 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica dos catalisadores coqueificados em um aumento de 40.000 vezes para o catalisador Ni/3Mg-Al₂O₃ e Ni/5Mg-Al₂O₃. Para o catalisador 10 Ni/10Mg-Al₂O₃ estão apresentadas imagens com um aumento de 30.000 e de 40.000, uma vez que houve certa dificuldade de visualizar a formação de filamentos de carbono para tal catalisador.

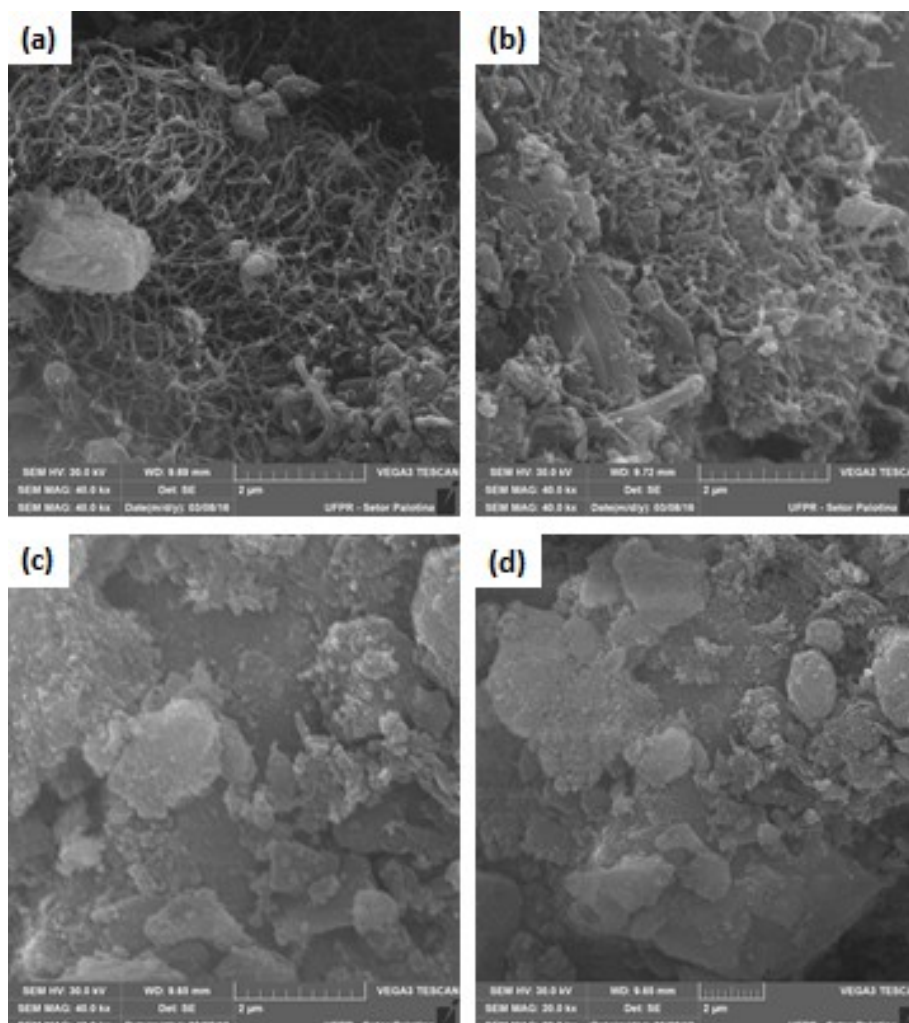


FIGURA 34 – MEV DOS CATALISADORES COQUEIFICADOS

(a) Ni/3Mg-Al₂O₃ (b) Ni/5Mg-Al₂O₃ (c, d) Ni/10Mg-Al₂O₃

Como pode ser observado, os filamentos de carbono estão mais presentes no catalisador Ni/3Mg-Al₂O₃ em relação ao Ni/5Mg-Al₂O₃. É possível visualizar na imagem do catalisador Ni/3Mg-Al₂O₃ que além do carbono filamentoso, provavelmente houve a formação de carbono encapsulado, na qual carbono está associado ao catalisador e cresce até um encapsulamento completo do sítio ativo, perdendo a atividade do mesmo (CLARIDGE et al., 1993). Como mencionado anteriormente, houve dificuldade de visualizar coque no catalisador Ni/10Mg-Al₂O₃, porém o mesmo pode ser visualizado nas micrografias. A menor quantidade de coque observada na imagem de MEV do Ni/5Mg-Al₂O₃ em relação ao Ni/3Mg-Al₂O₃ está de acordo com a ATG, concluindo que o menor teor de Mg acarretou uma maior formação de coque sobre a superfície do catalisador.

6. CONCLUSÃO

A adição de teores de 3, 5 e 10% em massa do promotor Mg no catalisador e sua utilização no processo de reforma a seco do CH_4 se mostrou eficiente, acarretando um incremento na atividade catalítica e resistência à formação de coque sobre a superfície do catalisador.

O crescente teor de Mg adicionado ao catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ atribui um incremento gradual na dispersão e área metálica, assim como na interação entre o metal ativo e o suporte, além de uma redução na formação de coque.

As propriedades ácido-básicas dos catalisadores contendo Mg foram modificadas de forma positiva em relação ao catalisador sem a dopagem do promotor, fator desejado para promotores catalíticos, uma vez que acarreta em maior resistência à formação de coque e consequente atividade catalítica.

O catalisador $\text{Ni}/3\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$, como esperado, apresentou maior quantidade de coque em relação aos demais catalisadores, assim como menores frações molares de CO, indicando que reações paralelas ocorreram simultaneamente à de reforma a seco, fator indesejável no processo. Com o catalisador $\text{Ni}/10\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$ foram obtidas altas conversões de CH_4 e CO_2 , assim como fração molar de H_2 e CO. Quanto à formação de coque, ele se mostrou melhor que o $\text{Ni}/3\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$, porém não mais que o $\text{Ni}/5\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Por fim, o catalisador $\text{Ni}/5\text{Mg}-\text{Al}_2\text{O}_3$ foi o que se destacou, tanto na menor quantidade de coque apresentado, como na elevada razão molar H_2/CO no gás de síntese, razão esta requerida para diversos processos químicos industriais.

As demais variáveis temperatura e velocidade espacial interferiram nas conversões e frações molares dos produtos. O aumento da temperatura reacional proporcionou melhores conversões de CH_4 e CO_2 , bem como maiores frações molares de H_2 e CO e razões molares de H_2 e CO mais próximas à unidade. Entretanto o efeito do aumento da velocidade espacial foi negativo para os resultados de fração molar de H_2 e de CO, porém para a conversão de CH_4 e CO_2 , tal efeito não foi significativo.

Os resultados de estabilidade com 20 horas de reação indicaram que não houve perdas significativas da atividade catalítica ao longo do tempo de reação, bem como a diferença entre a quantidade de coque sobre a superfície do catalisador para

a reação de 4 horas e para a de 20 horas, a qual foi mínima, apresentando assim, boa estabilidade no catalisador.

O gás de síntese resultante da reação de reforma a seco se mostra promissor para a produção de uma variedade de produtos, como combustíveis sintéticos, metanol, H_2 de elevada pureza, amônia, etc. Além disso, possibilita a utilização de diversas matérias-primas, incluindo o biogás parcialmente tratado, gás este simulado no presente estudo, tornando-o uma fonte de energia alternativa, agregando valor e dando a ele um destino mais nobre.

7. REFERÊNCIAS

ABDOLLAHIFAR, M.; HAGHIGHI, M.; AKBAR, A. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Syngas production via dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃–MgO nanocatalyst synthesized using ultrasound energy. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1845–1851, 2014.

ABDOLLAHIFAR, M.; HAGHIGHI, M.; AKBAR, A.; KHAJEH, S. Sono-synthesis and characterization of bimetallic Ni–Co/Al₂O₃–MgO nanocatalyst: Effects of metal content on catalytic properties and activity for hydrogen production via CO₂ reforming of CH₄. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 31, p. 173–183, 2016.

AHN, C.; BAE, J. W. Fischer–Tropsch synthesis on the Al₂O₃-modified ordered mesoporous Co₃O₄ with an enhanced catalytic activity and stability. **Catalysis Today**, 2015.

AL-FATESH, A. Suppression of carbon formation in CH₄–CO₂ reforming by addition of Sr into bimetallic Ni–Co/Al₂O₃ catalyst. **Journal of King Saud University-Engineering Sciences**, v. 27, n. 1, p. 101–107, 2015.

ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of Ni loadings on the activity and coke formation of MgO-modified Ni/Al₂O₃ nanocatalyst in dry reforming of methane. **Journal of Energy Chemistry**, v. 23, n. 5, p. 633–638, 2014a.

ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 2858–2863, 2014b.

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.

ANDERSSON, R. **Catalytic conversion of syngas to higher alcohols over MoS₂-based catalysts**. School of Chemical Science and Engineering, Department of Chemical Engineering and Technology. Sweden, 2015.

ANDERSSON, R.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S. Higher alcohols from syngas using a K/Ni/MoS₂ catalyst: Trace sulfur in the product and effect of H₂S-containing feed. **Fuel**, v. 115, p. 544–550, 2014.

APPARI, S. **Experimental and Theoretical Investigation of Catalyst Poisoning and Regeneration During Biogas Steam Reforming on Nickel**, 119 p. Indian Institute of Technology, 2014.

ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**, v. 5, p. 145–269, 2015.

ASHRAFI, M.; PFEIFER, C.; PRO, T.; HOFBAUER, H. Experimental Study of Model Biogas Catalytic Steam Reforming: 2. Impact of Sulfur on the Deactivation and Regeneration of Ni-Based Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 13, p. 4190–4195, 2008.

AYODELE, B. V.; KHAN, M. R.; CHENG, C. K. Catalytic performance of ceria-supported cobalt catalyst for CO-rich hydrogen production from dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 1, p. 198–207, 2015.

BARELLI, L. Ñ.; BIDINI, G.; GALLORINI, F.; SERVILI, S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology□: A review. **Energy**, v. 33, p. 554–570, 2008.

BARROSO-QUIROGA, M.; CASTRO-LUNA, A. E. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 6052–6056, 2010.

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

BERROCAL, G. J. P. **Preparação e Caracterização de Catalisadores de Níquel suportado em Óxido de Zircônio e Alumínio**, Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

BYCHKOV, V. Y., TYULENIN, Y. P., FIRSOVA, A. A., SHAFRANOVSKY, E. A., GORENBERG, A. Y., KORCHAK, V. N. Carbonization of nickel catalysts and its effect on methane dry reforming, **Applied Catalysis A: General**, v. 453, p. 71–79, 2013.

BLEY JR., C. **Biogás A Energia Invisível**. 2^o ed. Disponível em: <www.cibiogas.org/biogasenergiainvisivel>, 2014.

BOBADILLA, L. F.; PENKOVA, A.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Influence of the acid e base properties over NiSn/MgO e Al₂O₃ catalysts in the hydrogen production from glycerol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5704–5712, 2014.

BRAGA, T. P.; SANTOS, R. C. R.; SALES, B. M. C.; et al. CO₂ mitigation by carbon nanotube formation during dry reforming of methane analyzed by factorial design combined with response surface methodology. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 4, p. 514–523, 2014.

BUDZIANOWSKI, W. M. A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 1148–1171, 2016.

BUKUR, D. B.; TODIC, B.; ELBASHIR, N. Role of water-gas-shift reaction in Fischer–Tropsch synthesis on iron catalysts: A review. **Catalysis Today**, 2015.

CALVETE, T. **Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos para a epoxidação de Olefinas**, 96 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CARRIER, X.; MARCEAU, E.; LAMBERT, J. F.; CHE M. Transformations of γ -alumina in aqueous suspensions: 1. Alumina chemical weathering studied as a function of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, p. 429–437, 2007.

CHACARTEGUI, R.; SÁNCHEZ, D.; ESCALONA, J. M. M. DE; MUÑOZ, A.; SÁNCHEZ, T. Gas and steam combined cycles for low calorific syngas fuels utilisation. **Applied Energy**, v. 101, p. 81–92, 2013.

CHEN, W. CO₂ conversion for syngas production in methane catalytic partial oxidation. **Biochemical Pharmacology**, v. 5, p. 1–9, 2014.

CHEN, L-C.; LIN, S. D. The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 106 (3-4), p. 639–649, 2011.

CHOHF, F. M., VALENÇA, G. P. Novos produtos e energia a partir de biomassa, uma matéria prima abundante e renovável para o Brasil, **Revista Agrogeoambiental**, 2009.

CHU, H.; LI, Q.; MENG, A.; ZHANG, Y. Investigation of hydrogen production from model bio-syngas with high CO₂ content by water-gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 11, p. 4092–4100, 2015.

CORDEIRO, G. L. **Estudo de síntese de catalisadores de níquel suportados em alumina-lantânia para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol**, 127 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H., TSANG, S. C., YORK, A. P. E., ASHCROFT, A. T., BATTLE, P. D. A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas, **Catalysis Letters**, v. 22, p. 299-305, 1993.

CLARK, J. H.; LUQUE, R.; MATHARU, A. S. Green Chemistry, Biofuels, and Biorefinery, **Annual Reviews Further**, v. 3, p. 183-207, 2012.

CLARIDGE, J. B.; GREEN, M. L. H.; TSANG, S. C. A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Catalysis Letters**, v. 22, p. 299–305, 1993.

DENARI, G. B., CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**, 48 p. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

DIAO, J.; WANG, H.; LI, W.; et al. Effect of C-supported Co catalyst on the ethanol decomposition to produce hydrogen and multi-walled carbon nanotubes. **Physica E**, v. 42, n. 9, p. 2280–2284, 2010.

DIAZ, E.; MOHEDANO, A. F.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J.: Analysis of the deactivation of Pd, Pt and Rh on activated carbon catalysts in the hydrodechlorination of the MCPA herbicide. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 181, p. 429–435, 2016.

DIEUZEIDE, M. L.; LABORDE, M.; AMADEO, N.; CANNILLA, C.; BONURA, G. Hydrogen production by glycerol steam reforming: How Mg doping affects the catalytic behaviour of Ni/Al₂O₃ catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 1, p. 157–166, 2015.

DIEUZEIDE, M. L., Laborde, M., Amadeo, N., Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, F. Hydrogen production by glycerol steam reforming: How Mg doping affects the catalytic behaviour of Ni/Al₂O₃ catalysts, **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 157-166, 2016.

DING, R.; YAN, Z. ADSORPTION PROPERTIES STUDIES OF THE NICKEL CATALYSTS FOR CARBON DIOXIDE. **Fuel Chemistry Division Preprints**, v. 7, n. 1, p. 103–105, 2002.

SANDUN, F.; ADHIKARI, S.; CHANDRAPAL, C.; MURALI, N. Biorefineries: Current Status, Challenges, and Future Direction. **Energy Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1727–1737, 2006.

FERREIRA, O. L. D. S. **Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO₂ e vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al**, 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física-Química) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FERREIRA-APARICIO, P.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; ANDERSON, J. A.; GUERRERO-RUIZ, A. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 202, p. 183–196, 2000.

FIDALGO, B., MENÉNDEZ, J. A. **Syngas production by CO₂ reforming of CH₄ under microwave heating – Challenges and opportunities**, Instituto Nacional del Carbón, 2013.

GAO, J.; HOU, Z.; LIU, X.; ZENG, Y.; LUO, M. Methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ to synthesis gas at the boundary between Ni and ZrO₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 9, p. 3734–3742, 2009.

GAUR, S. **Dry Reforming Of Methane On Rhodium And Nickel Substituted Pyrochlore Catalystsn**, 55 p. Thesis (Master of Engineering Chemical) The Department of Chemical Engineering, 2011.

GHELAMALLAH, M.; GRANGER, P. Supported-induced effect on the catalytic properties of Rh and Pt-Rh particles deposited on La₂O₃ and mixed Al₂O₃-La₂O₃ in the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 485, p. 172–180, 2014.

GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 1, p. 365–384, 2011.

HAO, Z., ZHUA, Q., JIANGA, Z., HOUA, B., LIA, H. Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in a fluidized bed, **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 113-121, 2009.

HASSAN, M.; PUTLA, S.; ABD, S. B.; BHARGAVA, S. K. Understanding the role of lanthanide promoters on the structure–activity of nanosized Ni/γ-Al₂O₃ catalysts in carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 492, p. 160–168, 2015.

HOU, Z.; CHEN, P.; FANG, H.; ZHENG, X.; YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble (Rh) promoted Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 555–561, 2006.

HOU, Z.; GAO, J.; GUO, J.; et al. Deactivation of Ni catalysts during methane autothermal reforming with CO₂ and O₂ in a fluidized-bed reactor. **Journal of Catalysis**, v. 250, p. 331–341, 2007.

HUA, W.; JIN, L.; HE, X.; LIU, J.; HU, H. Preparation of Ni/MgO catalyst for CO₂ reforming of methane by dielectric-barrier discharge plasma. **CATCOM**, v. 11, n. 11, p. 968–972, 2010.

HUQ, M. M.; HSIEH, C.; HO, C. Preparation of carbon nanotube-activated carbon hybrid electrodes by electrophoretic deposition for supercapacitor applications. **Diamond & Related Materials**, v. 62, p. 58–64, 2016.

HUSEBY, H. H. **Biogas upgrading: Techno-economic evaluation of different technologies based on Norwegian potential of raw materials**. 66p. Master Thesis, Norwegian University of Life Sciences, 2015.

HYUN, D.; CHAN, J.; YONG, S.; et al. Highly selective iron-based Fischer – Tropsch catalysts activated by CO₂ containing syngas. **Journal of Catalysis**, v. 317, p. 135–143, 2014.

IVANOVA, A. S. Aluminum oxide and system based on it: properties and applications, **Kinet. Catal.**, v. 53, p. 425-439, 2012.

JAIN, S.; JAIN, S.; WOLF, I. T.; LEE, J.; TONG, Y. W. A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 142–154, 2015.

JEONG, H., KIM, K. I., KIM, D., SONG, I. K. Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 43–48, 2006.

JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTINEZ, M. C.; ILLAN-GOMEZ, M. J. Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 301, p. 9–15, 2006.

IOVANE, P.; NANNA, F.; DING, Y.; BIKSON, B.; MOLINO, A. Experimental test with polymeric membrane for the biogas purification from CO₂ and H₂S. **Fuel**, v. 135, p. 352–358, 2014.

JOSÉ-ALONSO, D. S. K and Sr promoted Co alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 176, p. 187–190, 2011.

KHAJENOORI, M.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Dry reforming over CeO₂-promoted Ni/MgO nano-catalyst: Effect of Ni loading and CH₄/CO₂ molar ratio. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 717–722, 2015.

KIM, J.; JIN, D.; PARK, T.; KIM, K. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni–alumina aerogel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 197, p. 191–200, 2000.

LAAN, G. P. V. D. **Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis**, Rijksuniversiteit Groningen, 1999.

LAN, W.; CHEN, G.; ZHU, X.; WANG, X.; XU, B. Progress in techniques of biomass conversion into syngas. **Journal of the Energy Institute**, v. 88, n. 2, p. 3–8, 2014.

LAROCCA, V., MOLINO, A., PETRONE, M. T., BARISANO, D., GIORDANO, G., BRACCIO, G. Synthesis of methanol from biomass-derived syngas: modelling and sizing of a bench-scale reactor, **International Journal of Energy & Technology**, v. 2, p. 1–7, 2010.

LI, L.; HOWARD, C.; KING, D. L.; et al. Regeneration of Sulfur Deactivated Ni-Based

Biomass Syngas Cleaning Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 99354, n. 5, p. 10144–10148, 2010.

LI, G.; LIU, Y.; LIU, C. Solvothermal synthesis of gamma aluminas and their structural evolution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 167, p. 137-145, 2013.

LIN, L. I.; LU-MING, Z.; YU-HUA, Z.; JIN-LIN, L. I. Effect of Ni loadings on the catalytic properties of Ni/MgO(III) catalyst for the reforming of methane with carbon dioxide. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 43, n. 3, p. 315–322, 2015.

LINO, A. V. P. **Hidrotalcitas multimetálicas para produção de gás de síntese a partir do biogás**, 159 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

LIU, K., SONG, C., SUBRAMINI, V. **Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies**. American Institute of Chemical Engineers, 2000.

LOGLI, M. A. **Desenvolvimento de metodologia da avaliação da resistência ao coqueamento em catalisadores de reforma a vapor por análise térmica**, 244 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

LORA, E. E. S., ANDRADE, R. V., ÁNGEL, J. D. M., LEITE, M. A. H., ROCHA, M. H., SALES, C. A. V. B. D., MENDOZA, M. A. G., CORAL, D. D. S. O. **Gaseificação e Pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e combustíveis**, Biocombustíveis, 2006.

LUCCHINI, M. A.; TESTINO, A.; KAMBOLIS, A.; PROFF, C.; LUDWIG, C. Sintering and coking resistant core–shell microporous silica–nickel nanoparticles for CO methanation: Towards advanced catalysts production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 94–101, 2016.

LUNA, A. E. C. Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 343, p. 10–15, 2008.

MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 1427–1445, 2015.

MAKRI, M. M., VASILIADES, M. A., PETALLIDOU, K. C., EFSTATHIOU, A. M. Effect of support composition on the origin and reactivity of carbon formed during dry reforming of methane over 5 wt% Ni/Ce_{1-x}M_xO₂₋₁ (M = Zr⁴⁺, Pr³⁺) catalysts, **Catalysis Today**, v. 259, p. 150-164, 2015.

MENDES, A. C. L. **Aplicação das técnicas de redução a temperatura programada (RTP) e dessorção a temperatura programada de amônia (DTP – NH₃) em catalisadores de níquel**, 46 p. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

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**, 258 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MIRANDA, B.C.; CHIMENTÃO, R.J.; SANTOS, J.B.O.; GISPERT-GUIRADO, F. LLORCA, J.; MEDINA, F.; LOPEZ-BONILLO, F.; SUEIRAS, J.E. Conversion of glycerol over 10%Ni/-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 147, p. 464-480, 2014.

MOULIN, J. A., MAKKEE, M., VAN DIEPEN, R. *Chemical Process Technology*, 2nd ed. Wiley, 580 p. 2013.

MOUSAVI, S., ZAMANIYAN, A., IRANI, M., RASHIDZADEH, M. **Generalized kinetic model for iron and cobalt based Fischer–Tropsch synthesis catalysts: Review and model evaluation**, *Applied Catalysis A: General*, 2015.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32. nº 2. p. 538-542, 2009.

MEHDI, S.; HAGHIGHI, M.; RAHMANI, F. Sol-gel synthesis of Ni e Co/Al₂O₃, MgO, ZrO₂ nanocatalyst used in hydrogen production via reforming of CH₄/CO₂ greenhouse gases. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 22, p. 9–21, 2015.

OSORIO-VARGAS, P.; FLORES-GONZÁLEZ, N. A.; NAVARRO, R. M.; et al. Improved stability of Ni/Al₂O₃ catalysts by effect of promoters (La₂O₃, CeO₂) for ethanol steam-reforming reaction. **Catalysis Today**, v. 259, p. 27–38, 2015.

PARK, J. E., KOO, K. Y., JUNG, U. H., LEE, J. H., ROH, H. S., YOON, W. L. Syngas production by combined steam and CO₂ reforming of coke oven gas over highly sinterstable La-promoted Ni/MgAl₂O₄ catalyst, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 13909-13917, 2015.

PENKOVA, A.; BOBADILLA, L.; IVANOVA, S.; et al. Hydrogen production by methanol steam reforming on NiSn/MgO–Al₂O₃ catalysts: The role of MgO addition. **Applied Catalysis A, General**, v. 392, n. 1-2, p. 184–191, 2011.

PERNICONE, N., TRAINA F. Catalyst Activation by Reduction, **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 3, p. 321-351, 1979.

PINILLA, J. L.; LLOBET, S. DE; SUELVES, I.; et al. Catalytic decomposition of methane and methane/CO₂ mixtures to produce synthesis gas and nanostructured carbonaceous material. **Fuel**, v. 90, n. 6, p. 2245–2253, 2011.

POUR, A. N.; MEHDI, S.; SHAHRI, K.; et al. Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p. 201–208, 2008.

QIU, Y.; CHEN, J. Effect of CeO₂ and CaO Promoters on Ignition Performance for Partial Oxidation of Methane over Ni/MgO–Al₂O₃ Catalyst. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 16, p. 148–154, 2007.

RAHEMI, N.; HAGHIGHI, M.; AKBAR, A.; ALLAHYARI, S. Syngas production from reforming of greenhouse gases CH₄/CO₂ over Ni–Cu/Al₂O₃ nanocatalyst□: Impregnated vs. plasma-treated catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 84, p. 50–59, 2014.

RAHEMI, N.; HAGHIGHI, M.; AKBAR, A.; FALLAH, M.; ESTIFAEI, P. Synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al₂O₃–ZrO₂ nanocatalyst prepared via impregnation method and treated with non-thermal plasma for CO₂ reforming of CH₄. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 5, p. 1566–1576, 2013.

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.

RIBEIRO, C., SCHEUFELE, F. B., QUINONES, F. R. E., MÓDENES, A. N., SILVA, M. G. C., VIEIRA, M. G. A., BORBA, C. E. Characterization of Oreochromis niloticus fish scales and assessment of their potential on the adsorption of reactive blue 5G dye, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 482, p. 693-701, 2015.

RICHARDSON, J. T., TWIGG. M. V. Reduction of impregnated NiO/ -Al₂O₃ Association of Al³⁺ ions with NiO, **Applied Catalysis A: General**, v. 167, p. 57-64, 1998.

ROSSETTI, I.; PERNICONE, N.; FORNI, L. Promoters effect in Ru/C ammonia synthesis catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 208, p. 271–278, 2001.

RUIZ-TREJO, E.; BOLDRIN, P.; MEDLEY-HALLAM, J. L.; et al. Partial oxidation of methane using silver/gadolinia-doped ceria composite membranes. **Chemical Engineering Science**, v. 127, p. 269–275, 2015.

SAHLI, N.; PETIT, C.; ROGER, A. C.; et al. Ni catalysts from Ni/Al₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 113, p. 187–193, 2006.

SALKUYEH, Y. K.; II, T. A. A. Combining coal gasification, natural gas reforming and external carbonless heat for efficient production of gasoline and diesel with CO₂ capture and sequestration. **Energy Conversion and Management**, v. 74, p. 492–504, 2013.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas . Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104–114, 2000.

SCHAFFNER, R. A. **Efeito da adição de Mg na atividade dos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/MCM-41 na reforma a seco do metano**, (Trabalho de Conclusão de Curso) Universidade Federal do Paraná, 54 p., 2015.

SCHWENGBER, C. A. **Reforma a seco do Metano para Produção De Hidrogênio utilizando catalisadores Ni/Al₂O₃: Uma alternativa para o Biogás**, 88 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia), Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2015.

SENGUPTA, S.; RAY, K.; DEO, G. Effects of modifying Ni/Al₂O₃ catalyst with cobalt on the reforming of CH₄ with CO₂ and cracking of CH₄ reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 22, p. 11462–11472, 2014.

SHARI, M.; HAGHIGHI, M.; RAHMANI, F.; KARIMIPOUR, S. Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃ e ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol e gel methods. **Journal of Natural Gas Science and Engineering** , v. 21, p. 993–1004, 2014.

SHISHIDO, T.; YAMAMOTO, Y.; MORIOKA, H.; TAKAKI, K.; TAKEHIRA, K. Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, p. 249–253,

2004.

SHWAN, S.; JANSSON, J.; OLSSON, L.; SKOGLUNDH, M. Deactivation mechanisms of iron-exchanged zeolites for NH₃-SCR applications. **Catalysis Today**, v. 258, n. 2, p. 432–440, 2015.

SILVA, F. A. **Influência do suporte e método de preparação na atividade de catalisadores para reforma de etanol com vapor d'água**, 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure e Appl. Chem (IUPAC)**, v. 57, n°4, p. 603-619, 1985.

SORIA, M. A.; TOSTI, S.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M. Enhancing the low temperature water–gas shift reaction through a hybrid sorption-enhanced membrane reactor for high-purity hydrogen production. **Fuel**, v. 159, p. 854–863, 2015.

SOUSA, F. F. DE; SOUSA, H. S. A. DE; OLIVEIRA, A. C.; et al. Nanostructured Ni-containing spinel oxides for the dry reforming of methane: Effect of the presence of cobalt and nickel on the deactivation behaviour of catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3201–3212, 2011.

SPEIGHT, J. G. **The Biofuels Handbook**, RSC Publishing, 2011.

TAN, M., WANG, X., WANG, X., ZOU, X., DING, W., LU, X. Influence of calcination temperature on textural and structural properties, reducibility, and catalytic behavior of mesoporous γ -alumina-supported Ni–Mg oxides by one-pot template-free route, **Journal of Catalysis**, v. 329, p. 151-166, 2015.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, **Quim. Nova**, v. 24, p. 808-818, 2001.

THEOFANIDIS, S. A.; GALVITA, V. V.; POELMAN, H.; MARIN, G. B. Enhanced Carbon-Resistant Dry Reforming Fe-Ni Catalyst: Role of Fe. **ACS Catalysis**, v. 5, p. 3028-3039, 2015.

THERDTHIANWONG, S.; SIANGCHIN, C.; THERDTHIANWONG, A. Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition. **Fuel Processing Technology**, v. 9, p. 0–8, 2007.

TURPEINEN, E., RAUDASKOSKI, R., PONGRACZ, E., KEISKI, R. L. Thermodynamic analysis of conversion of alternative hydrocarbon-based feedstocks to hydrogen, **International Journal Of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 6635-6643, 2008.

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.

VAN DE LOOSDRECHT, J., NIEMANTSVERDIET, J.W. **Synthesis Gas to Hydrogen, Methanol and Synthetic Fuels**, Chemical Energy Storage, Berlin, 2013.

XU, Z.; LI, Y., ZHANG, J.; CHANG, L.; ZHOU, R., DUAN, Z., Bound-state Ni species — a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 210 p. 45–53, 2001.

WANG, C.; SUN, N.; ZHAO, N.; et al. Coking and deactivation of a mesoporous Ni–CaO–ZrO₂ catalyst in dry reforming of methane: A study under different feeding compositions. **Fuel**, v. 143, p. 527–535, 2015.

WANG, F.; XU, L.; ZHANG, J.; et al. Tuning the metal-support interaction in catalysts for highly efficient methane dry reforming reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 511–520, 2016.

WANG, J.; SUN, Q.; CHAN, S.; SU, H. The acceleration of methanol synthesis and C₂ oxygenates formation on copper grain boundary from syngas. **Applied Catalysis A: General**, v. 509, p. 97–104, 2016.

WANG, S.; LU, G. Q. M.; MILLAR, G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. **Energy & Fuels**, v. 0624, n. 18, p. 896–904, 1996.

WHITMORE, N. W. **Greenhouse gas catalytic reforming to syngas**, 2007.

WURZLER, G. T., RABELO, R. C. N., MATTOS, L. V., FRAGA, M. A., NORONHA, F. B. Steam reforming of ethanol for hydrogen production over MgO—supported Ni-based catalysts, **Applied Catalysis A: General**, 2015.

YANG, L.; GE, X.; WAN, C.; YU, F.; LI, Y. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1133–1152, 2014.

YAO, Y.; LIU, X.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D. Fischer-Tropsch Synthesis Using H₂/CO/CO₂ Syngas Mixtures over an Iron Catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 11002–11012, 2011.

YOHANESS, F.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, S. A. Methane enrichment of syngas (H₂/CO) in a spark-ignition direct-injection engine: Combustion, performance and emissions comparison with syngas and Compressed Natural Gas. **Energy**, v. 90, p. 2006–2015, 2015.

YU, M.; ZHU, Y.; LU, Y.; et al. The promoting role of Ag in Ni-CeO₂ catalyzed CH₄-CO₂ dry reforming reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 43–56, 2015.

ZENG, Y.; ZHU, X.; MEI, D.; ASHFORD, B.; TU, X. Plasma-catalytic dry reforming of methane over γ -Al₂O₃ supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 256, p. 80–87, 2015.

ZHANG, G.; SU, A.; DU, Y.; QU, J.; XU, Y. Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO₂ reforming of CH₄. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 433, p. 149–155, 2014.

ZHANG, X.; LEE, C. S.; MINGOS, D. M. P.; HAYWARD, D. O. Carbon dioxide reforming of methane with Pt catalysts using microwave dielectric heating. **Catalysis Letters**, v. 88, n. June, p. 129–139, 2003.

8. ANEXOS

ANEXO 1 - ESTIMATIVA DOS EFEITOS PARA CONVERSÃO DE CH₄ E CO₂, FRAÇÃO MOLAR DE H₂ E CO E RAZÃO MOLAR H₂/CO, PARA O PLANEJAMENTO 3³, DA REFORMA A SECO DO CH₄.

Resposta	Variável	Efeito	Erro padrão do efeito	p-valor	Coefficiente
Conversão de CH ₄	Média/intercepto	64,50267	1,303077	0,000408	64,50267
	Cat (L)	5,60847	3,217505	0,223436	2,80423
	Cat (Q)	10,12826	2,712685	0,064836	5,06413
	VHSV (L)	7,89851	3,234837	0,134665	3,94925
	VHSV (Q)	4,18953	2,678426	0,258230	2,09477
	T (L)	45,27515	3,264442	0,005159	22,63757
	T (Q)	6,92231	2,625102	0,118736	3,46116
	Cat*VHSV	-9,90379	3,724386	0,117094	-4,95190
	Cat*T	9,53436	3,793491	0,128492	4,76718
	VHSV*T	8,60786	3,837475	0,154088	4,30393
Conversão de CO ₂	Média/intercepto	68,50920	1,221167	0,000318	68,50920
	Cat (L)	5,62393	3,015258	0,203158	2,81197
	Cat (Q)	8,01437	2,542170	0,087598	4,00718
	VHSV (L)	2,15934	3,031501	0,550164	1,07967
	VHSV (Q)	-1,59087	2,510065	0,591030	-0,79544
	T (L)	45,48018	3,059245	0,004494	22,74009
	T (Q)	9,70913	2,460092	0,058613	4,85456
	Cat*VHSV	-6,58459	3,490278	0,199857	-3,29230
	Cat*T	9,64878	3,555039	0,113168	4,82439
	VHSV*T	10,45607	3,596258	0,100736	5,22804
Fração Molar de H ₂	Média/intercepto	23,83790	1,254074	0,002756	23,83790
	Cat (L)	-1,03270	3,096509	0,770473	-0,51635
	Cat (Q)	1,73781	2,610672	0,574127	0,86891
	VHSV (L)	-8,50474	3,113189	0,111941	-4,25237
	VHSV (Q)	-0,29002	2,577702	0,920694	-0,14501
	T (L)	18,74046	3,141680	0,026972	9,37023
	T (Q)	4,37424	2,526383	0,225515	2,18712
	Cat*VHSV	-0,83430	3,584328	0,837597	-0,41715
	Cat*T	2,85071	3,650835	0,516647	1,42535
	VHSV*T	3,38893	3,693165	0,455686	1,69446

Fração Molar de CO	Média/intercepto	32,1736	2,406426	0,005548	32,17363
	Cat (L)	8,3604	5,941850	0,294696	4,18018
	Cat (Q)	-1,0616	5,009586	0,851810	-0,53080
	VHSV (L)	-15,0951	5,973859	0,127372	-7,54755
	VHSV (Q)	0,7344	4,946320	0,895589	0,36719
	T (L)	16,0230	6,028530	0,117190	8,01151
	T (Q)	-2,3047	4,847844	0,681360	-1,15234
	Cat*VHSV	-4,8268	6,877921	0,555487	-2,41340
	Cat*T	11,3611	7,005540	0,246319	5,68054
	VHSV*T	3,5500	7,086767	0,666114	1,77500
Razão Molar H₂/CO	Média/intercepto	0,754489	0,084257	0,012242	0,754489
	Cat (L)	-0,240591	0,208043	0,366971	-0,120295
	Cat (Q)	0,136694	0,175402	0,517367	0,068347
	VHSV (L)	0,033988	0,209164	0,885851	0,016994
	VHSV (Q)	0,032091	0,173186	0,870087	0,016045
	T (L)	0,331645	0,211078	0,256738	0,165823
	T (Q)	0,287464	0,169738	0,232427	0,143732
	Cat*VHSV	-0,028736	0,240818	0,915921	-0,014368
	Cat*T	-0,051908	0,245286	0,852009	-0,025954
	VHSV*T	0,098285	0,248130	0,730293	0,049142

ANEXO 2 - GRÁFICOS DE PARETO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 3³ PARA AS RESPOSTAS FRAÇÃO MOLAR DE H₂ (a), FRAÇÃO MOLAR DE CO (b) E RAZÃO MOLAR H₂/CO (c)

