



## SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ESTRUTURA MONOLÍTICA PARA REFORMA A VAPOR DO METANO

Victória Gonçalves Ferreira Pereira

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Clarissa Perdomo Rodrigues

Rio de Janeiro  
Novembro de 2023

SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ESTRUTURA  
MONOLÍTICA PARA REFORMA A VAPOR DO METANO

Victória Gonçalves Ferreira Pereira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por: Prof. Fabio Souza Toniolo, DSc.

Dr<sup>a</sup>. Clarissa Perdomo Rodrigues, DSc.

Prof<sup>a</sup> Vera Maria Martins Salim, DSc.

Dr. Alexandre Barros Gaspar, DSc.

Prof<sup>a</sup> Deborah Vargas Cesar, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

NOVEMBRO DE 2023

Pereira, Victória Gonçalves Ferreira

Síntese de catalisadores de níquel suportados em estrutura monolítica para reforma a vapor do metano/  
Victória Gonçalves Ferreira Pereira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XVI, 128 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Clarissa Perdomo Rodrigues

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 110-120.

1. Monolitos. 2. Reforma. 3. Metano. I. Toniolo, Fabio Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

## AGRADECIMENTOS

Foi um longo caminho até aqui. Gostaria de agradecer a cada um que de alguma forma contribuiu na minha jornada acadêmica. A todos que estiveram ao meu lado, apoiando, incentivando e acreditando em mim, que foram fundamentais para eu manter a determinação ao longo desses anos.

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Maurício e Mônica, pelo suporte e amor incondicional, por sempre me incentivarem, e acreditarem no meu potencial. E por me ensinarem desde cedo a importância da educação.

Ao João, pelo amor, companheirismo, e paciência, me apoiando nos momentos de estresse e cansaço e compreendendo minhas ausências quando foi necessário.

A toda minha família e amigos, pelo carinho e apoio.

Aos meus orientadores, Fabio Toniolo e Clarissa Perdomo, pela confiança no trabalho e contribuição valiosa para o desenvolvimento da tese.

Aos amigos do PEQ e do NUCAT, pela troca valiosa e por tornarem os longos dias de experimentos mais leves. Em especial, agradeço à Dora e ao Macarrão pela ajuda fundamental nos experimentos, por sua dedicação incansável aos alunos.

Aos técnicos do I2000, Anacleto, Evelyn e Rodrigo pelas análises realizadas.

À equipe técnica do INT pelas análises realizadas. Em especial ao Alan e ao Francisco pela realização das análises de MEV e à Carla pela disponibilidade em ajudar na interpretação das imagens. À Rafaella pelas análises de fisissorção de N<sub>2</sub>.

Ao LABTECH/UFRJ pela análise de Fluorescência de raios X.

Ao Antônio e Guilherme pela realização dos ensaios de compressão no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM).

Ao Miguel Angel Bañares, Pedro Ávila e Raquel Portela por me receberem no Instituto de Catálisis y Petroleoquímica-ICP (Madrid, Espanha) para meu doutorado sanduíche. A todo pessoal do grupo SpelCat pela excelente acolhida durante meu período no ICP. Em especial à Ana, por toda ajuda nos experimentos.

À Umicore por ceder as amostras de cordierita.

À Saint Gobain-Norpro por ceder as amostras da alumina.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão de bolsa de estudos que possibilitaram a condução desta tese e a realização do doutorado sanduíche.

Por fim, agradeço a Deus por essa conquista!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ESTRUTURA MONOLÍTICA PARA REFORMA A VAPOR DO METANO

Victória Gonçalves Ferreira Pereira

Novembro/2023

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Clarissa Perdomo Rodrigues

Programa: Engenharia Química

Este trabalho apresenta um progresso em relação à literatura ao comparar três métodos diferentes para a deposição de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em monolitos de cordierita, a fim de estudar a influência da metodologia de recobrimento nas propriedades morfológicas, texturais, estruturais e redox, por meio de rigorosa caracterização, e no desempenho catalítico na reforma a vapor do metano. O método dos citratos apresentou uma forte aderência de uma camada de catalisador uniforme, mas exibiu apenas 7% de conversão de metano a 800 °C e H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 3. Por outro lado, o monolito preparado por deposição de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por coprecipitação assistida por ultrassom apresentou 99% de conversão de metano, mas a aderência mais fraca. Por fim, o recobrimento com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguido pela impregnação úmida de NiO mostrou uma forte aderência da camada de catalisador e alta atividade (98% de conversão) e estabilidade, atribuída à disponibilidade de níquel na superfície da cordierita, mostrando-se o método de deposição mais eficiente e adequado, sendo escolhido para avaliar o efeito da adição de CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> como promotores. Os catalisadores exibiram alta estabilidade em condições favoráveis à deposição de carbono (600 °C e H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=1), em 90 h de reação. A espectroscopia Raman indicou a presença de vacâncias de oxigênio, ressaltando o potencial desses catalisadores para o aumento da resistência à desativação por deposição de carbono em testes de maior duração, mostrando-se promissores e atrativos para possível aplicação industrial.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SYNTHESIS OF NICKEL-BASED CATALYSTS SUPPORTED ON MONOLITHS  
FOR METHANE STEAM REFORMING

Victória Gonçalves Ferreira Pereira

November/2023

Advisors: Fabio Souza Toniolo

Clarissa Perdomo Rodrigues

Department: Chemical Engineering

This work progressed in relation to the literature by comparing three different methods of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition on cordierite monoliths, aiming to study the influence of the coating methodology on morphological, textural, structural, and redox properties, through rigorous characterization, and the catalytic performance in methane steam reforming. The citrate method showed strong adherence of a uniform catalyst layer but exhibited only 7% of methane conversion at 800 °C and H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 3. In contrast, the monolith prepared by deposition of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared via ultrasound-assisted coprecipitation showed 99% of methane conversion but weaker adherence. Finally, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating followed by NiO wet impregnation exhibited strong adherence of the catalyst layer and high activity (98% conversion) and stability, attributed to the availability of nickel on the cordierite surface, proving to be the most efficient and suitable deposition method. This method was chosen to evaluate the effect of adding CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> as promoters. The catalysts showed high stability under conditions favorable for carbon deposition (600 °C and H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=1) over 90 hours on stream. Raman spectroscopy revealed the presence of oxygen vacancies, highlighting the potential of these catalysts to enhance the resistance to deactivation by carbon deposition in longer-duration tests, making them promising and attractive for possible industrial applications.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	xi
LISTA DE TABELAS .....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvi
<b>Capítulo 1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo Geral.....	2
1.2 Objetivos Específicos .....	3
<b>Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
2.1 Tecnologias de Produção de Hidrogênio e suas Aplicações.....	5
2.2 A Reforma a Vapor do Metano.....	8
2.2.1 Termodinâmica e mecanismo da reação.....	8
2.2.2 Catalisadores empregados .....	11
2.2.3 Desafios da reação .....	16
2.3 Catalisadores Monolíticos.....	20
2.3.1 Propriedades e aplicações dos monolitos .....	20
2.3.2 Metodologia de síntese dos monolitos.....	22
2.3.3 Aplicação de catalisadores monolíticos em reações de reforma de metano.....	28
2.4 Considerações Finais .....	31
<b>Capítulo 3. Metodologia Experimental.....</b>	<b>33</b>
3.1 Preparo dos Catalisadores .....	33
3.1.1 Método de deposição simultânea de Ni e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em uma única etapa: método dos citratos.....	33
3.1.2 Aplicação do suporte secundário $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> seguida de aplicação da fase ativa Ni.....	35
3.1.3 Síntese do catalisador em pó Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> seguida de sua aplicação no monolito.....	36
3.1.4 Síntese dos catalisadores promovidos com CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> e La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	37

3.2 Caracterização dos Catalisadores.....	39
3.2.1 Grau de aderência .....	39
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS) .....	39
3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX) .....	40
3.2.4 Difração de raios X (DRX).....	40
3.2.5 Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	41
3.2.6 Redução a temperatura programada (TPR) .....	41
3.2.7 Quimissorção de CO.....	42
3.2.8 Espectroscopia Raman.....	43
3.2.9 Análise termogravimétrica (TG-DTG).....	45
3.2.10 Ensaio de compressão.....	45
3.3 Avaliação Catalítica .....	46
<b>Capítulo 4. Influência do método de deposição de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre monolitos de cordierita para a reforma a vapor do metano .....</b>	<b>48</b>
4.1 Resultados e Discussões .....	48
4.1.1 Caracterização dos catalisadores em pó .....	48
4.1.1.1 <i>Fluorescência de raios X (FRX)</i> .....	48
4.1.1.2 <i>Difração de raios X (DRX)</i> .....	49
4.1.1.3 <i>Redução a temperatura programada (TPR)</i> .....	50
4.1.1.4 <i>Fisissorção de N<sub>2</sub></i> .....	53
4.1.1.5 <i>Quimissorção de CO</i> .....	55
4.1.1.6 <i>Difração de raios X após redução em fluxo de H<sub>2</sub></i> .....	56
4.1.2 Caracterização dos catalisadores monolíticos .....	58
4.1.2.1 <i>Deposição do catalisador e grau de aderência</i> .....	58
4.1.2.2 <i>Fluorescência de Raios -X (FRX)</i> .....	60
4.1.2.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)</i> .....	61

4.1.2.4 <i>Fisissorção de N<sub>2</sub></i> .....	67
4.1.2.5. <i>Ensaio de compressão</i> .....	70
4.1.3. Avaliação Catalítica.....	71
4.1.4. Caracterização dos catalisadores usados .....	75
4.2 Conclusões parciais.....	77
<b>Capítulo 5- Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido por CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados em monolitos de cordierita para a reforma a vapor do metano</b> .....	<b>79</b>
5.1 Resultados e Discussões .....	79
5.1.1 Caracterização dos catalisadores .....	79
5.1.1.1 <i>Deposição do catalisador e grau de aderência</i> .....	79
5.1.1.2 <i>Fluorescência de raios X (FRX)</i> .....	80
5.1.1.3 <i>Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X</i> .....	81
5.1.1.4 <i>Fisissorção de N<sub>2</sub></i> .....	86
5.1.1.5 <i>Redução a temperatura programada (TPR)</i> .....	87
5.1.1.6 <i>Quimissorção de CO</i> .....	89
5.1.1.7 <i>Espectroscopia Raman</i> .....	90
5.1.2 Avaliação Catalítica.....	100
5.1.3. Caracterização dos catalisadores usados .....	104
5.2 Conclusões parciais.....	107
<b>6. Conclusão e sugestões para trabalhos futuros</b> .....	<b>108</b>
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	110
Apêndice A- Análise Termogravimétrica dos precursores NiAl.....	121
Apêndice B- Cálculos de conversão de metano e razão H <sub>2</sub> /CO .....	122
Apêndice C- Cálculos de velocidade espacial.....	123
Apêndice D- Composição elementar dos catalisadores monolíticos por MEV-EDS...	124
Apêndice E- Análise Termogravimétrica dos catalisadores em pó e monolíticos pós testes .....	126

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Limites da formação de carbono do equilíbrio termodinâmico (adaptado de HUANG, GOODENOUGH, 2009).....	9
Figura 2.2- Efeito da temperatura e razão $H_2O/CH_4$ em $P=1$ bar (A) e efeito da temperatura e pressão em $H_2O/CH_4=3$ (B) nos valores de equilíbrio da reforma a vapor de metano. Adaptado de LIU <i>et al.</i> (2002).....	10
Figura 2.3- Monolitos de diferentes tamanhos; vista lateral (a) e superior (b) (fonte: GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).....	20
Figura 2.4- Reagentes passando pelos canais dos monolitos e sendo convertidos em produtos; legenda: linha preta=parede dos monolitos, linha cinza= suporte secundário, linha verde= camada de fase ativa do catalisador (adaptado de GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).....	22
Figura 2.5- Esquema do processo de deposição com a suspensão lama: (a) suspensão em contato com a superfície do monolito; (b) início da secagem, partículas suspensas; (c) partículas de catalisador em contato; (d) partículas de ligante depositadas na interface das partículas de catalisador, na etapa final de secagem (adaptado de NIJHUIS, BEERS, <i>et al.</i> , 2001).....	26
Figura 3.1- Método de deposição simultânea de Ni e $Al_2O_3$ em uma única etapa: método dos citratos.....	34
Figura 3.2- Aplicação do suporte secundário $\gamma-Al_2O_3$ seguida de aplicação da fase ativa Ni. ....	36
Figura 3.3- Síntese do catalisador em pó Ni- $Al_2O_3$ seguida de sua aplicação no monolito. ....	37
Figura 3.4- Célula de reação utilizada nos experimentos de espectroscopia Raman <i>in situ</i> e <i>operando</i> para monolitos. ....	44
Figura 3.5- Equipamento Instron 5567 presente no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais. À direita, a peça de monolito posicionada entre as duas placas para realização dos testes de compressão. ....	46
Figura 3.6- Unidade de teste catalítico presente no NUCAT. À esquerda, o saturador de água. À direita, reator dentro do forno elétrico com termopar acoplado.....	47

Figura 4.1-Perfis de DRX dos catalisadores em pó: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial (a); NiAl_Pcit (b); NiAl_Pimp (c); NiAl_Pcop (d). .....	49
Figura 4.2- Perfis de TPR dos catalisadores em pó : NiAl_Pcit (a); NiAl_Pimp (b); NiAl_Pcop (c). Condições: H <sub>2</sub> puro (50 mL/min), 10 °C/min. ....	51
Figura 4.3- Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores em pó: (a) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (b) NiAl_Pcit; (c) NiAl_Pimp; (d) NiAl_Pcop. ....	55
Figura 4.4- Perfis de DRX dos catalisadores após redução: NiAl_Pcit (a); NiAl_Pimp (b); NiAl_Pcop (c). Condições: H <sub>2</sub> puro (50 mL/min), 10 °C/min. ....	57
Figura 4.5- Imagens dos monolitos após o recobrimento com Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : cordierita pura (a), NiAl_Mcit (b); NiAl_Mimp (c) and NiAl_Mcop (d). ....	59
Figura 4.6- Imagens de MEV-FEG da cordierita pura: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d). ....	62
Figura 4.7- Imagens de MEV-FEG do NiAl_Mcit: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d). ....	63
Figura 4.8- Imagem de MEV do NiAl_Mcit (15.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício e níquel. ....	63
Figura 4.9-Imagem de MEV do NiAl_Mcit (2.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício e níquel. ....	64
Figura 4.10- Imagens de MEV-FEG do NiAl_Mimp: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d). ....	65
Figura 4.11- Imagem de MEV do NiAl_Mimp (2.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício e níquel. ....	65
Figura 4.12- Imagens de MEV-FEG do NiAl_Mcop: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d). ....	66
Figura 4.13- Imagem de MEV do NiAl_Mcop (2.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício e níquel. ....	67
Figura 4.14- Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores monolíticos: (a) Al_Mimp; (b) NiAl_Mcit; (c) NiAl_Mimp; (d) NiAl_Mcop. ....	69
Figura 4.15- Ensaio de compressão para os catalisadores monolíticos: (a) cordierita pura; (b) NiAl_Mcit; (c) NiAl_Mimp; e (d) NiAl_Mcop. ....	70
Figura 4.16- Conversão de CH <sub>4</sub> (a) e razão H <sub>2</sub> /CO (b) para os catalisadores em pó. Condições: P:1 atm; T: 800 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 3; GHSV:225 L/(h.g <sub>cat</sub> ). ....	72
Figura 4.17- Conversão de CH <sub>4</sub> (a) e razão H <sub>2</sub> /CO (b) para os catalisadores monolíticos. Condições: P:1 atm; T: 800 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 3; GHSV:225 L(h.g <sub>cat</sub> ). ....	73

Figura 4.18- Conversão de CH <sub>4</sub> e razão H <sub>2</sub> /CO para os catalisadores monolíticos NiAl_Mimp e NiAl_Mcop. Condições: P:1 atm; T: 600 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 3; GHSV:450 L/(h.g <sub>cat</sub> ).....	75
Figura 4.19- Análise termogravimétrica para os catalisadores em pó após 24 h de reação. Condições reacionais: P:1 atm; T: 800 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 3; GHSV: 225 L/(h.g <sub>cat</sub> ).....	76
Figura 5.1-Imagens de MEV-FEG do NiCeAl_Mimp: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d). ....	82
Figura 5.2-Imagens de MEV-FEG do NiCeLaAl_Mimp: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d). ....	83
Figura 5.3- Imagens de MEV-FEG do NiCeZrAl_Mimp: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d). ....	84
Figura 5.4- Imagem de MEV do NiCeAl_Mimp (2.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício, níquel e cério.....	85
Figura 5.5- Imagem de MEV do NiCeLaAl_Mimp (2.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício, níquel, cério e lantânio.....	85
Figura 5.6- Imagem de MEV do NiCeZrAl_Mimp (2.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício, níquel, cério e zircônio.....	86
Figura 5.7- Perfis de TPR dos suportes monolíticos (linhas azuis): (a) Al_Mimp; (b) CeAl_Mimp; (c) CeLaAl_Mimp; (d) CeZrAl_Mimp; Perfis de TPR dos catalisadores monolíticos (linhas pretas): (a) NiAl_Mimp; (b) NiCeAl_Mimp; (c) NiCeLaAl_Mimp; (d) NiCeZrAl_Mimp. ....	89
Figura 5.8- Espectros Raman dos suportes monolíticos: (a) cordierita; (b) Al_Mimp; (c) CeO <sub>2</sub> ; (d) CeAl_Mimp; (e) CeLaAl_Mimp e (f) CeZrAl_Mimp.....	91
Figura 5.9- Espectros Raman dos catalisadores monolíticos: (a) cordierita; (b) Al_Mimp; (c) NiAl_Mimp; (d) NiCeAl_Mimp; (e) NiCeLaAl_Mimp e (f) NiCeZrAl_Mimp. ....	93
Figura 5.10- Espectros Raman <i>in situ</i> durante redução dos suportes monolíticos (a) CeAl_Mimp; (b) CeLaAl_Mimp; (c) CeZrAl_Mimp. Condições: H <sub>2</sub> puro (50 mL/min), 10 °C/min.....	94
Figura 5.11- Espectros Raman <i>in situ</i> durante redução dos catalisadores monolíticos (a) NiCeAl_Mimp; (b) NiCeLaAl_Mimp; (c) NiCeZrAl_Mimp. Condições: H <sub>2</sub> puro (50 mL/min), 10 °C/min. ....	96
Figura 5.12- Espectro Raman <i>operando</i> durante reforma a vapor do metano com atividade monitorada por espectrometria de massas para NiAl_Mimp. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 1,5.....	97

Figura 5.13- Espectro Raman <i>operando</i> durante reforma a vapor do metano com atividade monitorada por espectrometria de massas para NiCeAl_Mimp. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 1,5.....	97
Figura 5.14- Espectro Raman <i>operando</i> durante reforma a vapor do metano com atividade monitorada por espectrometria de massas para NiCeLaAl_Mimp. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 1,5.....	98
Figura 5.15- Espectro Raman <i>operando</i> durante reforma a vapor do metano com atividade monitorada por espectrometria de massas para NiCeZrAl_Mimp. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 1,5.....	98
Figura 5.16- Conversão de CH <sub>4</sub> e razão H <sub>2</sub> /CO para NiAl_Mimp em função da temperatura de reação. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 3; GHSV:450-900 L/(h.g <sub>cat</sub> ).....	100
Figura 5.17- Conversão de CH <sub>4</sub> e razão H <sub>2</sub> /CO para NiAl_Mimp em função da temperatura de reação. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> :1,5; GHSV: 450-900 L/(h.g <sub>cat</sub> ).....	101
Figura 5.18- Conversão de CH <sub>4</sub> (a) e razão H <sub>2</sub> /CO (b) para os catalisadores monolíticos em função da temperatura de reação. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 1,5; GHSV: 900 L/(h.g <sub>cat</sub> ).....	102
Figura 5.19- Conversão de CH <sub>4</sub> para os catalisadores monolíticos em função do tempo de reação. Condições: P:1 atm; T: 600 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 1,0; GHSV: 900 L/(h.g <sub>cat</sub> ).....	103
Figura 5.20- Análise termogravimétrica para os catalisadores após 90 h de reação. Condições reacionais: P:1 atm; T: 600 °C; H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> : 1; GHSV: 900 L/(h.g <sub>cat</sub> ).....	104
Figura 5.21- Imagens de MEV de NiAl_Pimp após 90 h de reação: (a) 10.000x e (b) 50.000x. ....	105
Figura 5.22- Imagens de MEV de NiAl_Mimp após 90 h de reação: (a) 10.000x e (b) 50.000x. ....	106
Figura 5.23- Imagens de MEV de NiCeLaAl_Mimp após 90 h de reação: (a) 10.000x e (b) 50.000x. ....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1- Catalisadores em pó e estruturados sintetizados. ....	38
Tabela 4.1- Composição Química dos catalisadores em pó Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
Tabela 4.2- Consumo de H <sub>2</sub> , razão NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e grau de redução. ....	51
Tabela 4.3- Propriedades texturais dos catalisadores em pó. ....	53
Tabela 4.4- Quimissorção de CO, área metálica do Ni e dispersão metálica.....	56
Tabela 4.5- Tamanho de cristalito de Ni dos catalisadores em pó após redução. ....	58
Tabela 4.6- Quantidade de catalisador depositado e perda de massa para os diferentes métodos de deposição.....	60
Tabela 4.7- Composição química dos catalisadores monolíticos determinada por FRX. ....	61
Tabela 4.8- Propriedades texturais dos catalisadores monolíticos. ....	67
Tabela 4.9- Análise termogravimétrica para os catalisadores após 24h de reação.....	76
Tabela 5.1- Quantidade de catalisador depositado e perda de massa após teste de aderência.....	80
Tabela 5.2- Composição química dos catalisadores monolíticos determinada por FRX. ....	80
Tabela 5.3- Propriedades texturais dos catalisadores monolíticos. ....	87
Tabela 5.4- Quimissorção de CO, área metálica de níquel e dispersão.....	90

## LISTA DE ABREVIATURAS

BET	Área Específica por Isotermas Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Volume e Distribuição de Poros por Brunnauer, Joyner and Hallenda
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia
CPSI	<i>Cells per square inch</i>
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FRX	Fluorescência de raios X
GHSV	<i>Gas Hourly Space Velocity</i>
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICP	<i>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica</i>
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
LABTECH	Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio
LPCM	Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NUCAT	Núcleo de Catálise da COPPE
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PEQ	Programa de Engenharia Química
PEMM	Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
TG-DTG	Análise Termogravimétrica
TPR	Redução a Temperatura Programada
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
WHSV	<i>Weight Hourly Space Velocity</i>

## Capítulo 1. Introdução

A reforma a vapor do metano é um processo químico para produzir gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono) a partir da reação entre metano e vapor d'água na presença de um catalisador adequado. É o principal processo para produção de H<sub>2</sub> na indústria, que vem sendo empregado há décadas. O processo envolve a reforma de gás natural, 80% constituído de metano, em processo catalítico contínuo (SPEIGHT, 2011).

As principais aplicações do hidrogênio são na síntese de amônia e metanol e nos processos de refino de petróleo. Entretanto, a produção de hidrogênio tem chamado atenção devido a sua aplicação como um vetor energético limpo, em veículos movidos a hidrogênio ou em células a combustível para geração de energia elétrica, uma vez que sua combustão não gera gases poluentes (BAHARUDIN, WATSON, 2017). O hidrogênio tem potencial para oferecer soluções economicamente viáveis, e socialmente e energeticamente eficazes para os desafios associados à crescente demanda energética global, como o aquecimento global (ZULFAZLI, KEELEY, *et al.*, 2022).

O hidrogênio pode ser produzido a partir de fontes fósseis, como petróleo, carvão e gás natural, ou fontes renováveis, como biomassa, biogás e a eletrólise da água. Cerca de 50% do hidrogênio produzido no mundo é proveniente da reforma a vapor do gás natural, visto que atrela alguns fatores positivos: baixo custo de capital instalado, abundância e poder calorífico do gás natural, menor impacto ambiental quando comparado a outros processos e maior razão H<sub>2</sub>/CO que os outros processos de reforma de metano (KAIWEN, BIN, *et al.*, 2018).

A reação de reforma a vapor de metano é altamente endotérmica. Por isso, é realizada em altas temperaturas, na faixa de 700-900 °C, e o vapor d'água é alimentado em excesso para minimizar a deposição de coque. O catalisador convencional é o Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O níquel é muito utilizado devido ao seu baixo custo e boa atividade catalítica. A atividade e estabilidade do níquel dependem da sua dispersão metálica, de modo que suportes com elevada área específica podem prevenir a sinterização. A alumina é muito utilizada devido a sua alta área específica, boa estabilidade térmica e baixo custo (ANGELI, MONTELEONE, *et al.*, 2014).

Contudo, catalisadores de níquel são propensos à desativação por formação de carbono e sinterização. Um dos desafios da reforma a vapor é desenvolver catalisadores mais resistentes à desativação. Metais nobres (Pt, Pd, Ru e Rh) apresentam melhor estabilidade, entretanto, possuem custo muito elevado. A CeO<sub>2</sub> tem apresentado bom desempenho como suporte ou promotor devido a sua alta capacidade de estocagem de oxigênio, de modo que a mobilidade de oxigênio para superfície promove a remoção o carbono depositado (ANGELI, MONTELEONE, *et al.*, 2014, RODRIGUES, SILVA, *et al.*, 2012). Além disso, a solução sólida CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tem mostrado bons resultados em termos de atividade e estabilidade, visto que a adição de Zr à CeO<sub>2</sub> melhora sua resistência térmica, propriedade redox e capacidade de estocagem de oxigênio (WU, LI, *et al.*, 2009).

A reação de reforma a vapor ocorre, geralmente, em reatores tubulares metálicos, contendo o leito catalítico empacotado de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulado. Uma vez que é altamente endotérmica, requer grandes quantidades de calor, fornecido por fonte externa, mas a transferência de calor é limitada no leito catalítico empacotado. Além disso, sob as condições drásticas da reforma, os catalisadores particulados desgastam-se com o tempo, causando bloqueio no leito e levando à queda de pressão no reator (GIROUX, HWANG, *et al.*, 2005). Estudos recentes investigam a modificação dos catalisadores particulados para o uso de monolitos, que são introduzidos como suporte, em que os catalisadores são depositados (BAHARUDIN, WATSON, 2017). Os monolitos são estruturas de canais paralelos ou interconectados, compostos de material cerâmico ou metálico, que possuem elevada área superficial geométrica (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).

Sendo assim, os catalisadores monolíticos são uma alternativa atrativa porque melhoram a eficiência da transferência de calor e evitam a formação de pontos quentes no interior do reator, além de outras características desejáveis, como alta resistência mecânica, estabilidade térmica e baixa queda de pressão no reator, devido a sua elevada área para o escoamento dos reagentes e produtos. Os monolitos podem operar em maiores velocidades espaciais e com isso, permitem um reator mais leve e compacto que os leitos com catalisadores particulados (GIROUX, HWANG, *et al.*, 2005).

## 1.1 Objetivo Geral

Frente ao exposto, o objetivo geral deste trabalho é sintetizar e caracterizar catalisadores de níquel suportados em estrutura monolítica do tipo cordierita, visando obter sistemas catalíticos mais eficientes, estáveis e atrativos para aplicação industrial na

reforma a vapor de metano. Para isso, é necessário avaliar a aderência da camada de catalisador, suas propriedades morfológicas, texturais, estruturais, oxi-redutoras e dispersão metálica, além da atividade catalítica e estabilidade.

## 1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Preparar catalisadores de referência Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados em estruturas monolíticas de cordierita, que apresentem boa aderência, resistência térmica e mecânica, dispersão metálica, alta atividade e estabilidade para a reforma a vapor do metano, a fim de estudar a influência da metodologia de síntese. Para isso, serão sintetizados catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierita pelo método do *washcoating* seguindo três metodologias diferentes:
  - (i) Deposição simultânea do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e fase ativa Ni pelo método dos citratos;
  - (ii) Aplicação do suporte secundário  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguida de aplicação da fase ativa Ni;
  - (iii) Síntese do catalisador em pó Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguida de deposição sobre o monolito.
- Avaliar a aderência da camada de catalisador ao monolito e a uniformidade da distribuição da fase ativa.
- Caracterizar os catalisadores segundo suas propriedades morfológicas, texturais e estruturais, redutibilidade e dispersão metálica do níquel.
- Avaliar o desempenho dos catalisadores segundo conversão de metano, seletividade a H<sub>2</sub> e estabilidade em testes catalíticos de longa duração.
- Comparar o desempenho do catalisador monolítico com catalisadores particulados de referência para cada metodologia.
- Empregando a considerada melhor metodologia de síntese para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierita, avaliar o efeito da adição de CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como promotores nas propriedades e desempenho do catalisador.
- Analisar a estrutura dos catalisadores promovidos com céria em condições de redução *in situ* e *operando* por espectroscopia Raman.

- Investigar a deposição de carbono na superfície dos catalisadores após a reação.

## Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1 Tecnologias de Produção de Hidrogênio e suas Aplicações

O hidrogênio é um importante insumo para a indústria química e o setor de refino de petróleo. Cerca de 95 % do seu consumo total é utilizado em três processos industriais de larga escala: síntese de amônia e de metanol (~65%) e processos de refino de petróleo (~30%), como o hidrocraqueamento e hidrotratamento. O hidrocraqueamento consiste na hidrogenação e quebra de ligações C-C de hidrocarbonetos, para obter produtos de menor massa molecular, enquanto o hidrotratamento consiste na remoção de enxofre, nitrogênio e oxigênio de óleos com alta impureza. Os 5% restantes são utilizados em outras aplicações, como pela indústria de alimentos, metalúrgica e na síntese de Fischer Tropsch (BAHARUDIN, WATSON, 2017, VOZNIUK, TANCHOUX, *et al.*, 2019).

A produção de hidrogênio desperta grande interesse por ser uma alternativa como vetor energético limpo, uma vez que a combustão do  $H_2$  gera  $H_2O$ , ao invés de gases de efeito estufa como na oxidação de combustíveis fósseis. O hidrogênio pode ser usado como combustível para uso industrial, doméstico e em veículos movidos a hidrogênio, ou em células a combustível para geração de energia elétrica. O funcionamento de células a combustível envolve a conversão de energia química diretamente a energia elétrica, pela combinação de  $H_2$  com  $O_2$ , sem envolver a combustão, produzindo  $H_2O$  e calor. As células a combustível são consideradas eficientes uma vez que geram energia em uma única etapa e em baixas temperaturas, podendo atingir 80 % de eficiência de conversão de energia química em energia elétrica (BAHARUDIN, WATSON, 2017).

Dessa forma, a demanda por hidrogênio é crescente, sendo necessário investir em suas tecnologias de produção. O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes processos, por fontes fósseis e renováveis. Atualmente, a maior parte de sua produção é baseada em fontes fósseis, sendo 48% do hidrogênio produzido a partir do gás natural, 30 % de óleos pesados e nafta e 18% do carvão (NIKOLAIDIS, POULLIKKAS, 2017).

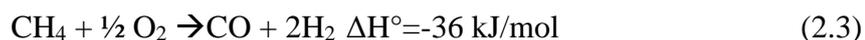
São diversos os processos existentes para produzir hidrogênio, como a gaseificação do carvão ou da biomassa, que consiste na queima em presença de oxigênio ou vapor, a pirólise da biomassa, que consiste na queima em atmosfera inerte, além de

processos biológicos, como bio-fotólise e fermentação, e processos de decomposição de água, como fotólise, termólise e eletrólise (DE ABREU, PEREIRA, *et al.*, 2023). A eletrólise consiste na quebra da molécula de H<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> por meio de uma corrente elétrica e é responsável por 3.9% da produção de hidrogênio (DA SILVA VERAS, MOZER, *et al.*, 2017). Por fim, os processos de reforma catalítica de hidrocarbonetos (gás natural ou combustíveis líquidos): reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma seca de metano.

A **reforma a vapor do metano** é o principal processo para produzir hidrogênio e gás de síntese na indústria. A primeira etapa consiste na reação entre metano e vapor d'água para obter gás de síntese em razão H<sub>2</sub>/CO=3 (2.1). A reação ocorre em temperaturas elevadas (700-900°C) em reatores tubulares de leito fixo, preenchidos com catalisador. O vapor d'água é alimentado em excesso, para reduzir a deposição de carbono, que causa a desativação do catalisador. O catalisador convencional consiste em 10~20% m/m de Ni suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou aluminato de cálcio ou magnésio. A próxima etapa é a reação de *shift* (2.2), que converte CO em CO<sub>2</sub>, gerando mais H<sub>2</sub>. A reação ocorre em duas etapas: reação de *shift* de alta temperatura (T=300-450 °C), sobre catalisadores de óxidos mistos Fe/Cr/Mg; e reação de *shift* de baixa temperatura (T=190-220 °C), sobre catalisadores de Cu/Zr. A concentração de CO é reduzida para em torno de 0,2% e, então, passa por processo de purificação, por metanação, colunas de adsorção PSA, e/ou reatores de membranas (VOZNIUK, TANCHOUX, *et al.*, 2019).

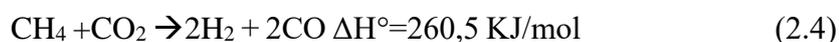


A **oxidação parcial do metano** consiste na combustão de metano com oxigênio, em processo exotérmico, seguindo a reação (2.3). A oxidação parcial é favorável para o uso em Fischer Tropsch e síntese do metanol (BAHARUDIN, WATSON, 2017). A natureza exotérmica da reação torna a taxa de remoção de calor baixa, levando à formação de pontos quentes no reator, o que dificulta o controle operacional. A oxidação parcial não catalítica ocorre na faixa de 1200-1500 °C, podendo usar como matéria-prima gás natural ou combustíveis líquidos. A reação em presença de catalisadores ocorre na faixa de 800-900°C, comumente empregando metais nobres (Pt, Rh, Pd) ou não nobres (Ni, Co) (VOZNIUK, TANCHOUX, *et al.*, 2019).



A **reforma autotérmica** inclui uma combinação entre a oxidação parcial não catalítica, a reforma a vapor do metano e a reação de *shift*. O processo ocorre em único reator de reforma, onde o calor liberado pela oxidação parcial mantém a temperatura do reator. A conversão de metano e a seletividade de H<sub>2</sub>/CO podem ser controladas variando a razão vapor/metano e ar/metano. As elevadas temperaturas no reator requerem catalisadores com alta estabilidade térmica, geralmente Ni suportado em óxidos de Al ou Mg-Al (BAHARUDIN, WATSON, 2017, VOZNIUK, TANCHOUX, *et al.*, 2019).

A **reforma seca do metano** tem despertado interesse como alternativa para o uso do biogás, que é composto principalmente por CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, tendo em vista que implica o uso de uma fonte renovável e captura de gases de efeito estufa (ANGELI, MONTELEONE, *et al.*, 2014). A reforma seca do metano consiste na reação entre metano e CO<sub>2</sub> (2.4) resultando em gás de síntese com razão H<sub>2</sub>/CO menor que 1, em razão da ocorrência simultânea da reação reversa de *shift*. Os catalisadores mais estudados são metais nobres (Rh, Ru, Pd, and Pt) e/ou não nobres (Ni, Co, and Fe). Entretanto, a reação ainda não atingiu aplicação industrial, devido à alta formação de coque (VOZNIUK, TANCHOUX, *et al.*, 2019).



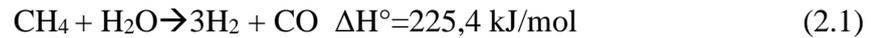
Como mencionado, cerca de 50% do H<sub>2</sub> produzido no mundo é proveniente da reforma a vapor do gás natural, majoritariamente constituído por metano, principal rota de produção mundial (DA SILVA VERAS, MOZER, *et al.*, 2017). A reforma a vapor do gás natural (metano) é amplamente empregada devido a alguns fatores, como a abundância do gás natural, o menor impacto ambiental quando comparada aos outros processos baseados em fontes fósseis, como a reforma da nafta e a gaseificação do carvão, tendo em vista a maior razão H/C, e o menor custo de capital instalado (KAIWEN, BIN, *et al.*, 2018).

A próxima seção abordará mais detalhadamente os aspectos importantes da reforma a vapor do metano, como o mecanismo da reação, termodinâmica e principais catalisadores estudados na literatura.

## 2.2 A Reforma a Vapor do Metano

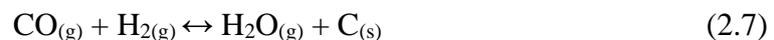
### 2.2.1 Termodinâmica e mecanismo da reação

A reforma a vapor do metano compreende duas reações principais: a reforma a vapor (2.1) e a reação de *shift* (2.2), como mencionado na seção anterior.



Embora a reação de *shift* seja levemente exotérmica, a reação total de reforma a vapor é ainda altamente endotérmica. Além disso, ocorre uma expansão de volume durante a reação. Portanto, a reforma a vapor é favorecida em alta temperatura e baixa pressão, segundo o princípio de *Le Chatelier*. Para uma mistura de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O, o equilíbrio termodinâmico é estabelecido entre espécies de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e C. O cálculo da composição de equilíbrio é baseado no princípio da minimização da energia livre de Gibbs. Para uma razão CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O=1, H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub> reagem para produzir H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e C sólido conforme a temperatura aumenta. Entre 420 °C e 820 °C, C sólido aparece como produto, enquanto CO<sub>2</sub> tem seu máximo em torno de 500 °C. Entretanto, para uma razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=2, C sólido não é observado entre 0-1000 °C (HUANG, GOODENOUGH, 2009).

A formação de coque é um problema enfrentado nas reações de reforma, uma vez que a deposição de carbono bloqueia os sítios ativos dos catalisadores. Para evitar a formação de carbono, uma quantidade suficiente de vapor d'água deve ser alimentada no processo. As reações possíveis de formação de carbono são (HUANG, GOODENOUGH, 2009):



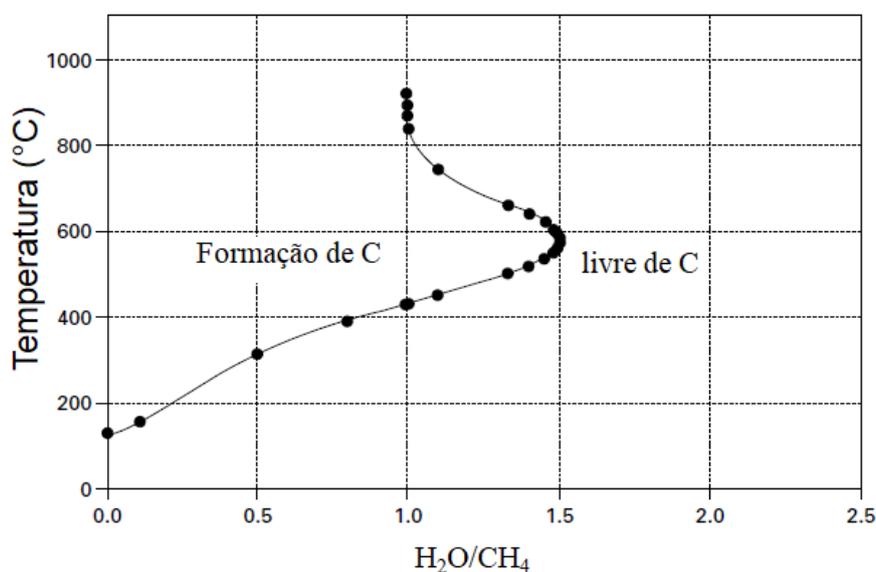
A tendência termodinâmica à formação de carbono pode ser avaliada a partir da atividade de carbono  $a_C$ , definida como:

$$a_{C,CO} = K_1 \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (2.8)$$

$$a_{C,CH_4} = K_2 \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \quad (2.9)$$

$$a_{C,CO-H_2} = K_3 \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (2.10)$$

A formação de carbono ocorre quando  $a_C > 1$ . Em  $a_C = 1$ , o sistema está em equilíbrio e, em  $a_C < 1$ , toda fase de carbono formada é instável. Para definir os limites de formação de carbono, pode-se plotar a temperatura em que se forma carbono,  $T_c$ , em função da razão  $H_2O/CH_4$ , a partir do cálculo das composições de equilíbrio para a mistura  $CH_4$  e  $H_2O$  (HUANG, GOODENOUGH, 2009). A Figura 2.1 mostra os limites de formação de carbono.

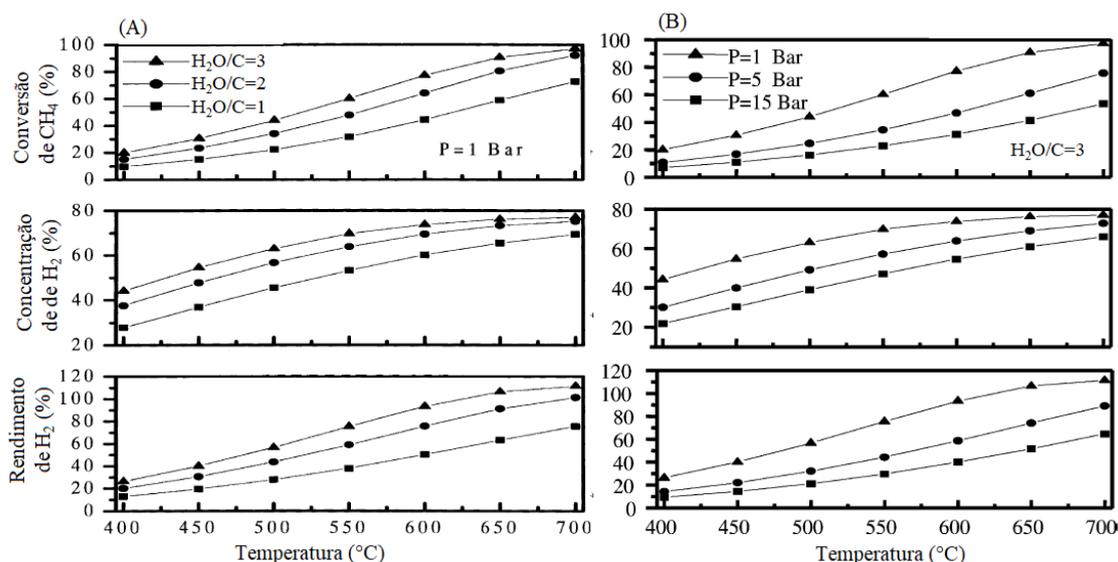


**Figura 2.1-** Limites da formação de carbono do equilíbrio termodinâmico (adaptado de HUANG, GOODENOUGH, 2009).

Em sistemas reais, o carbono é frequentemente formado em condições não previstas pela termodinâmica, de modo que, nos reatores comerciais, a razão  $H_2O/CH_4$  é geralmente mantida entre 1,8-3,0 para evitar a formação de coque. Uma causa para o observado é que a termodinâmica considera que as reações direta e inversa são reversíveis e atingem rapidamente o equilíbrio. Contudo, na reação de pirólise do metano (2.6), a reação inversa para remoção do carbono é muito lenta. Dessa maneira, a formação de carbono é determinada, sobretudo, pela cinética, que depende do mecanismo, catalisador e tamanho do reator (HUANG, GOODENOUGH, 2009).

LIU *et al.* (2002) calcularam o equilíbrio termodinâmico em diferentes razões de vapor d'água/metano ( $H_2O/CH_4$ ) e diferentes pressões. A Figura 2.2-a mostra o efeito da temperatura e da razão  $H_2O/CH_4$  na conversão de metano, concentração e rendimento de  $H_2$ . O aumento da razão  $H_2O/CH_4$  leva ao aumento dos valores de equilíbrio. Observou-se que a conversão de metano aumenta de forma quase linear, atingindo 97% em  $700^\circ C$ , em razão  $H_2O/CH_4=3$  e pressão atmosférica. Por outro lado, a concentração e rendimento de  $H_2$  aumentam quase linearmente até  $600^\circ C$  e, acima desta temperatura, o aumento é mais lento. Isso ocorre porque a reação de *shift* é inibida em temperaturas mais altas. A Figura 2.2-b mostra que o aumento de pressão suprime a reação. Dessa maneira, pode-se concluir que, em pressão atmosférica e alta razão  $H_2O/CH_4$ , a reforma a vapor de metano pode ser realizada em temperaturas mais brandas sem perda de rendimento de  $H_2$ .

Os autores testaram o catalisador  $Ni/Ce-ZrO_2/Al_2O_3$ , na razão  $H_2O/CH_4$  igual a 2,98 e temperatura entre  $400$  e  $650^\circ C$ , atingindo o equilíbrio termodinâmico em todas as temperaturas testadas. Foi obtido razão  $H_2/CO$  igual a 6 para a menor temperatura, mostrando que a reação de *shift* ocorre simultaneamente. Entretanto, esta razão diminuiu com o aumento da temperatura, uma vez que a reação de *shift* é termodinamicamente desfavorável em temperaturas mais elevadas. Além disso, o catalisador não apresentou desativação durante 200 h em  $650^\circ C$ , mostrando-se ativo e estável para a reforma a vapor do metano.



**Figura 2.2-** Efeito da temperatura e razão  $H_2O/CH_4$  em  $P=1$  bar (A) e efeito da temperatura e pressão em  $H_2O/CH_4=3$  (B) nos valores de equilíbrio da reforma a vapor de metano. Adaptado de LIU *et al.* (2002).

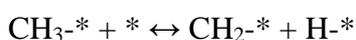
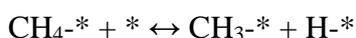
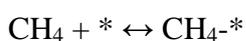
O mecanismo da reação de reforma a vapor de metano sobre catalisadores convencionais de Ni segue as seguintes etapas (HUANG, GOODENOUGH, 2009):

A H<sub>2</sub>O reage com a superfície dos átomos de Ni, gerando espécies de oxigênio adsorvido e hidrogênio gasoso:

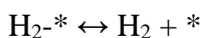
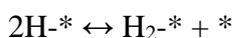
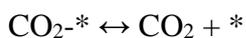
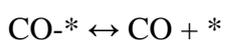
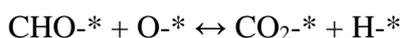
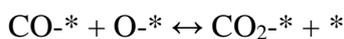
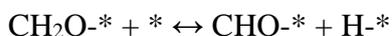
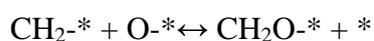


Onde \* é um sítio superficial.

CH<sub>4</sub> é adsorvido na superfície do Ni e se dissocia formando radicais CH<sub>x</sub>:



Os radicais CH<sub>x</sub> reagem com as espécies de oxigênio adsorvido, formando CH<sub>2</sub>O, CHO, CO e CO<sub>2</sub> quimissorvidos. CO e CO<sub>2</sub> são produtos da dissociação de CHO e CH<sub>2</sub>O, enquanto H<sub>2</sub> é produto da reação entre espécies de H adsorvidas.



### 2.2.2 Catalisadores empregados

Os catalisadores mais amplamente utilizados para reação de reforma a vapor do metano consistem em catalisadores de níquel suportado, devido a sua alta atividade e baixo custo. Entretanto, são propensos à desativação por deposição de carbono, mesmo com a razão vapor d'água/metano termodinamicamente fora do regime de formação de carbono (BAHARUDIN, WATSON, 2017). Os metais nobres, como Pt, Rh, Ru, Pd e Ir,

demonstraram alta atividade e maior resistência à desativação. Porém, seu alto custo não justifica sua aplicação industrial (JONES, JAKOBSEN, *et al.*, 2008).

O níquel, por sua vez, é ativo apenas se disperso em um suporte, que aumente sua área específica e assegure que os pequenos cristalitos de Ni não se aglomerem, sofrendo sinterização. O suporte deve ter porosidade para permitir que os gases reagentes atinjam a superfície do Ni e alta estabilidade térmica, visto que a reação é altamente endotérmica e ocorre em temperatura elevadas. Os suportes são geralmente ácidos, e a escolha deve levar em conta o nível de acidez, visto que a acidez pode levar ao craqueamento de hidrocarbonetos, acarretando na formação de coque. A alumina é muito utilizada como suporte porque tem baixo custo, estabilidade térmica, elevada área específica e porosidade (BAHARUDIN, WATSON, 2017).

JIMÉNEZ-GONZÁLEZ *et al.* (2013) estudaram as propriedades estruturais de catalisadores  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Foi observada a presença das fases de NiO e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  nos catalisadores na difração de raios X, com predomínio da fase de aluminato de níquel. O catalisador  $70\%\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  obteve a maior razão  $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ , determinada por redução a temperatura programada. Após redução em  $850^\circ\text{C}$  sob fluxo de  $\text{H}_2$ , apenas a fase cristalina de níquel metálico foi observada no DRX e obteve-se partículas de níquel com tamanho médio de 6 nm, de acordo com análise de microscopia de transmissão eletrônica. Sendo assim, a impregnação de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  em suporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostrou-se vantajosa, obtendo-se alta dispersão metálica do níquel e alta atividade para reação de reforma a vapor do metano.

Avanços da literatura mostraram que a adição de um segundo metal ao níquel pode modificar as propriedades das partículas de Ni, como resultado da formação de uma liga bimetálica. WU *et al.* (2013) estudaram o efeito da adição de um segundo metal (Au, Ag, Sn, Cu, Co, Mo, Fe, Gd) ao Ni no desempenho dos catalisadores. Os catalisadores bimetálicos apresentaram, em geral, melhor desempenho catalítico, em termos de atividade, resistência à deposição de coque, sinterização e seletividade a hidrogênio, atribuído a um efeito sinérgico entre o segundo metal e o Ni, pela formação de uma liga bimetálica superficial.

O estudo de TRIMM (1999) mostrou que a adição de um metal de transição ao Ni (Sn, Sb, Bi, Ag, Zn e Pb) contribui para diminuir a formação de coque. O mecanismo de inibição foi baseado na interação entre os níveis eletrônicos p ou d desses metais com o

nível 3d do Ni, evitando a formação da ligação carbono (2p)-níquel (3d), responsável pela formação do carbeto de níquel, precursor do coque. Outra explicação seria a formação de um cluster níquel/metal de tamanho limitado, que não permite a adsorção do número de átomos de carbono necessários para formação de coque por polimerização.

LISBOA *et al.* (2005) estudaram catalisadores Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com Mg e Ca para a reforma a vapor do metano. A adição de metais alcalinos é frequentemente utilizada com intuito de suprimir a formação de carbono, devido à neutralização da acidez do suporte, suprimindo reações de craqueamento e polimerização, e ao controle do tamanho de partícula do níquel. Houve aumento na conversão de metano ao adicionar os promotores. Os resultados de quimissorção de H<sub>2</sub> apontam para o aumento da área metálica exposta de Ni ao adicionar MgO. Além disso, observou-se a formação de carbono mais instável, oxidado em menor temperatura. A presença de Mg reduziu o tamanho de partícula de Ni, inibindo a formação de carbono menos reativo, devido ao bloqueio dos sítios necessários para nucleação do grafeno. Já com a adição de CaO, não se observou modificação nas partículas de Ni, de modo que seu efeito promotor se deve ao aumento da gaseificação do carbono depositado.

ANGELI *et al.* (2014) abordaram em sua revisão da literatura o desenvolvimento de catalisadores ativos para reação de reforma em temperaturas mais baixas, no intuito de diminuir o gasto energético do processo. Os autores destacaram a escassez de estudos sobre o efeito do suporte e promotores na atividade da reação em baixa temperatura. O efeito do suporte no desempenho do catalisador é de suma importância, uma vez que pode influenciar na estabilidade e na atividade catalítica. O suporte pode influenciar na atividade indiretamente, ao aumentar a dispersão metálica, mas também diretamente na reação, facilitando a adsorção dos reagentes. CeO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> mostraram os melhores resultados em termos de atividade e menor formação de coque.

MATSUMURA e NAKAMORI (2004) testaram catalisadores 20%Ni/SiO<sub>2</sub> e 5-20%Ni/ZrO<sub>2</sub> e compararam seu desempenho com 20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para a reação em 500 °C, os catalisadores obtiveram em torno de 15-25% de conversão de metano, com velocidade espacial F/W 15,0 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=2,0. Ni/SiO<sub>2</sub> desativou completamente em 4 h de reação, provavelmente devido à oxidação das partículas de Ni mostrada pela análise de DRX após o teste, visto que a formação de coque foi baixa. Ni/ZrO<sub>2</sub> foi o mais ativo e estável dentre os catalisadores, tanto para 5% de Ni quanto

para 20% de Ni, que obteve maior conversão de metano. Foi observado que o Ni estava totalmente reduzido após a reação e que o acúmulo de água na superfície da zircônia leva à formação de grupos OH, importantes para reação.

ANTZARA *et al.* (2016) estudaram catalisadores de 40% m/m NiO suportado em óxidos transportadores de oxigênio, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para reação de reforma a vapor convencional e com recirculação química, que consiste em ciclos de reoxidação do catalisador em presença de ar. Os materiais foram testados na reação em 650 °C e razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=3. NiO/TiO<sub>2</sub> e NiO/SiO<sub>2</sub> apresentaram conversão em torno de 50%, que rapidamente decaiu para 10% em 2h de reação. NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO/ZrO<sub>2</sub> e Ni/NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtiveram acima de 80% de conversão e menos de 8% de queda na conversão para reação de reforma convencional. A possível causa da desativação foi a oxidação do Ni, visto que a caracterização pós teste mostrou a oxidação do metal suportado em TiO<sub>2</sub>, enquanto manteve-se metálico no Ni/ZrO<sub>2</sub>. Para reação com recirculação química, NiO/ZrO<sub>2</sub> obteve o melhor desempenho, com diminuição na conversão de apenas 2% após 20 ciclos de reoxidação.

ROH *et al.* (2003) estudaram catalisadores Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reação de reforma a vapor e oxi-reforma do metano. Os catalisadores obtidos por impregnação úmida de Ce-ZrO<sub>2</sub> (1/4/95) seguida pela impregnação de Ni, variando a concentração de 3-15%. Nos catalisadores Ni/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foram identificadas três fases na análise de redução a temperatura programada: espécies de NiO livres; NiO com forte interação com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> altamente dispersos. Nos catalisadores Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não foi identificado NiO livre, de modo que a adição de Ce-ZrO<sub>2</sub> aumentou a interação do NiO com o suporte. O catalisador 12%Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obteve a maior atividade, atingindo a condição de equilíbrio termodinâmico e permanecendo estável por 16 h na reação de reforma a vapor do metano, em 750 °C e H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=1. O predomínio de espécies NiO com forte interação com suporte levou à alta atividade e estabilidade. O recobrimento com Ce-ZrO<sub>2</sub> preveniu a formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o que aumentou a estabilidade.

A céria tem sido amplamente utilizada como suporte ou promotor em reações de reforma do metano, devido não somente à sua estabilidade térmica e resistência mecânica, mas também à sua alta capacidade de estocagem de oxigênio, removendo por oxidação o carbono depositado na superfície do catalisador. Sob as condições da reação, o catalisador está em estado reduzido, de modo que a CeO<sub>2</sub> tem vacâncias de oxigênio presentes na

superfície, que facilitam a mobilidade do oxigênio. Moléculas de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> se dissociam na superfície, de modo que o oxigênio formado pode reoxidar a céria (ANGELI, MONTELEONE, *et al.*, 2014).

KATTA *et al.* (2010) sintetizaram CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (CZ, 1:1), CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CL, 8:2) e CeO<sub>2</sub> (C) de referência para estudar a influência da adição de ZrO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como promotores em soluções sólidas de CeO<sub>2</sub>. Os resultados de DRX indicaram a formação da solução sólida, pelo deslocamento dos picos de difração e ausência de outras fases de zircônia e lantânia. Nas amostras de céria dopada, não se observou aumento significativo do tamanho de cristalito com aumento da temperatura de calcinação, devido à formação de uma estrutura mais estável. Além disso, não houve variação no parâmetro de rede e uma redução menos acentuada na área específica comparado à céria pura, sobretudo para a amostra CL, que teve, então, melhor estabilidade térmica com resistência à sinterização.

SILVA *et al.* (2013) estudaram o efeito da adição de CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como promotores em catalisadores Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para reforma a vapor e oxidativa do metano. A adição dos promotores aumentou a conversão de metano na reforma a vapor e oxidativa acima de 500 °C, o que foi atribuído à capacidade de estocar e liberar oxigênio da céria. Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou melhor desempenho na reforma a vapor do que na oxidativa, o que pode ser atribuído ao aumento da propriedade redox da céria.

DAN *et al.* (2012) estudaram o efeito da modificação do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com CeO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em catalisador de níquel. Foi observado que a adição de CeO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentou a dispersão metálica do Ni. A adição de 6% de céria aumentou em 10% a conversão de metano para reação em 550 °C. Na reação em 700 °C, todos os catalisadores de Ni obtiveram conversões próximas de 100%, entretanto, Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permaneceu estável por 48h de reação, enquanto Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram queda na conversão.

DE ABREU *et al.* (2012) sintetizaram catalisadores 5%Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes razões Ce/Zr, para avaliar o desempenho na reforma a vapor do metano, durante 6h de reação em 700 °C e razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=2. O catalisador com maior concentração de CeO<sub>2</sub>, Ni<sub>(0,8Ce<sub>0,2</sub>Zr)Al</sub>, obteve a maior conversão de metano e menor formação de carbono. Foi observada a formação de solução sólida CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e partículas de CeO<sub>2</sub> segregadas, o que pode ter favorecido a adsorção de H<sub>2</sub>O e, conseqüentemente, a

gaseificação do carbono depositado. Além disso, o DRX *in situ* com ativação em H<sub>2</sub> mostrou que esse catalisador obteve menor tamanho de cristalito de Ni<sup>o</sup>.

BIDART *et al.* (2016) desenvolveram catalisadores Ni-Ce-La/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com intuito de obter catalisadores viáveis para reforma a vapor do metano, com alta resistência à deposição de carbono, que mantenham alta atividade catalítica e tenham baixo custo de produção. Essa invenção apresenta ganhos econômicos, visto que não utiliza metais nobres, de alto custo, ou metais alcalinos, que diminuem a atividade. Catalisadores com 7,8% m/m de NiO, 3,0% m/m de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,0% m/m de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram obtidos por impregnação úmida simultânea e calcinados em 450 °C. Os catalisadores apresentaram menor taxa de formação de carbono comparados a catalisadores comerciais de pré-reforma e atividade catalítica satisfatória em condições mais brandas, em temperatura de reação 450-550 °C e velocidade espacial 3000h<sup>-1</sup>-6000h<sup>-1</sup>.

Catalisadores de metais nobres foram amplamente estudados na literatura, mostrando alta atividade e resistência à formação de carbono. Contudo, seu custo elevado dificulta a aplicação industrial. Estudos mais recentes apontaram que o uso de óxidos com alta mobilidade de oxigênio como suporte ou promotores é eficiente para remover por oxidação o carbono depositado na superfície do níquel, aumentando a estabilidade do catalisador, dentre os quais, CeO<sub>2</sub> tem ganhado destaque. ZrO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também mostraram resultados positivos, sobretudo quando adicionados como promotor. A adição desses óxidos pode, também, aumentar a dispersão metálica do Ni e sua redutibilidade.

### **2.2.3 Desafios da reação**

A reação de reforma a vapor do metano é comercializada desde os anos 1960s. Contudo, esforços ainda são feitos para melhorar a eficiência do processo, necessitando de informações cada vez mais detalhadas sobre o processo e os catalisadores.

A unidade de reforma a vapor é composta pelo reformador primário, que consiste em reatores tubulares de aproximadamente 10 m de comprimento, localizados dentro de um forno que fornece a energia térmica necessária para reação e a temperatura desejada. Algumas configurações contêm um pré-reformador adiabático, para minimizar o risco de envenenamento com enxofre e a formação de carbono no reformador primário. Idealmente, a reforma a vapor deve ser operada em alta temperatura, baixa pressão e alta razão vapor d'água/metano, como mostrado na seção 2.2.1. Nos reformadores industriais,

são utilizadas pressões entre 20-40 bar, devido às altas pressões requeridas nas etapas subsequentes ao reformador e a necessidade de alto rendimento e menor queda de pressão (SEHESTED, 2006).

A alta temperatura, a presença de hidrocarbonetos e a alta pressão de vapor d'água submetem o catalisador a condições severas. Como explicitado na seção 2.2.2, os catalisadores de níquel são os mais empregados. Quatro desafios podem ser destacados: atividade catalítica, envenenamento com enxofre, formação de carbono e sinterização do níquel (SEHESTED, 2006). Tais desafios estão interligados e serão expostos a seguir.

A natureza dos sítios ativos do Ni ainda é discutida no meio acadêmico. Estudos de DFT indicam que os principais sítios ativos são sítios degrau. Espécies como H e CO têm energias de adsorção similares em sítios degrau ou terraço, mas C e OH se adsorvem mais fortemente em sítios degrau. Dados da literatura mostram que a densidade de sítios degrau tem maior influência na atividade catalítica do que a área metálica do Ni. Além disso, foi observado para partículas pequenas que a densidade de sítios degrau diminui com o aumento do tamanho de partícula. Sendo assim, a dispersão metálica influencia na atividade catalítica (SEHESTED, 2006).

O envenenamento com enxofre é comum nos catalisadores em reações de reforma a vapor. Todos os compostos contendo enxofre na alimentação são convertidos em sulfeto de hidrogênio sob as condições de reforma. O átomo de S no  $H_2S$  se adsorve fortemente na superfície do Ni. O efeito do envenenamento depende da capacidade de adsorção do enxofre, isto é, da área específica do Ni e a forma do catalisador *pellet*. Em catalisadores com formas mais avançadas, como pellets do tipo cilindros ocos, a adsorção é mais rápida, ocorrendo em uma menor parte do leito catalítico (SEHESTED, 2006).

Como previamente mencionado, a reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos pode levar à formação de carbono. A deposição de carbono na superfície do catalisador causa sua desativação, além de outros problemas, como aumento da queda de pressão e perda de vida útil dos reatores tubulares (SEHESTED, 2006).

Os três principais tipos de carbono formados nos reformadores são o carbono pirolítico, polimérico encapsulante e filamentosos. O carbono pirolítico é formado pelo craqueamento térmico de hidrocarbonetos em temperaturas acima de 600 °C, se depositando na superfície do catalisador. O carbono encapsulante é formado quando a

fonte de hidrocarbonetos é rica em compostos aromáticos, formando um filme encapsulante de radicais  $\text{CH}_x$  envolvendo a superfície do Ni. A forma mais comum de deposição de carbono é o carbono filamentosos, podendo ocorrer na superfície do Ni acima de 300 °C. O carbono filamentosos se forma a partir da difusão do C pelo cristal de Ni, a nucleação e crescimento do filamento com o Ni ficando no topo (UCHIDA, HARADA, 2019). A formação de carbono filamentosos pode bloquear o reator e causar queda de pressão sem, necessariamente, afetar a atividade catalítica, uma vez que o níquel permanece acessível na extremidade do filamento (TRIMM, 1988).

A minimização de coque no processo requer mínima formação de coque e máxima remoção, por gaseificação do carbono. A formação de coque requer mais sítios ativos adjacentes do que a reforma a vapor. Dessa maneira, o controle da quantidade de sítios de Ni adjacentes pode favorecer a reação de reforma em detrimento da formação de coque. A adição de um dopante é uma alternativa para que a área de Ni disponível entre o segundo metal tenha o tamanho adequado para evitar a formação de carbono. A adição de alguns metais preciosos é atrativa porque além do controle do tamanho de partícula de Ni, são mais ativos para a reação de reforma, como o Rh e Ru. Metais como Pt e Ir também são candidatos porque catalisam a gaseificação do carbono (TRIMM, 1988).

Os catalisadores heterogêneos são preparados com a maior área superficial possível, para maximizar a superfície de contato com os reagentes. Porém, essa estrutura é termodinamicamente instável e, dada a energia de ativação necessária, os catalisadores irão se reorganizar para uma estrutura de menor energia superficial, ocorrendo a sinterização, que é o aumento do tamanho de partícula, com perda de área superficial e porosidade. Em geral, a sinterização é significativa entre 1/3 e 1/2 do ponto de fusão do sólido. O processo envolve várias reações no estado sólido e a presença de vapor d'água acelera tais reações (TRIMM, 1988).

A sinterização do Ni nos catalisadores de reforma a vapor influencia os outros três desafios citados acima. A atividade catalítica depende do tamanho de partícula do Ni, a capacidade de adsorção de S é determinada pela área metálica do Ni e a formação de carbono também é limitada pelo tamanho de partícula. Para todos os casos, a sinterização leva à perda de atividade (SEHESTED, 2006).

A reação de reforma a vapor ocorre, geralmente, em reatores tubulares metálicos, contendo o leito catalítico empacotado de  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  particulado (BAHARUDIN,

WATSON, 2017). Devido ao processo ser altamente endotérmico, a reação requer grande quantidade de calor, que é cedido para o sistema catalítico por uma fonte externa, como trocadores de calor casca e tubo, a partir da queima de combustíveis. A transferência de calor da fonte para o sistema de reação é considerada uma das etapas mais críticas do processo (RICCA, PALMA, *et al.*, 2017).

A resistência à troca de calor ocorre na parede do reator, no leito catalítico e na interface gás-leito catalítico. A transferência de calor é limitada nos leitos catalíticos empacotados, resultando em um gradiente de temperatura, o que leva ao mau aproveitamento de todo o leito. Por isso, para obter a temperatura desejada no sistema catalítico, é necessária temperatura ainda mais elevada na fonte de aquecimento e materiais mais resistentes, aumentando o custo do processo (RICCA, PALMA, *et al.*, 2017). No reformador primário, a temperatura de saída deve ser de 800 a 900 °C, o que requer que o gás de saída da câmara de combustão esteja além de 1000 °C, sendo necessário utilizar materiais mais resistentes e, conseqüentemente, aumentando o custo do processo (GIROUX, HWANG, *et al.*, 2005). Além disso, a baixa convecção de calor faz com que o tempo de contato para atingir a conversão desejada seja maior (RICCA, PALMA, *et al.*, 2017).

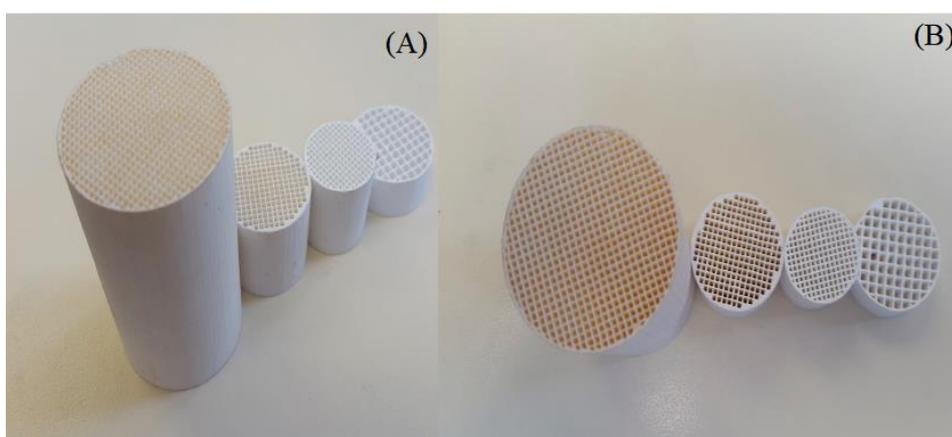
Os catalisadores particulados, sob o peso do leito empacotado, podem sofrer desgaste. O ambiente químico agressivo da reforma a vapor, como alta temperatura, alta pressão parcial de H<sub>2</sub> e vapor d'água e mudanças bruscas de temperatura, pode enfraquecer os catalisadores particulados, causando atrito e bloqueio no leito catalítico, decorrendo em perda de atividade e queda de pressão no reator (GIROUX, HWANG, *et al.*, 2005).

Visando a otimização do processo, é preciso atentar-se não apenas à formulação do catalisador, mas a sua estrutura. Estudos recentes investigam o uso de monolitos como suporte catalítico, em que a transferência de calor é aumentada, atenua-se o gradiente de temperatura ao longo do leito e evita-se a formação de pontos quentes. Catalisadores monolíticos do tipo colmeia tem queda de pressão muito baixa (duas ordens de grandeza mais baixas que os leitos empacotados), alta área superficial geométrica e alta resistência mecânica, enquanto os particulados sofrem desgaste (GIROUX, HWANG, *et al.*, 2005, HECK, GULATI, *et al.*, 2001, RICCA, PALMA, *et al.*, 2017).

## 2.3 Catalisadores Monolíticos

### 2.3.1 Propriedades e aplicações dos monolitos

Os monolitos são estruturas de blocos uniformes, compostas de canais paralelos ou interconectados, que podem ser extrudados em diferentes formas e tamanhos, comumente feitos de material cerâmico, metálico ou plástico (menos comum). Os monolitos apresentam melhor transferência de massa, baixa queda de pressão, maior estabilidade térmica e resistência mecânica do que os catalisadores convencionais em pó e *pellets* geralmente utilizados. A Figura 2.3 apresenta exemplos de monolitos (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).



**Figura 2.3-** Monolitos de diferentes tamanhos; vista lateral (a) e superior (b) (fonte: GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).

Os suportes monolíticos tem baixa área específica. Por isso, são recobertos por um óxido de alta área específica, por exemplo,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , em que a fase ativa (metal ou óxido metálico) será dispersa. Em geral, o monolito é mergulhado em solução contendo os sais precursores do catalisador, chamada de *washcoat*, é seco e, então, tem o ganho de massa medido. O catalisador é calcinado para decompor os sais precursores e assegurar a boa aderência entre o óxido obtido e as paredes dos monolitos (HECK, GULATI, *et al.*, 2001).

Uma medida utilizada para caracterizar os monolitos é o *cpsi* (*cells per square inch*; células por metro quadrado), determinada pelo número de canais, diâmetro e espessura das paredes. Com o *cpsi*, pode-se calcular a área geométrica superficial dos monolitos, ou seja, a soma das áreas de todos os canais sobre os quais o catalisador é

depositado. Essa característica traz a principal vantagem dos monolitos, a elevada área geométrica para escoamento dos reagentes, resultando em pequena resistência ao escoamento e baixa queda de pressão. As altas áreas geométricas permitem um reator mais leve e compacto que os leitos com catalisadores particulados. Além disso, o uso de monolitos permite a fácil limpeza por ar ou lavagem química (HECK, GULATI, *et al.*, 2001).

Em alguns casos, os reatores monolíticos podem operar em velocidades espaciais significativamente maiores que os reatores com *pellets*. A redução do tamanho do reator, além de reduzir o custo do processo, traz o benefício de que um reator menor pode ser mais rapidamente aquecido à temperatura desejada. Por convenção, para o cálculo da velocidade espacial, é considerado o volume total ocupado pelo monolito (GIROUX, HWANG, *et al.*, 2005).

O primeiro monolito utilizado em larga escala foi a cordierita, material cerâmico constituído de magnésia, alumina e sílica ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), em exaustores de automóveis em 1970. A cordierita tem baixo coeficiente de expansão térmica, resultando em alta resistência à fratura devida ao choque térmico, elevada temperatura de fusão (1465 °C) e resistência à oxidação. Os monolitos metálicos apareceram em 1990, com aplicação em plantas de energia, decomposição de ozônio, entre outras. Esses materiais têm como vantagem paredes mais finas, então maior área para mesmo cpsi, e menor queda de pressão. Além disso, transferem calor com maior rapidez, devido à sua alta condutividade térmica. Por outro lado, têm maior coeficiente de expansão térmica, precisando de técnicas especiais para aderência do *washcoat* (HECK, GULATI, *et al.*, 2001).

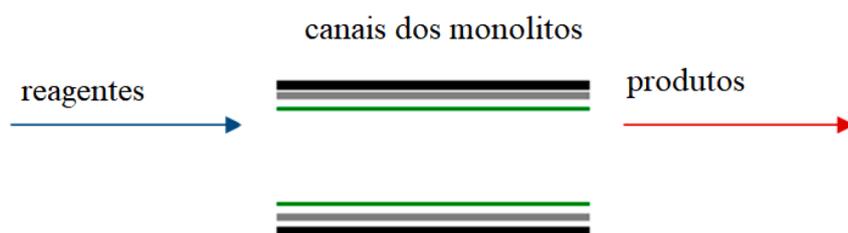
Os monolitos cerâmicos de cordierita são amplamente utilizados e não apresentam grandes problemas de incompatibilidade com os componentes dos catalisadores. Metais preciosos não migram para o suporte monolítico, nem os componentes da cordierita migram para o *washcoat*, mesmo em presença de vapor d'água e em atmosfera redutora. A porosidade da cordierita assegura boa aderência da camada de catalisador que contém a fase ativa. Para suportar catalisadores em monolitos metálicos, é necessário atentar-se quanto à compatibilidade entre o metal e o catalisador depositado. Os monolitos metálicos são geralmente compostos por alumínio, *Fecralloy* (liga Fe-Cr-Al), outras ligas ou aço inoxidável. Componentes da liga metálica, em condições de alta temperatura e sob vapor d'água, podem migrar para a camada de catalisador, causando contaminação (GIROUX,

HWANG, *et al.*, 2005). Os monolitos cerâmicos oferecem, além da melhor aderência, menor sensibilidade à corrosão e menor custo (CYBULSKI, MOULIJN, 1997).

### 2.3.2 Metodologia de síntese dos monolitos

A extrusão é o método de síntese de monolitos cerâmicos mais amplamente utilizado. Os catalisadores monolíticos podem ser do tipo incorporado ou do tipo revestido. O catalisador incorporado pode ser de dois tipos: (i) a fase ativa é impregnada em um monolito cerâmico de alta área específica; (ii) a fase ativa ou seus precursores são misturados a outros componentes para extrudar o catalisador pronto na forma monolítica. No tipo revestido, um monolito de baixa área específica, como a cordierita, é recoberto com um óxido poroso, de área elevada, para dispersar a fase ativa, ou o catalisador pronto é depositado no monolito (AVILA, MONTES, *et al.*, 2005).

A síntese dos monolitos envolve a aplicação de um suporte secundário seguida da adição da fase ativa. Os monolitos têm área específica muito baixa, de modo que é necessária a aplicação do suporte secundário, geralmente adicionado antes da fase ativa para melhorar a dispersão e aderência. Os reagentes passam pelos canais paralelos, entrando em contato com a fase ativa e sendo convertidos em produtos. A Figura 2.4 ilustra o processo (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).



**Figura 2.4-** Reagentes passando pelos canais dos monolitos e sendo convertidos em produtos; legenda: linha preta=parede dos monolitos, linha cinza= suporte secundário, linha verde= camada de fase ativa do catalisador (adaptado de GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).

Como mencionado na seção anterior, os monolitos podem ser feitos, principalmente, de material cerâmico ou metálico, que diferem em suas propriedades e têm suas vantagens e desvantagens. Monolitos cerâmicos têm melhor porosidade, que resulta em melhor aderência do catalisador e alta estabilidade térmica, devido ao baixo coeficiente de expansão térmica. Já os monolitos metálicos têm melhor transferência de

calor, menor queda de pressão devido às paredes mais finas e maior estabilidade mecânica (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).

A aderência do catalisador ao monolito cerâmico é mais eficiente, devido à sua maior rugosidade e compatibilidade química com os componentes do catalisador. Para os monolitos metálicos, uma etapa de pré-tratamento é necessária antes da deposição da camada de catalisador, a fim de modificar a superfície metálica para favorecer a ancoragem do catalisador, melhorando a sua adesão e aumentando o tempo de vida útil do catalisador estruturado (LAGUNA, DOMÍNGUEZ, *et al.*, 2016). Diferentes pré-tratamentos foram desenvolvidos, mas não serão abordados nessa revisão, uma vez que o enfoque do trabalho será o monolito cerâmico cordierita.

A metodologia para deposição do catalisador deve preservar suas propriedades texturais, fases cristalinas e dispersão da fase ativa. Deve-se obter um recobrimento homogêneo, com a quantidade de catalisador desejada e perfeitamente aderida às paredes do monolito (LAGUNA, DOMÍNGUEZ, *et al.*, 2016).

O método mais versátil e amplamente utilizado para deposição do catalisador no monolito é o *washcoating*. O método consiste na imersão da estrutura monolítica em uma suspensão contendo o catalisador ou seus precursores e retirada em uma velocidade controlada. Após o revestimento, o excesso de líquido é removido, o monolito é seco e pesado para controlar a quantidade de material depositado. O procedimento deve ser repetido quantas vezes for necessário para atingir a quantidade de catalisador depositado desejada, ou até que não haja mais ganho de massa, observando se não há obstrução dos canais do monolito. Por fim, o catalisador é calcinado, obtendo uma camada fina depositada no suporte estruturado (LAGUNA, DOMÍNGUEZ, *et al.*, 2016).

A síntese do catalisador monolítico pode ser feita, de modo geral, das seguintes maneiras: (1) aplicação do suporte secundário, seguida pela aplicação da fase ativa; (2) aplicação da fase ativa sobre o suporte secundário, seguida pela aplicação do catalisador no monolito; (3) deposição simultânea do suporte secundário e da fase ativa.

#### 2.3.2.1 Aplicação do suporte secundário

O suporte secundário deve ser um óxido de alta área específica. A  $\gamma$ -alumina é a mais utilizada, uma vez que tem alta área específica e porosidade. A aplicação do suporte secundário é feita, em geral, pelo método do *washcoating*, seguindo procedimento

descrito acima. Os tipos de suspensão mais utilizados para recobrir os monolitos cerâmicos com alumina são a suspensão coloidal, sol-gel e a lama (*slurry*) (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).

A suspensão coloidal e o sol-gel são técnicas de preenchimento dos poros, que têm menor redução na área dos canais dos monolitos, mas é limitada pelo volume de macroporos do monolito e é melhor aplicável para catalisadores com alta atividade. A suspensão lama leva à maior redução na área disponível dos canais, mas permite maior quantidade de catalisador depositado, sendo aplicável para catalisadores menos ativos (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).

Na aplicação de alumina com suspensão coloidal ocorre o preenchimento dos macroporos da cordierita, obtendo resultados satisfatórios de recobrimento do monolito. Boemita ( $\text{AlOOH}$ ) em pó com ácido clorídrico foram utilizados para produzir a solução coloidal, seguida de calcinação para obter a  $\gamma$ -alumina recobrindo o monolito. A alumina coloidal, disponível comercialmente, também pode ser dispersada em solução aquosa para obter a suspensão coloidal (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).

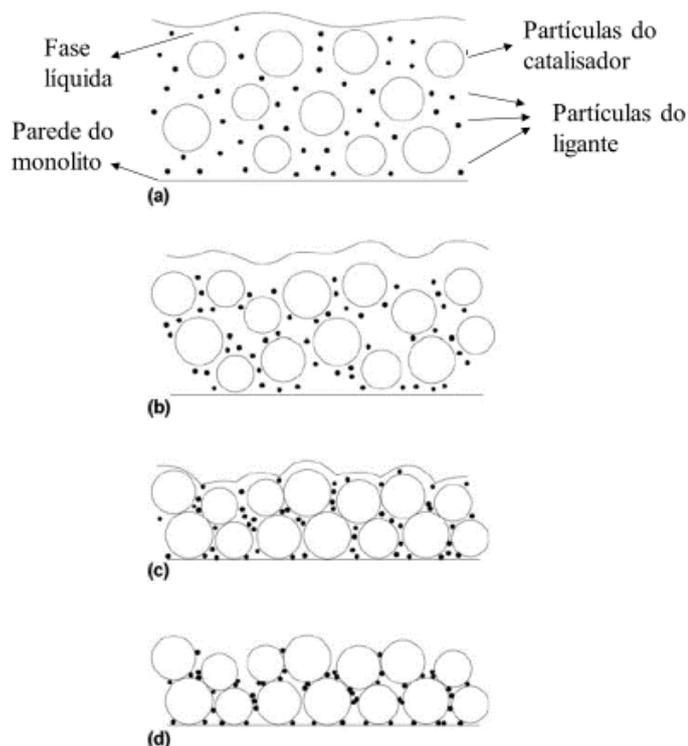
Outros autores (GIANI, CRISTIANI, *et al.*, 2006, KOO, JOO, *et al.*, 2011, VALENTINI, GROPI, *et al.*, 2001) utilizaram boemita altamente dispersível como precursor de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dissolvida em solução aquosa de  $\text{HNO}_3$ . A adição de  $\text{HNO}_3$  resulta na repulsão entre as partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  carregadas positivamente, pela adsorção de  $\text{H}^+$  do ácido, sendo o pH ótimo para uma solução estável entre 4 e 6 (KOO, JOO, *et al.*, 2011). VALENTINI *et al.* (2001) estudaram o efeito da razão  $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , de modo que obtiveram melhor aderência para razões até 2 mmol/g, além de observarem que o aumento da temperatura de calcinação também melhora a aderência da camada de alumina.

A mistura sol-gel contendo o material que será aplicado como suporte secundário preenche todos os poros da cordierita. Três formas podem ser utilizadas para preparar a solução para aplicar a alumina: mistura de pseudoboemita com uréia e ácido nítrico, hidrólise de cloreto de alumínio e hidrólise de alumínio-tri-sec-butóxido, sendo a primeira a mais empregada (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017). Um procedimento geralmente utilizado consiste na preparação da solução contendo pseudoboemita, uréia e ácido nítrico 0,3M em razão mássica 2:1:5. O ácido faz a alumina formar aglomerados carregados positivamente, que se repelem, evitando a formação de redes tridimensionais grandes. A uréia ajuda a manter a baixa viscosidade da solução, evitando que a gelificação seja

acentuada (NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001). O sol-gel pode ter vantagens com relação à suspensão coloidal, devido à forte aderência ao monolito, visto que a camada de alumina se forma a superfície dos canais (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).

No revestimento com a lama (*slurry*), a camada de material é depositada nas paredes dos canais do suporte monolítico. As principais vantagens desse método são a menor distância difusional entre a fase ativa do catalisador e os reagentes passando pelos canais e a maior quantidade de material que pode ser depositada, uma vez que não é limitada pelo volume de macroporos. A suspensão é composta por partículas grandes do material a ser depositado, maiores que os macroporos da estrutura (alguns micrometros), e um agente ligante, tipicamente com tamanho de partícula menor em duas ordens de grandeza (NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001). O material depositado pode ser o suporte secundário ou o catalisador em pó previamente sintetizado.

O princípio da deposição com a suspensão lama é ilustrado na Figura 2.5. A lama contendo o catalisador e o agente ligante é inserida nas paredes dos canais do monolito, (Figura 2.5-a), a secagem se inicia e as partículas se aproximam (Figura 2.5-b). À medida que o líquido evapora, inicialmente as partículas grandes se ligam (Figura 2.5-c) e então as partículas do ligante se depositam entre as partículas maiores devido às forças capilares, ao término da secagem (Figura 2.5-d). O agente ligante tem a função de facilitar a deposição da fase óxida, porque uma vez que as partículas são grandes, a superfície de contato entre elas é pequena e a interação seria insuficiente para a adesão adequada do catalisador. Para deposição da alumina, uma alumina coloidal, como a pseudoboemita, pode ser usada como agente ligante. O pH e a viscosidade da lama são parâmetros importantes a serem considerados (NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001).



**Figura 2.5-** Esquema do processo de deposição com a suspensão lama: (a) suspensão em contato com a superfície do monólito; (b) início da secagem, partículas suspensas; (c) partículas de catalisador em contato; (d) partículas de ligante depositadas na interface das partículas de catalisador, na etapa final de secagem (adaptado de NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001).

### 2.3.2.2 Aplicação da fase ativa

A aplicação da fase ativa envolve a imersão do monólito revestido com o suporte secundário em solução contendo os precursores metálicos, remoção do excesso de líquido dos canais, secagem e calcinação. Os métodos assemelham-se aos de catalisadores convencionais, e os mais utilizados são a impregnação úmida, deposição-precipitação e sol-gel (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017). Com os dois últimos métodos, o suporte secundário e a fase ativa podem ser depositados simultaneamente, realizando a síntese em uma única etapa.

Na impregnação úmida, o precursor metálico é dissolvido em água ou outro solvente, de modo que a concentração da solução produz a quantidade de metal depositado. O monólito é mergulhado nessa solução, com tempo controlado para evitar a adsorção em excesso do metal. O excesso de solução é removido dos canais do monólito, ocorre a secagem e a calcinação para obter a fase óxida desejada (NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001). VERGUNST *et al.* (2001) avaliaram o efeito da concentração da solução de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), variando entre 0,1; 0,5; 1,0 e 2,0 M. Após a imersão

nestas soluções por 1 h, secagem e calcinação em 450 °C, os perfis foram avaliados visualmente, após cortar os monolitos em duas partes no sentido do comprimento. A solução mais concentrada (2,0 M) resultou no recobrimento mais uniforme da superfície do monolito, obtendo a distribuição mais homogênea do NiO.

O método da deposição-precipitação envolve a precipitação de um sal do metal com uma base. A uréia é o agente precipitante mais comumente utilizado. O monolito é imerso na solução contendo os precursores metálicos e a uréia, é seco e calcinado. Durante a calcinação, a uréia se decompõe, ocasionando o aumento do pH, o que leva à precipitação da fase óxida desejada. Entretanto, com esse método é mais difícil se obter uma camada homogênea, em comparação com a impregnação (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).

O método sol gel pode ser utilizado para implementar simultaneamente o suporte secundário e a fase ativa. Em um exemplo da técnica, nitrato de lantânio e nitrato de níquel são adicionados à solução de boemita, que tem o pH ajustado e um agente ligante adicionado. O monolito é mergulhado na solução, seco e calcinado, obtendo a camada de suporte secundário e a fase ativa depositada (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017).

Outros autores (GUIOTTO, PACELLA, *et al.*, 2015, RODRIGUES, KRALEVA, *et al.*, 2016) utilizaram o método dos citratos para deposição do suporte e da fase ativa em única etapa. Ácido cítrico é adicionado em proporção equimolar aos cátions metálicos dos sais precursores das fases óxidas desejadas, formando um quelato homogêneo entre os cátions metálicos e os ânions citrato. Sob aquecimento, a solução forma um líquido viscoso, em que os monolitos são imersos. A técnica apresentou boa aderência do catalisador ao monolito cordierita.

A escolha da metodologia de síntese adequada é essencial para obter uma boa distribuição das espécies ativas no suporte monolítico e adesão satisfatória da camada de catalisador às paredes do monolito. Caso contrário, ocorrerá a degradação e perda do material depositado. Para a reação de reforma a vapor do metano, é de suma importância que os catalisadores monolíticos sejam resistentes em temperaturas elevadas e em presença de vapor d'água. Além de alta aderência do catalisador, é importante obter boa dispersão metálica do níquel e redutibilidade, para ter alta disponibilidade de sítios metálicos para a reação.

### 2.3.3 Aplicação de catalisadores monolíticos em reações de reforma de metano

RICCA *et al.* (2017) avaliaram o desempenho de catalisadores estruturados do tipo colmeia de cordierita e de SiC na reforma a vapor do metano, em comparação com catalisador comercial em *pellet*. O suporte foi aplicado aos monolitos utilizando uma suspensão com 19%*m/m* de CeO<sub>2</sub>, 1%*m/m* de pseudoboemita, 1% de metil celulose em pH=4 de ácido nítrico. O NiO foi depositado por impregnação úmida. Os testes catalíticos foram realizados variando a temperatura do forno entre 500-950 °C em razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=3. 50% de conversão foi atingida em 850 °C para o catalisador comercial, em 830 °C para a cordierita e 750 °C para o SiC. O melhor resultado para o SiC é devido à sua alta condutividade térmica, que reduz a resistência à transferência de calor, necessitando de menor temperatura externa. Além disso, foi observada que a diferença entre a temperatura do forno e a do gás de saída foi menor para os catalisadores estruturados, devido à melhor transferência de calor entre o forno e o reator monolítico.

WU *et al.* (2009) sintetizaram catalisadores suportados em monolito metálico Ni/SBA-15/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl com diferentes percentuais de Ni (5, 10 e 15%) e 10% Ni/1,7%Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>/SBA-15/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl (x = 0, 0,5 e 1), para serem avaliados na reforma a vapor do metano. Os testes foram realizados entre 700-850 °C e razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=2. A adição de CeO<sub>2</sub> e Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> aumentou a atividade e a estabilidade do catalisador. O catalisador Ni/1,7% Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> /SBA-15/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl obteve o melhor desempenho, permanecendo estável por 110 h de reação em 800 °C com 95% de conversão de metano.

A adição de Zr à CeO<sub>2</sub> melhora sua resistência térmica, propriedade redox e capacidade de estocagem de oxigênio. A inserção de Zr na estrutura da CeO<sub>2</sub> causa a distorção do oxigênio da rede cristalina, resultando em maior mobilidade do oxigênio. O O<sub>2</sub> pode, então, reagir com espécies de carbono na superfície, reduzindo a deposição de coque. Além disso, a interação entre Ni e Ce-Zr previne a formação da fase inativa NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que foi observada no DRX após o teste para 10% Ni/SBA-15/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl (WU, LI, *et al.*, 2009).

MA *et al.* (2006) estudaram o efeito da adição de metais terras raras e outros promotores básicos em catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierita na oxidação parcial do metano.

Na, Ce, Sr e La foram depositados por co-impregnação com o Ni em proporção 8%Ni-2%M/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para então preparar a suspensão de catalisador e depositar na cordierita. A adição dos promotores enfraqueceu a interação do NiO com o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aumentando sua redutibilidade, levando ao aumento da conversão de metano e da seletividade a H<sub>2</sub>.

CHANG e LEE (2016) avaliaram catalisador de Ni/CeO<sub>2</sub> suportado em monolito de cordierita na reação de reforma do biogás e reforma a vapor do metano. O catalisador monolítico obteve 93 % de conversão de metano e 45% de H<sub>2</sub> em 900 °C e WHSV 4 h<sup>-1</sup> para a reforma do biogás, e 87 % de conversão de metano e 75% de H<sub>2</sub> para a reforma a vapor do metano. O desempenho foi comparado com reator de leito empacotado com catalisador particulado em 900 °C e WHSV 5 h<sup>-1</sup>. O uso do reator monolítico aumentou em 22% a conversão de metano para a reforma do biogás e em 43% para a reforma a vapor do metano.

ASHRAF *et al.* (2018) sintetizaram catalisadores 1,5 %m/m Ru/3 %m/m La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados em monolitos de  $\alpha$ -alumina, variando a massa de catalisador depositado entre 100-250 mg. A influência da quantidade de catalisador depositado no desempenho para a reforma a vapor do metano variando temperatura (600–900 °C), e a velocidade espacial (WHSV=27–368 NL/(h.g<sub>cat</sub>)) foi avaliado. Para identificar o regime de controle do processo, foi utilizada análise de tempo de difusão externa, tempo de difusão no *washcoat*, tempo de contato e números adimensionais. Não houve limitação de transferência de massa externa para nenhuma amostra. A quantidade de catalisador depositada influenciou nas propriedades geométricas e hidráulicas dos monolitos, sobretudo na espessura do *washcoat*, de modo que para as maiores massas de catalisador, ocorreu limitação de transferência de massa interna. Sendo assim, o uso de monolitos com maior densidade de células (cpsi) pode aumentar a área superficial geométrica, possibilitando a redução na espessura da camada de catalisador, evitando limitações de transferência de massa.

KOO *et al.* (2016) desenvolveram um método de deposição-precipitação de nanofolhas de níquel em monolitos metálicos FeCrAlloy visando obter alta dispersão de Ni, e compararam com um método tradicional de *washcoating* com suspensão de um catalisador 15%Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. O catalisador monolítico preparado pelo método de deposição-precipitação exibiu maior dispersão metálica e 95% de conversão de metano em 700 °C, razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=3 e GHSV 15000 h<sup>-1</sup>, permanecendo estável por 70 h,

enquanto o catalisador preparado por *washcoating* obteve a mesma conversão inicial mas diminuiu gradualmente após 40 h de reação. Além disso, os monolitos metálicos apresentaram maior atividade catalítica que o catalisador em *pellet* em alta velocidade espacial devido a sua melhor transferência de calor.

A alta atividade catalítica obtida com a metodologia de deposição desenvolvida por KOO *et al.* (2016) foi atribuída à maior dispersão e distribuição uniforme do níquel, o que levou a uma maior disponibilidade de sítios ativos na superfície do monolito. Além disso, em reações de reforma a vapor em alta temperatura, apenas os sítios ativos na superfície participam da reação, dado que a reação na superfície é mais rápida do que a transferência de massa. Portanto, é crucial assegurar que as partículas de catalisador estejam amplamente dispersas na superfície do suporte estruturado. O aumento na velocidade espacial resulta em uma limitação na transferência de massa devido a uma maior resistência à difusão; assim, a reação ocorre predominantemente na superfície do catalisador. Isso implica que a atividade do catalisador está diretamente relacionada à quantidade de sítios ativos de metal na superfície do catalisador monolítico.

PALMA *et al.* (2020) estudaram o efeito da adição de CeO<sub>2</sub> à suspensão de catalisador à base de alumina na reação de reforma a vapor de metano. Foram preparadas cinco suspensões diferindo uma da outra na proporção de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> (razão nominal igual a 1, 0.042, 0.087, 0.250, 0.667), que foram secas e calcinadas. Os pós resultantes foram impregnados com níquel e os catalisadores obtidos foram testados na reação. Os testes catalíticos apontaram melhor desempenho em termos de conversão de metano e seletividade de hidrogênio com uma proporção nominal de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> igual a 0.042. Então, essa suspensão foi depositada em monolito de SiC seguida da adição de níquel. A atividade e estabilidade do catalisador estruturado foi avaliada em teste de 50 h à 600 °C, medindo a taxa de formação de carbono. Os resultados destacaram o efeito benéfico da adição de céria na atividade catalítica, embora tenha diminuído a aderência da camada de catalisador. Além disso, comparado com dados da literatura, a taxa de formação de carbono calculada demonstrou uma boa resistência do catalisador à formação de coque.

MELONI *et al.* (2021) prepararam catalisadores 7-15%Ni/CeO<sub>2</sub> depositados em monolitos de SiC por *washcoating* de CeO<sub>2</sub> seguido de impregnação úmida do níquel para serem utilizados na reação de reforma a vapor do metano assistida por micro-ondas. Os resultados mostraram que os catalisadores estruturados podem ser aquecidos por

radiação de micro-ondas, podendo atingir 900 °C em condições de reforma a vapor do metano. Os catalisadores atingiram conversões de metano próximas ao equilíbrio termodinâmico em 800 °C e GHSV 5000 h<sup>-1</sup>.

Estudos recentes apresentam uma nova abordagem para o uso de monolitos metálicos fabricados por impressão 3D. AGUENIOU *et al.* (2021) estudaram catalisadores Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> depositados por *washcoating* em monolitos de aço de estrutura do tipo colmeia obtidos por impressão 3D. Os catalisadores resultantes foram testados na reação de reforma seca do metano entre 750-900 °C, apresentando conversões competitivas (45–95%) em relação a monolitos de cordierita de características geométrica semelhante. Em 750 °C, o catalisador monolítico de cordierita obteve melhor desempenho, porém, em 900 °C, o catalisador monolítico de aço superou a conversão de metano, além de exibir conversão intrínseca de 50% do monolito cru.

## 2.4 Considerações Finais

A reforma a vapor do metano é empregada na indústria há décadas para produção de H<sub>2</sub> em larga escala. Contudo, o processo industrial ainda tem alguns gargalos e carece de melhorias. Uma vez que a reação é altamente endotérmica, a transferência de calor é uma etapa crítica nos reformadores industriais, sendo limitada nos reatores de leito empacotado com *pellets* usualmente utilizados. Além disso, ocorre empacotamento no reator devido ao desgaste dos catalisadores particulados. Sendo assim, catalisadores monolíticos são alternativas atrativas por apresentarem elevada área superficial para o escoamento dos reagentes, de modo que aumentam a eficiência da transferência de calor, evitando pontos quentes no reator, e têm baixa queda de pressão, além de alta resistência mecânica e estabilidade térmica (GIROUX, HWANG, *et al.*, 2005, RICCA, PALMA, *et al.*, 2017).

Apesar de haver estudos na literatura sobre a utilização de catalisadores monolíticos em reações de reforma do metano, há uma lacuna significativa no que diz respeito a estudos que abordem de forma abrangente uma comparação entre diferentes métodos de deposição de catalisadores nos monolitos e como esses métodos influenciam nas propriedades físico-químicas e no desempenho catalítico em reações de reforma a vapor do metano.

O catalisador convencional da reforma a vapor do metano é o Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, uma vez que combina boa atividade catalítica e baixo custo. Contudo, são propensos à desativação por deposição de carbono e sofrem sinterização, ocasionando perda de atividade catalítica. Sendo assim, a adição de promotores vem sendo investigada na literatura, com o intuito de melhorar a atividade e estabilidade do catalisador.

A CeO<sub>2</sub> vem sendo muito estudada na literatura, devido a sua alta capacidade de estocagem de oxigênio, melhorando a estabilidade do catalisador por oxidação do carbono depositado na superfície (ANGELI, MONTELEONE, *et al.*, 2014). Alguns estudos mostraram melhorias no desempenho ao adicionar as soluções sólidas CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em (DAN, MIHET, *et al.*, 2012, DE ABREU, LUCRÉDIO, *et al.*, 2012, DE FREITAS SILVA, DIAS, *et al.*, 2013, ROH, JUN, *et al.*, 2003). Entretanto, estudos envolvendo a adição de Ce, Zr e La ao catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados em monolitos são escassos na literatura. A inserção de Zr e La na estrutura da CeO<sub>2</sub> promove a criação de vacâncias de oxigênio que leva ao aumento da mobilidade do oxigênio no catalisador, favorecendo a remoção do carbono depositado.

A espectroscopia Raman fornece informações sobre defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio. A estrutura cúbica fluorita de CeO<sub>2</sub> exibe uma banda em torno de 460 cm<sup>-1</sup>, relativa ao modo Raman ativo F2g. A banda F2g pode ser deslocada para maiores ou menores números de onda caso haja contração ou expansão da estrutura da CeO<sub>2</sub> devido à adição de ZrO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Além disso, pode-se observar o aparecimento de uma banda em torno de 600 cm<sup>-1</sup>, denominada banda D, atribuída às vacâncias de oxigênio que são criadas devido à distorção na estrutura do CeO<sub>2</sub> (KATTA, SUDARSANAM, *et al.*, 2010).

## Capítulo 3. Metodologia Experimental

### 3.1 Preparo dos Catalisadores

Os catalisadores estruturados foram sintetizados pelo método de *washcoating*, que segue as seguintes etapas: (i) imersão dos monolitos em suspensão contendo o catalisador, (ii) remoção do excesso de solução dos canais, (iii) secagem, (iv) pesagem - repete-se as etapas i-iv até obter a massa de catalisador depositado desejada - e, por fim, (v) calcinação (LAGUNA, DOMÍNGUEZ, *et al.*, 2016).

A estrutura monolítica utilizada neste trabalho é a cordierita, material cerâmico constituído de magnésio, sílica e alumina em proporção de 2:5:2 ( $2\text{MgO}.5\text{SiO}_2.2\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e apresenta canais quadrados de lado 1 mm e de densidade 400 células por polegada quadrada, gentilmente cedida pela Umicore. A estrutura foi cortada em peças de 10 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento, pesando em torno de 300 mg, para a síntese dos catalisadores.

Na primeira etapa deste trabalho, catalisadores 20% m/m Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram suportados nos monolitos de cordierita seguindo três métodos diferentes: (i) deposição simultânea de Ni e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma única etapa – método dos citratos, (ii) aplicação do suporte secundário  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguida de aplicação da fase ativa Ni e (iii) síntese do catalisador em pó Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguida de sua aplicação no monolito.

As peças de monolitos foram previamente lavadas em isopropanol por 30 minutos no ultrassom e calcinadas a 800 °C por 2 h, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, para remover impurezas adsorvidas.

#### 3.1.1 Método de deposição simultânea de Ni e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma única etapa: método dos citratos

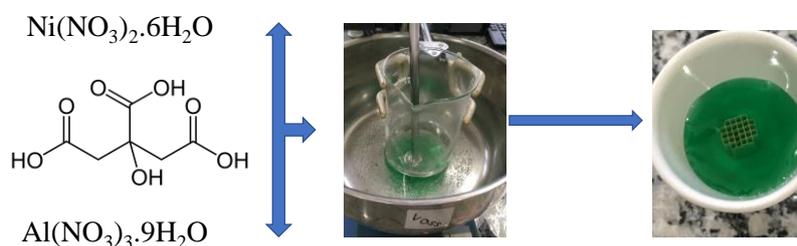
A deposição simultânea de Ni e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma única etapa foi realizada pelo método dos citratos, técnica sol-gel, com metodologia baseada em GUIOTTO *et al.* (2015) e RODRIGUES *et al.* (2016). Ácido cítrico foi adicionado em proporção equimolar aos cátions metálicos de Al e Ni. Foram preparadas duas soluções:

Solução I: 29,42 g de nitrato de alumínio nonohidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , grau ACS, Sigma Aldrich) foram dissolvidos em 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  a 50 °C. Então, 20,06 g de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , MERCK) foram adicionados, mantendo a solução sob agitação em 50 °C a 520 rpm por 30 minutos, obtendo uma solução límpida.

Solução II: 4,96 g de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , grau ACS, Sigma Aldrich) foram dissolvidos em 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ .

A solução II foi adicionada à solução I e a solução resultante foi misturada sob agitação contínua a 520 rpm por 1 h a 80 °C, formando um quelato homogêneo entre os cátions metálicos e os ânions citrato. A agitação foi interrompida e a solução foi concentrada por evaporação a 80 °C até obter um gel.

Os monolitos puros, previamente tratados e pesados em balança analítica, foram imersos na solução por 20 h. De acordo com GUIOTTO *et al.* (2015), a solução precisa molhar a superfície do monolito, começando a deposição nos defeitos. A etapa inicial pode ser lenta, devido à difusão dos precursores pelos poros do monolito, tendo em vista que o *washcoating* com sol-gel é uma técnica de preenchimento de poros. Por isso, a etapa de imersão no método dos citratos é mais longa que no *washcoating* com lama. Após serem retirados da imersão, o excesso de solução foi removido com fluxo de ar sintético, com intuito de desobstruir os canais. Os monolitos impregnados foram secos em estufa a 100 °C por 24 h e, por fim, calcinados em mufla com ar estático a 600 °C por 6 h, sob taxa de aquecimento de 2 °C/min. O catalisador estruturado obtido foi chamado de **NiAl\_Mcit**. A Figura 3.1 ilustra o procedimento experimental.



**Figura 3.1-** Método de deposição simultânea de Ni e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em uma única etapa: método dos citratos.

Um catalisador em pó de referência foi preparado a partir da secagem da solução remanescente a 100 °C por 24 h. O material foi macerado e peneirado entre peneiras granulométricas de 150 *mesh* e 325 *mesh* e calcinado nas mesmas condições do monolito (600 °C por 6 h, sob taxa de aquecimento de 2 °C/min). O catalisador em pó obtido foi

denominado **NiAl\_Pcit**. A análise termogravimétrica do material precursor (antes da calcinação) encontra-se no apêndice A, indicando que não há perda de massa acima de 600 °C.

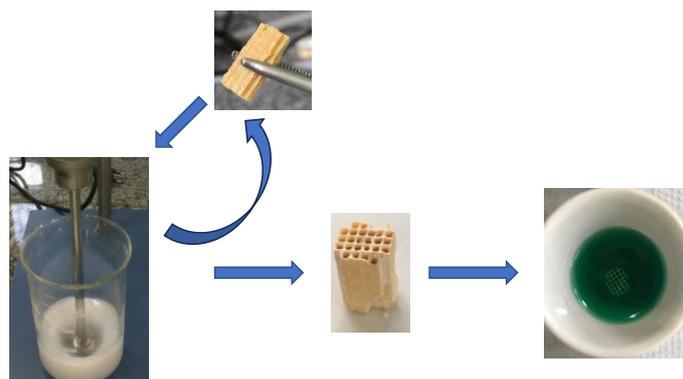
### 3.1.2 Aplicação do suporte secundário $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguida de aplicação da fase ativa Ni

O método consiste na deposição de alumina como suporte secundário pelo método do *washcoating*, seguida da impregnação úmida do óxido de níquel. Para deposição da alumina, foi utilizada uma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, cedida pela Saint Gobain-Norpro. A amostra em *pellet* foi previamente macerada e peneirada entre peneiras granulométricas de 150 *mesh* e 325 *mesh* e calcinada em mufla com ar estático a 500 °C por 6 h, sob taxa de aquecimento de 5°C/min.

Foi preparada uma suspensão contendo 5% m/m de boemita (Disperal, SASOL), 5% m/m da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SA6175, NORPRO) e 90% m/m de solução aquosa contendo 0,4% m/m de HNO<sub>3</sub> (65% PA, IMPEX). Inicialmente, 5 g de boemita foram dissolvidos em 90 mL de solução aquosa 0,4% m/m de HNO<sub>3</sub>, sob agitação a 520 rpm por 30 minutos. Então, 5 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram adicionados, mantendo a mistura sob agitação a 520 rpm por 2 h. A frequência de agitação foi reduzida para 320 rpm e a solução foi mantida sob agitação até o dia seguinte, para melhor dispersão dos sólidos.

Os monolitos foram imersos na suspensão por 2 minutos (virando após 1 minuto), o excesso de líquido foi removido dos canais com fluxo de ar sintético, foram secos em estufa a 100 °C por 30 minutos e tiveram seu ganho de massa medido. Esse procedimento foi repetido 4 vezes. Então, os monolitos foram calcinados em Mufla com ar estático a 600 °C por 6 h, sob taxa de aquecimento de 2 °C/min. O monolito revestido com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi denominado **Al\_Mimp**.

Os monolitos revestidos com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram imersos em solução 2M de nitrato de níquel hexahidratado por 1 h (virados após 30 minutos), secos em estufa a 100 °C por 1 h e, então, calcinados novamente sob mesmo tratamento térmico para obter a fase óxida. O catalisador estruturado obtido foi chamado de **NiAl\_Mimp**. A Figura 3.2 ilustra o procedimento experimental.



**Figura 3.2-** Aplicação do suporte secundário  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  seguida de aplicação da fase ativa Ni.

Para obter o catalisador em pó de referência, a suspensão de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi seca a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, macerada e calcinada a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 h, sob taxa de aquecimento de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Então, a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi adicionada a uma solução aquosa contendo a quantidade apropriada de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para obter 20 % m/m Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação de 260 rpm até remoção completa da água. O material impregnado foi seco na estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, macerado e peneirado entre peneiras granulométricas de 150 *mesh* e 325 *mesh* e calcinado nas mesmas condições de aquecimento. O catalisador obtido foi denominado NiAl\_Pimp.

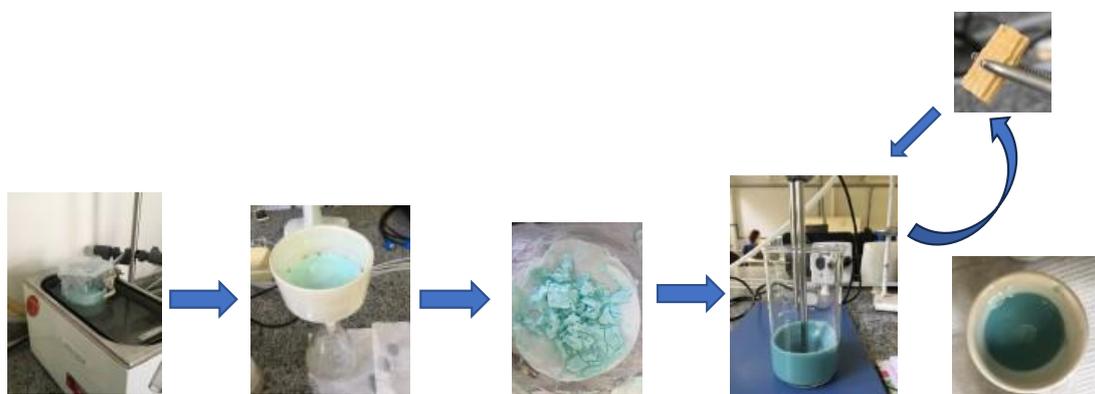
### 3.1.3 Síntese do catalisador em pó Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ seguida de sua aplicação no monólito.

Para a síntese seguindo o método (iii), primeiramente o catalisador em pó Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi preparado por coprecipitação assistida por ultrassom, com metodologia baseada em (RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017). Para preparar 10 g de 20% m/m Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 58,84 g de nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , grau ACS, Sigma Aldrich) foram dissolvidos em 80 mL de água, enquanto 9,90 g de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , grau ACS, Sigma Aldrich) foram dissolvidos em 10 mL de água. As duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação com agitador magnético. Solução 4M de NaOH foi adicionada à solução de forma controlada, utilizando uma bureta, até atingir pH 10. A solução foi colocada em banho ultrassônico aquecido a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , submetida ao ultrassom por 4 h e deixada por mais 16 h a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , em etapa de envelhecimento.

Após isso, o precipitado foi lavado com  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, em filtração a vácuo, até atingir pH 7. O precipitado foi seco em estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  até o dia seguinte, macerado e

peneirado entre peneiras granulométricas de 150 *mesh* e 325 *mesh* e calcinado em Mufla com ar estático a 600 °C por 6 h, sob taxa de aquecimento de 2 °C/min. A análise termogravimétrica do material precursor (antes da calcinação) encontra-se no apêndice A, indicando que não há perda de massa acima de 600 °C.

Para a aplicação do NiAl\_Pcop sobre a cordierita, SiO<sub>2</sub> gel (Sigma Aldrich) foi utilizada como agente ligante para preparar a suspensão de catalisador. Inicialmente, 0.5 g de SiO<sub>2</sub> gel foram adicionados a 50 mL de água a 60 °C. Uma solução aquosa de NaOH (4M) foi adicionada até atingir pH 13 sob agitação magnética por 1 h, para obter melhor dissolução da sílica. Então, 5 g da amostra NiAl\_Pcop foram adicionados à solução e HNO<sub>3</sub> foi adicionado até atingir pH 4, sob agitação magnética por 2 h. Após isso, a suspensão foi deixada até o dia seguinte sob agitação mecânica a 320 rpm. Os monolitos de cordierita foram imersos na suspensão por 2 minutos (virando após 1 minuto), o excesso de líquido foi removido dos canais com fluxo de ar sintético, foram secos em estufa a 100 °C por 30 minutos e tiveram seu ganho de massa medido. Esse procedimento foi repetido 4 vezes. Então, os monolitos foram calcinados em Mufla com ar estático a 600 °C por 6 h, sob taxa de aquecimento de 2 °C/min, obtendo o catalisador estruturado NiAl\_Mcop. A Figura 3.3. ilustra o procedimento experimental.



**Figura 3.3-** Síntese do catalisador em pó Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguida de sua aplicação no monolito.

### 3.1.4 Síntese dos catalisadores promovidos com CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Na segunda etapa deste trabalho, foram preparados os seguintes catalisadores estruturados: Ni/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierita; Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierita e Ni/CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/cordierita, com razões molares Ce/Zr e Ce/La=3. Os catalisadores foram preparados seguindo a metodologia (ii): aplicação da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte secundário,

seguida de impregnação úmida sucessiva. A escolha da metodologia será justificada no **capítulo 4**. A deposição da alumina sobre a cordierita foi realizada conforme a metodologia descrita na seção **3.1.2**. Então, os monolitos revestidos com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al\_Mimp) foram imersos em solução aquosa de nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, grau ACS, Sigma Aldrich) 0.5M por 1 h (virados após 30 min), secos a 100 °C por 24 h e calcinados em Mufla com ar estático a 600 °C por 6 h, sob taxa de aquecimento de 2 °C/min, obtendo **CeAl\_Mimp**. Então, foram imersos em solução aquosa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 2M por 1 h (virados após 30 min), secos a 100 °C por 24 h e calcinados em Mufla com ar estático a 600 °C por 6 h, sob taxa de aquecimento de 2 °C/min, obtendo **NiCeAl\_Mimp**. Para síntese dos catalisadores com lantânio e zircônia, nitrato de lantânio hexahidratado (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; grau ACS; Sigma Aldrich) e nitrato de zircônio (ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O; Sigma Aldrich), respectivamente, foram adicionados à solução de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O com quantidade apropriada para obter razão molar Ce/La e Ce/Zr=3, seguido de adição de níquel como previamente descrito.

A Tabela 3.1 lista todos os catalisadores que serão estudados neste trabalho: Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que foram sintetizados em pó e os suportados nos monolitos, que serão abordados no capítulo 4, e os catalisadores modificados com CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que serão abordados no capítulo 5. Todos os catalisadores foram calcinados a 600 °C.

**Tabela 3.1-** Catalisadores em pó e estruturados sintetizados.

<b>Capítulo 4</b>	<b>Catalisadores em pó</b>	<b>NiAl_Pcit</b>	20%Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparado pelo método dos citratos
		<b>NiAl_Pimp</b>	20%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparado por impregnação úmida
		<b>NiAl_Pcop</b>	20%Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparado por coprecipitação assistida por ultrassom
	<b>Catalisadores monolíticos</b>	<b>NiAl_Mcit</b>	Deposição simultânea de Ni e Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pelo método dos citratos.
		<b>NiAl_Mimp</b>	Recobrimento com $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> seguida de impregnação úmida do NiO.
		<b>NiAl_Mcop</b>	Aplicação do NiAl_Pcop sobre a cordierita.
<b>Capítulo 5*</b>	<b>Suportes monolíticos</b>	<b>Al_Mimp</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierita
		<b>CeAl_Mimp</b>	15%CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierita
		<b>CeLaAl_Mimp</b>	15%CeO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierita
		<b>CeZrAl_Mimp</b>	15%CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierita
	<b>Catalisadores monolíticos</b>	<b>NiAl_Mimp</b>	20%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierita
		<b>NiCeAl_Mimp</b>	20%Ni/15%CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierita
		<b>NiCeLaAl_Mimp</b>	20%Ni/15%CeO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierita
		<b>NiCeZrAl_Mimp</b>	20%Ni/15%CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierita

\* Preparados por recobrimento com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguida de impregnação úmida das espécies óxidas.

## 3.2 Caracterização dos Catalisadores

### 3.2.1 Grau de aderência

Para avaliar se os métodos de deposição foram satisfatórios, o grau de aderência da camada de catalisador às paredes do monolito foi medido a partir da perda de massa causada por exposição ao ultrassom, segundo metodologia encontrada na literatura (GUIOTTO, PACELLA, *et al.*, 2015, RODRIGUES, SCHMAL, 2011, VALENTINI, GROPPI, *et al.*, 2001). Os monolitos, previamente pesados em balança analítica, foram imersos em isopropanol em um béquer, que foi colocado em banho ultrassônico por 30 minutos. Após isso, os monolitos foram secos em estufa a 100 °C por 30 minutos e pesados. A perda de massa é calculada pela Equação 3.1:

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_{\text{cat}}} \quad (3.1)$$

onde  $m_i$  é a massa inicial da amostra de monolito,  $m_f$  a massa após o banho de ultrassom e  $m_{\text{cat}}$  é a massa de catalisador que foi depositada no monolito.

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X foi realizada para obter informações sobre a morfologia dos monolitos, o recobrimento com a camada de catalisador e a distribuição dos componentes do suporte e da fase ativa sobre a superfície dos monolitos. As peças de monolito foram fixadas sobre um filme de carbono condutor em porta amostra, revestidas com tinta de prata e metalizadas com ouro através da técnica de pulverização catódica (*sputtering*) utilizando um metalizador. As amostras foram analisadas em microscópio Quanta 450 FEG (FEI Company), operando a 20 kV, no Instituto Nacional de Tecnologia (INT). A análise de EDS foi realizada em baixo vácuo, antes da metalização das amostras.

### 3.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores em pó e monolíticos após maceração das amostras foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X, utilizando um espectrômetro Rigaku modelo Primini, equipado com um tubo gerador de raios X de paládio, no Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LABTECH) da UFRJ.

### 3.2.4 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi realizada com as amostras de catalisadores em pó (capítulo 4) calcinadas, para identificar as fases cristalinas e propriedades cristalográficas dos catalisadores, e possibilitar a correlação da estrutura cristalina com as propriedades catalíticas. Foi utilizado um difratômetro Rigaku modelo Miniflex a 30 kV e 15 mA com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), no Núcleo de Catálise da COPPE (NUCAT). A varredura angular variou de 10 a 90°, em modo contínuo, com passo 0,05° e tempo de contagem de 2 °/min. Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas cristalográficas do banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Além disso, a análise de difração de raios X foi realizada após redução e passivação das amostras em pó. 500 mg das amostras foram carregadas em reator de leito fixo e reduzidas em vazão de 50 mL/min de H<sub>2</sub> puro, a 800 °C (NiAl\_Pimp; NiAl\_Pcop), ou 900 °C (NiAl\_Pcit) por 1 h (10 °C/min), e então, resfriadas até a temperatura ambiente sob fluxo de He (50 ml/min). Então, as amostras foram passivadas sob fluxo de 50 mL/min de 0.5%O<sub>2</sub>/He por 24h a fim de evitar a reoxidação.

A equação de *Scherrer* (Equação 3.2) foi utilizada para o cálculo do tamanho médio do cristalito ( $d$ ) a partir de um determinado pico de difração:

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot L} \quad (3.2)$$

na qual o  $K$  é o fator de forma adimensional que depende da forma do cristalito, aqui considerada  $K = 0,9$  para partículas esféricas;  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ );  $\theta$  é o ângulo de difração em análise (em radianos) e  $L$  é a largura à meia altura do pico de difração. O tamanho médio de cristalito para cada fase cristalina foi

calculado a partir da média aritmética de  $d$  obtido para os três picos de difração de maior intensidade para a fase de níquel metálico.

### 3.2.5 Fisissorção de N<sub>2</sub>

A técnica de fisissorção de N<sub>2</sub> foi realizada para avaliar as propriedades texturais dos catalisadores monolíticos: (i) área específica (método BET), (ii) distribuição e tamanho de poros (método BJH). A análise foi realizada em equipamento ASAP 2420 da *Micromeritics*® no INT. O procedimento iniciou-se com o pré-tratamento das amostras de monolitos em estufa a 100 °C por 12 h, para eliminação de água adsorvida, e, em seguida, foram submetidas ao tratamento *in situ* sob vácuo a 300 °C até atingir a pressão de 5 mmHg. Após este tratamento, as massas das amostras foram medidas. Obtiveram-se as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a temperatura do N<sub>2</sub> líquido (T = -196 °C), registrando a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvida em diferentes pressões parciais de N<sub>2</sub>. A partir das isotermas de adsorção, foram calculadas a área específica, pelo método BET, e a distribuição e tamanho dos poros, pelo método BJH.

### 3.2.6 Redução a temperatura programada (TPR)

Os perfis de redução em H<sub>2</sub> foram obtidos para as amostras de catalisadores em pó (capítulo 4) e para os catalisadores monolíticos (capítulo 5), pela técnica de redução a temperatura programada, a fim de identificar a temperatura de redução do catalisador, que se deve empregar no pré-tratamento de redução com H<sub>2</sub> durante os testes catalíticos. A análise foi realizada no NUCAT, em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200, para monitorar os gases de saída.

Para realização da análise, foram utilizadas cerca de 100 mg das amostras de catalisador em pó e peças de monolito com cerca de 300-400 mg, que contém em torno de 80-100 mg de catalisador depositado. As amostras foram pré-tratadas com vazão de 50 mL/min de He, a 500 °C por 1 h, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, para eliminar água e espécies adsorvidas na superfície, e resfriadas em fluxo de He com a mesma vazão. Quatro pulsos de N<sub>2</sub> de volume conhecido foram injetados para fins de quantificação. Em

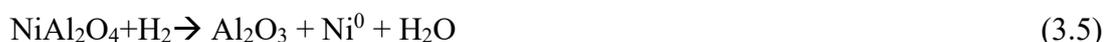
seguida, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera redutora de H<sub>2</sub> puro, com vazão de 50 mL/min.

O perfil de redução foi obtido a partir do sinal de H<sub>2</sub>O, fragmento de massa (m/e)

18. Para calcular o grau de redução das amostras, utilizou-se a Equação 3.3:

$$\text{Grau de redução} = \frac{n_{\text{H}_2(\text{experimental})}}{n_{\text{H}_2(\text{teórico})}} \times 100 \quad (3.3)$$

Para os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, O número de mols de H<sub>2</sub> consumido teoricamente (n<sub>H<sub>2</sub></sub> teórico) considerou as reações de redução das fases de níquel, conforme as seguintes equações globais:



Como observado nas reações de redução, o consumo de H<sub>2</sub> experimental (n<sub>H<sub>2</sub></sub> experimental) é equivalente a produção de água. A curva de intensidade de sinal de H<sub>2</sub>O (m/e=18) em função do tempo foi integrada para determinar a produção de água, ajustando a partir de experimentos com amostra padrão de CuO com estado de oxidação conhecido. A área dos pulsos de N<sub>2</sub> foi utilizada para corrigir variações de sinal diárias.

### 3.2.7 Quimissorção de CO

A quimissorção de CO foi realizada para determinar a dispersão metálica do Ni. As medidas de quimissorção de CO pelo método dinâmico foram realizadas no NUCAT em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200, para monitorar os gases de saída.

Para realização da análise, foram utilizadas cerca de 100 mg das amostras de catalisador em pó (capítulo 4) e peças de monolito com cerca de 300-400 mg, que contém em torno de 80-100 mg de catalisador depositado (capítulo 5). As amostras foram carregadas em reator de leito fixo e reduzidas em vazão de 50 mL/min de H<sub>2</sub> puro, a 800 °C (NiAl\_Pimp; NiAl\_Pcop), ou 900 °C (NiAl\_Pcit) por 1 h (10 °C/min), e então, resfriadas até a temperatura ambiente sob fluxo de He (50 ml/min). Então, a corrente gasosa foi trocada para fluxo de 50 mL/min de 5 % v/v CO/He e, após estabilização do sinal de CO (m/e=28), alimentada ao reator por 15 min, obtendo a adsorção total a partir

da integração da curva de intensidade de sinal de CO (m/e=28) em função do tempo. Então, três pulsos de He de volume conhecido (2,39 mL; 98  $\mu\text{mol}$ ) foram injetados para fins de quantificação. Após isso, o reator foi purgado em fluxo de He (50 mL/min) por 15 min para eliminar o CO fracamente adsorvido e a corrente de 5 v/v % CO/He foi alimentada novamente, obtendo a quantidade de CO fisissorvida. Dessa maneira, a quantidade de CO quimissorvida foi determinada pela diferença entre a quantidade total adsorvida e a fisissorvida. A partir disso, pode-se calcular a área metálica do níquel ( $A_{\text{Ni}}$ ;  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{metal}}$ ) conforme a Equação 3.6:

$$A_{\text{Ni}} = \frac{N_{\text{ads}} \cdot N_{\text{av}} \cdot F \cdot A_x \cdot 10^{-26}}{y} \quad (3.6)$$

em que  $N_{\text{ads}}$  é a quantidade de CO quimissorvida ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ ),  $N_{\text{av}}$  é o número de Avogrado ( $6,022 \cdot 10^{23}$  átomos/mol),  $F$  é o fator estequiométrico,  $A_x$  é a área da seção reta do átomo de Ni ( $6,5 \text{ \AA}^2$ ) e  $y$  o percentual mássico de Ni na amostra (LUISETTO, SARNO, *et al.*, 2017).

Pode-se calcular, também, a dispersão metálica do Ni, dada pela razão entre o número de sítios metálicos de Ni, átomos expostos na superfície, e o número total de átomos de Ni, conforme a Equação 3.7:

$$D(\%) = \frac{n_{\text{ads}} \cdot F \cdot \text{MM}_{\text{metal}}}{y} \cdot 100 \quad (3.7)$$

em que  $\text{MM}_{\text{metal}}$  é a massa molar do níquel ( $58,7 \cdot 10^{-6} \text{g}/\mu\text{mol}$ ).

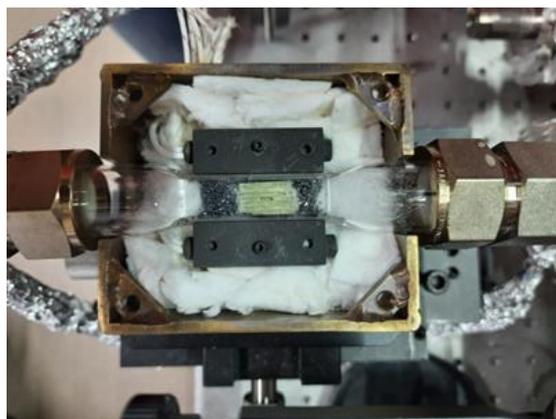
### 3.2.8 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para avaliar a estrutura cristalina dos catalisadores monolíticos (capítulo 6) após calcinação (*ex situ*), em condições de redução *in situ* e em experimentos *operando* nas condições reacionais de reforma a vapor do metano, além de identificar carbono depositado nos catalisadores e a natureza de sua estrutura. A técnica permite a análise com as peças de monolito inteiras e facilita a identificação das fases ativas do catalisador com menor influência da estrutura da cordierita. A metodologia *operando* consiste em espectros coletados *in situ* em condições operacionais reais do catalisador com medidas simultâneas de atividade e seletividade. O termo *operando* destaca a avaliação simultânea da estrutura (sítios ativos) do catalisador e sua performance na reação estudada. Particularmente, a espectroscopia Raman é

adequada para esses estudos porque há pouca interferência da fase gás nos espectros, que podem ser coletados em ampla faixa de temperatura e pressão. Dessa maneira, os espectros são coletados durante a reação catalítica, obtendo informações sobre a relação entre a estrutura e atividade/seletividade do catalisador (BAÑARES, 2005).

Os espectros foram coletados em Microscópio Raman confocal inVia Qontor (Renishaw), equipado com detector CCD resfriado e três lasers de excitação (785, 514 e 405 nm) no *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid*. O laser de 405 nm foi escolhido para evitar o efeito de fluorescência nos espectros coletados em altas temperaturas. Foi utilizada uma lente objetiva de 20x (Olympus LMPlanFL N 20X) para ajustar o foco do laser nas amostras de monolito.

Para os experimentos Raman *in situ* e *operando*, foram preparados monolitos quadrados de lado 10 mm e comprimento 15 mm. A célula de reação consiste em cubeta de quartzo quadrada de 1 cm de lado e 4,5 cm de comprimento, com extremidades cilíndricas conectadas com acessórios de aço inoxidável de 3/4" à entrada de gás e à saída que se liga a um espectrômetro de massas (Onmistar). A cubeta foi colocada em um forno com uma pequena abertura para o feixe de laser atingir a amostra através da cubeta. Um pequeno orifício foi feito na parede do monolito para o feixe atingir uma superfície no interior dos canais. A Figura 3.4 ilustra a célula de reação carregada com uma amostra de catalisador monolítico.



**Figura 3.4-** Célula de reação utilizada nos experimentos de espectroscopia Raman *in situ* e *operando* para monolitos.

Os espectros Raman *in situ* foram coletados aquecendo a amostra até 800 °C (10°C/min), a cada 100 °C (30 acumulações de 10 s), em fluxo de H<sub>2</sub> puro de 50 mL/min e mantido isotérmico por 1 h. Após a redução do catalisador, o reator foi purgado por

15 min em fluxo de argônio de 50 mL/min. Então, a corrente gasosa foi trocada para a mistura reagente, que consiste em 10% CH<sub>4</sub>, 15% H<sub>2</sub>O e 75% Argônio (vazão total 300 mL/min). A água foi introduzida no sistema utilizando um saturador fixado em 54,4 °C com um banho termostático. Sob pressão atmosférica e razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 1,5, os espectros Raman *operando* foram coletados em 800 °C, 700 °C e 600 °C. Os gases de saída foram simultaneamente analisados *online* pelo espectrômetro de massas. Os seguintes sinais foram monitorados: m/e = 2 (H<sub>2</sub>), m/e= 15 (CH<sub>4</sub>), m/e=18 (H<sub>2</sub>O), m/e = 28 (CO) e m/e = 44 (CO<sub>2</sub>).

### 3.2.9 Análise termogravimétrica (TG-DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada com os catalisadores em pó e monolíticos após os testes catalíticos, para verificar se houve deposição de carbono no catalisador. Após serem retirados do reator, os monolitos foram macerados para realizar a análise. Foi utilizado um analisador térmico modelo STA 7300 HITACHI no NUCAT, utilizando fluxo de ar (20 % v/v O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) com vazão de 100 mL/min, aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 1000 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### 3.2.10 Ensaio de compressão

Os testes de compressão foram realizados utilizando um equipamento Instron 5567 (Figura 3.5), localizado no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais (LPCM) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM/COPPE/UFRJ). O teste de compressão consiste na aplicação de uma força compressiva uniaxial em um corpo de prova, para avaliar sua resistência. As amostras de monolito foram colocadas entre duas placas paralelas e submetidas à compressão à 0,5 mm/min, utilizando uma célula de carga de 1kN. As curvas de carga-deformação foram obtidas para as amostras de cordierita pura, NiAl\_Mcit, NiAl\_Mimp e NiAl\_Mcop. Ensaio semelhante com monolitos foram realizados por (SANTOLIVIDO, BIANCHI, *et al.*, 2017).



**Figura 3.5-** Equipamento Instron 5567 presente no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais. À direita, a peça de monolito posicionada entre as duas placas para realização dos testes de compressão.

### 3.3 Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica foi realizada com intuito de analisar o desempenho dos catalisadores em termos da conversão de metano, seletividade de  $H_2$  e estabilidade.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando um reator de leito fixo (tubo em U, de quartzo), em pressão atmosférica, com os resultados sendo monitorados por cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo CG 2014 da Shimadzu, equipado com uma coluna cromatográfica Carboxen 1010 plot (Supelco), utilizando arraste de  $H_2$  e dois detectores conectados em série: detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização de chama (FID) e uma coluna do tipo peneira molecular, CP-Molsieve 5A (Agilent J & W GC columns), utilizando argônio como gás de arraste e detector de condutividade térmica (TCD). Na coluna Carboxen, são analisados  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ , enquanto na peneira molecular, são analisados  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  e  $CO$ . Um *trap* foi colocado entre as duas colunas para reter a água, para que não fosse enviada para a peneira molecular. Um banho termoestático foi acoplado ao *trap* para manter a temperatura estável e adequada para condensar a água. Os catalisadores em pó e monolíticos foram testados na reação de reforma a vapor do metano em pressão atmosférica, entre 600-800 °C e razão  $H_2O/CH_4$  entre 1-3. Os catalisadores foram carregados no reator de leito fixo e reduzidos em vazão de 50 mL/min de  $H_2$  puro a 800 °C (ou 900 °C) por 1 h, sob taxa

de aquecimento de 10 °C/min. Foi feita purga com Argônio na mesma temperatura por 30 minutos. Foi utilizado um forno elétrico e um termopar acoplado ao reator e conectado a um controlador de temperatura programável. Argônio foi o gás de arraste empregado na reação e um saturador foi utilizado para obter a concentração molar de H<sub>2</sub>O desejada. Foi utilizado um banho termostático para manter a temperatura do saturador em 54,4 °C para a qual, de acordo com a equação de Antoine, a concentração de água será de 15% molar. Um gás inerte (N<sub>2</sub>) foi utilizado como padrão interno e argônio foi utilizado como gás de arraste. Assim, a corrente gasosa (5-15% CH<sub>4</sub>; 15% H<sub>2</sub>O; 10% N<sub>2</sub>; 60-70% Argônio) foi enviada para unidade catalítica em linha aquecida a 110 °C. A Figura 3.6 apresenta a unidade de testes catalíticos utilizada.



**Figura 3.6-** Unidade de teste catalítico presente no NUCAT. À esquerda, o saturador de água. À direita, reator dentro do forno elétrico com termopar acoplado.

Os cálculos de conversão de metano e razão H<sub>2</sub>/CO estão descritos no apêndice B. Além disso, os resultados experimentais foram comparados com os valores de equilíbrio termodinâmico calculados por meio de simulações em estado estacionário de um reformador a vapor modelado como um reator RGibbs no *software* Aspen Plus V12.1. A equação de estado de Peng Robinson foi usada para estimar as propriedades termodinâmicas.

## Capítulo 4. Influência do método de deposição de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre monolitos de cordierita para a reforma a vapor do metano

Neste capítulo, serão apresentados os resultados para os catalisadores de referência 20% m/m Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados em monolitos de cordierita seguindo três diferentes metodologias. Foram preparados catalisadores em pó de referência para cada catalisador monolítico, a fim de realizar caracterizações que não foram possíveis com as amostras de monolito devido às limitações experimentais. Além disso, o desempenho catalítico também foi comparado.

### 4.1 Resultados e Discussões

#### 4.1.1 Caracterização dos catalisadores em pó

##### 4.1.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

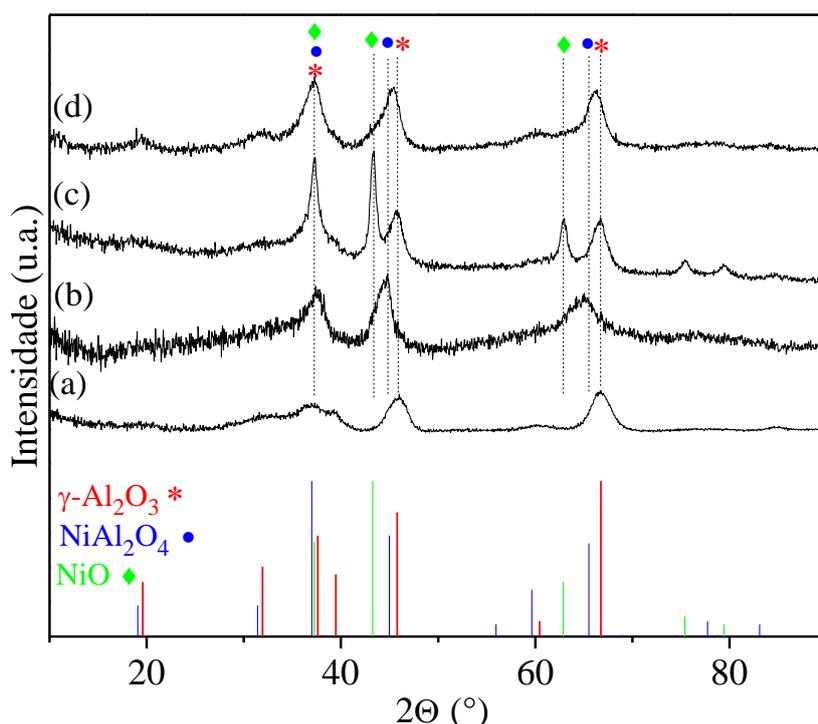
A composição química dos catalisadores em pó Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi determinada pela análise de fluorescência de raios X e os resultados encontram-se na Tabela 4.1. As porcentagens mássicas de óxido de níquel nas amostras foram próximas ao valor nominal (24 % NiO; 20 % Ni). A diferença pode ser devido ao erro experimental inerente ao procedimento de síntese.

**Tabela 4.1-** Composição Química dos catalisadores em pó Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%m/m)	NiO (%m/m)
NiAl_Pcit	80,9	19,1
NiAl_Pimp	82,1	17,9
NiAl_Pcop	79,9	20,1

#### 4.1.1.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas das amostras de catalisadores em pó. A alumina comercial utilizada no método de síntese (ii) (Figura 4.1-a) apresentou os picos de difração característicos da fase gama ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de estrutura cúbica de face centrada, correspondentes aos dados da ficha cristalográfica PDF 29-0063. NiAl\_Pimp (Figura 4.1-c), preparado por impregnação úmida de níquel sobre a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresentou, além dos picos característicos da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os picos de difração característicos do óxido de níquel (NiO), correspondentes aos dados da ficha cristalográfica PDF 47-1049.



**Figura 4.1**-Perfis de DRX dos catalisadores em pó:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial (a); NiAl\_Pcit (b); NiAl\_Pimp (c); NiAl\_Pcop (d).

Por outro lado, o difratograma do catalisador NiAl\_Pcit (Figura 4.1-b) exibiu os picos característicos do aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), correspondentes aos dados da ficha cristalográfica PDF 10-0339 (AGHAMOHAMMADI, HAGHIGHI, *et al.*, 2017, LI, HU, *et al.*, 2006, PONUGOTI, PATHMANATHAN, *et al.*, 2023, RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017). Embora picos referentes ao NiO não tenham sido identificados, o alargamento dos picos em  $2\Theta=44,8^\circ$  e  $2\Theta=65^\circ$  pode ser devido à sobreposição de fases NiO e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e/ou a formação de cristalitos pequenos. Por fim, o difratograma do catalisador NiAl\_Pcop (Figura 4.1-d) também exibiu os picos característicos do  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e um alargamento nos picos em  $2\Theta=45,4^\circ$  e  $2\Theta=37,3^\circ$ ,

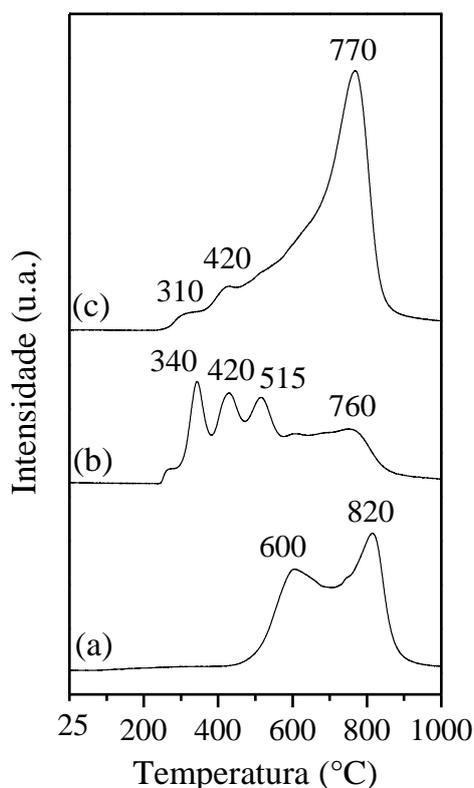
sugerindo a sobreposição dos principais picos das fases de NiO, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e/ou a formação de cristalitos pequenos.

Sendo assim, o método de impregnação levou à formação predominante de NiO, enquanto o método dos citratos e o método de coprecipitação, à formação predominante de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Embora a literatura relate a formação de aluminato de níquel acima de 800 °C para métodos de impregnação (CHAUDHARY, DEO, 2022, RODRIGUES, SILVA, *et al.*, 2012), outros autores também observaram a formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em temperaturas mais baixas, como 600 °C, empregando métodos de coprecipitação (LI, HU, *et al.*, 2006, RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017). RAHBAR SHAMSKAR *et al.* (2017) estudaram a influência do pH, potência de ultrassom, tempo de envelhecimento e temperatura de calcinação para preparar catalisadores Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por coprecipitação assistida por ultrassom. Algumas das amostras calcinadas em 600 °C apresentaram perfis de difração semelhantes ao do NiAl\_Pcop (Figura 4.1-d). Um catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado por impregnação úmida para fins de comparação, calcinado em 700 °C, exibiu NiO como principal fase cristalina, o que também está de acordo com os nossos resultados.

#### **4.1.1.3 Redução a temperatura programada (TPR)**

A análise de redução a temperatura programada foi realizada com o intuito de avaliar a redutibilidade dos catalisadores em atmosfera redutora de H<sub>2</sub>, partindo da temperatura ambiente até 1000 °C, a fim de selecionar a temperatura de redução do níquel a ser empregada nos testes catalíticos. Além disso, com esta análise é possível inferir sobre a natureza das espécies de níquel presentes no catalisador, visto que a forte interação entre níquel e alumina leva ao aumento da temperatura de redução do óxido de níquel (VOS, POELS, *et al.*, 2001). Então, de acordo com a literatura (JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, BOUKHA, *et al.*, 2013, LUISETTO, SARNO, *et al.*, 2017, RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017), as espécies de níquel redutíveis podem ser divididas em três regiões no perfil de TPR: entre 300-550 °C, relativa à redução do óxido de níquel com fraca interação com o suporte; entre 550-700 °C, relativa à redução do óxido de níquel com forte interação com o suporte; e acima de 700 °C, relativa à redução das partículas de aluminato de níquel com estrutura do tipo espinélio. A Figura 4.2 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores em pó. Para estimar a proporção de NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nas amostras

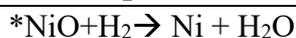
de catalisador, o consumo de H<sub>2</sub> abaixo e acima de 700 °C foi medido. Os resultados encontram-se na Tabela 4.2.



**Figura 4.2-** Perfis de TPR dos catalisadores em pó : NiAl\_Pcit (a); NiAl\_Pimp (b); NiAl\_Pcop (c). Condições: H<sub>2</sub> puro (50 mL/min), 10 °C/min.

**Tabela 4.2-** Consumo de H<sub>2</sub>, razão NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e grau de redução.

Amostra	Consumo de H <sub>2</sub> experimental (μmol/g <sub>cat</sub> )		Razão NiO/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Consumo de H <sub>2</sub> teórico (μmol/g <sub>cat</sub> )
	<700 °C*	>700 °C**		
NiAl_Pcit	1257	1485	0,85	2544
NiAl_Pimp	2080	559	3,72	2410
NiAl_Pcop	316	2798	0,11	2678



NiAl\_Pcit (Figura 4.2-a) exibiu um pico de redução de maior intensidade em 820 °C, atribuído à redução do NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e um pico de menor intensidade em 600 °C, atribuído à redução de NiO com forte interação com o suporte. A razão NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> estimada em 0.85 confirma a predominância da fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mas também indica que o alargamento dos picos de difração em 2θ=44,8° e 2θ=65 no perfil de DRX (Figura 4.1-

b) deve ser devido à sobreposição dos picos de NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como sugerido anteriormente.

Por outro lado, NiAl\_Pimp (Figura 4.2-c) apresentou uma região de redução principal na faixa de 300-600 °C, compreendendo picos em 340, 420 e 515 °C, que correspondem à redução de NiO com diferentes forças de interação com o suporte. Um ombro em 760 °C também foi observado, indicando a presença de pequena quantidade de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A razão NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> estimada em 3,72 confirma a predominância de NiO no catalisador, o que está de acordo com o perfil de DRX (Figura 4.1-c), que exibiu os picos de difração de NiO.

NiAl\_Pcop (Figura 4.2-c) exibiu pico de redução principal em 770 °C, e pequenos ombros em 310 e 420 °C. A razão NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> estimada em 0,11 evidencia a maior predominância de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e a formação de pequena quantidade de NiO. Esse resultado sugere que o alargamento dos picos em  $2\Theta=45,4^\circ$  e  $2\Theta=37,3^\circ$  observado no perfil de DRX (Figura 4.1-d) é relativo à formação de pequenos cristalitos de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o que está de acordo com a literatura (RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017, RAHBAR SHAMSKAR, REZAEI, *et al.*, 2017).

Assim como o indicado pelos resultados de DRX, o método de impregnação favoreceu a formação de NiO. Por outro lado, o método dos citratos e de coprecipitação favoreceram a formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Resultados semelhantes foram observados por outros autores (LI, HU, *et al.*, 2006, RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017). O método de coprecipitação pode favorecer a difusão de Ni<sup>+2</sup> na estrutura da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tornando Ni<sup>+2</sup> mais dificilmente redutível.

Obteve-se o consumo de H<sub>2</sub> experimental em torno de 10 % maior que o consumo de H<sub>2</sub> teórico, o que levaria a um grau de redução maior que 100%. É importante frisar que o consumo de H<sub>2</sub> teórico foi determinado considerando o percentual de NiO obtido pelo FRX, que foi menor que o valor nominal. Portanto, a discordância nos valores está dentro de um intervalo aceitável considerando o erro experimental e pode ser atribuída a imprecisões da técnica de FRX.

#### 4.1.1.4. Fisissorção de N<sub>2</sub>

As propriedades texturais dos catalisadores em pó foram determinadas por fisissorção de N<sub>2</sub> e os resultados de área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros encontram-se na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3-** Propriedades texturais dos catalisadores em pó.

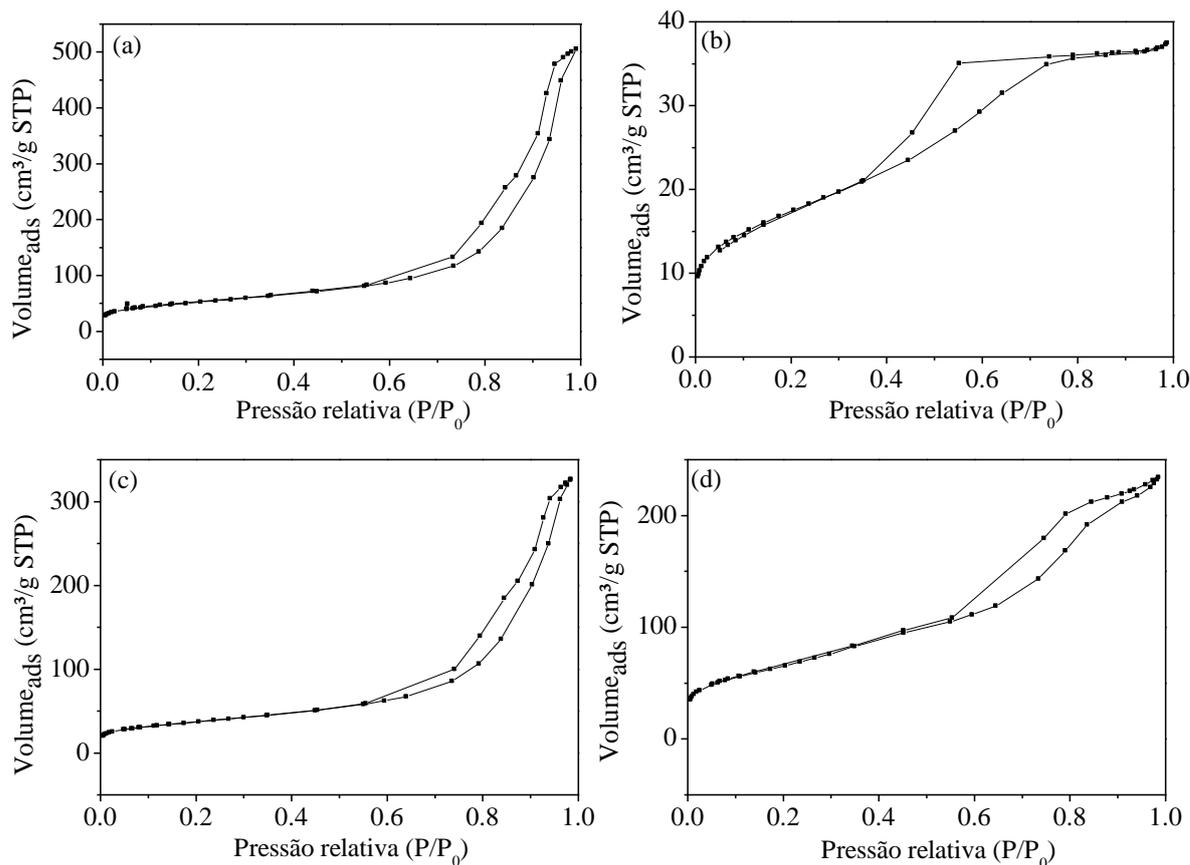
<b>Amostra</b>	<b>Área específica (BET) (m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>)</b>	<b>Volume de poros (BJH) (cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>)</b>	<b>Diâmetro médio de poros (BJH) (nm)</b>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	187	0,78	13
NiAl_Pcit	62	0,06	4
NiAl_Pimp	133	0,51	12
NiAl_Pcop	240	0,37	4

O método dos citratos levou ao catalisador (NiAl\_Pcit) com menor área específica (62 m<sup>2</sup>/g) e volume de poros (0,06 cm<sup>3</sup>/g). A  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizada como suporte para o método de impregnação apresenta elevada área específica (187 m<sup>2</sup>/g) e volume de poros (0,78 cm<sup>3</sup>/g). Após a adição de níquel, ocorreu a diminuição da área específica (133 m<sup>2</sup>/g) e do volume de poros do catalisador (0,51 m<sup>2</sup>/g), devido ao preenchimento de poros pelo níquel durante a impregnação úmida. Outros autores também observaram uma diminuição na área superficial, no volume de poros e no tamanho dos poros após a adição de níquel por impregnação úmida (LI, HU, *et al.*, 2006, SYUHADA, AMEEN, *et al.*, 2021).

NiAl\_Pcop obteve a área específica mais elevada (240 m<sup>2</sup>/g). Como reportado na literatura (RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017, RAHBAR SHAMSKAR, REZAEI, *et al.*, 2017), o método de coprecipitação assistida por ultrassom, empregado no preparo deste catalisador, leva à formação de pequenas partículas, com baixo grau de aglomeração, formando um catalisador com elevada área específica. Isso porque a irradiação ultrassônica faz com que as partículas maiores sejam divididas em partículas menores. O menor volume de poros (0,37 m<sup>2</sup>/g) e menor diâmetro médio de poros (4 nm) também estão de acordo com o observado na literatura (RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017, RAHBAR SHAMSKAR, REZAEI, *et al.*, 2017).

Sendo assim, pode-se concluir que o método de coprecipitação assistida por ultrassom é mais eficiente para obter um catalisador com elevada área específica do que o método de impregnação úmida do níquel em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de elevada área específica e porosidade, e sobretudo, do que o método dos citratos, que obteve a mais baixa área específica.

A Figura 4.3 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores em pó, que são classificadas como isotermas do tipo IV, representando adsorção em multicamadas e histerese associada à condensação capilar, típica de materiais mesoporosos (SING, EVERETT, *et al.*, 1985). A condensação no interior dos poros ocorre em pressões parciais menores, visto que a atração entre as moléculas é maior devido à proximidade entre as moléculas. Por outro lado, a evaporação é dificultada pelo formato dos poros. A histerese é caracterizada pelos diferentes caminhos entre os processos de adsorção e dessorção. O fenômeno é mais pronunciado quanto maior a dispersão de tamanho de poro (TEIXEIRA, COUTINHO, *et al.*, 2001). As histereses em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e NiAl\_Pimp (Figuras 4.3-a,c) assemelham-se ao tipo H1, geralmente associada a materiais com poros cilíndricos e constituídos de aglomerados de partículas esféricas de tamanho uniforme. A histerese em NiAl\_Pcit (Figura 4.3-b) assemelha-se ao tipo H2, com ramo de dessorção praticamente vertical, que se associa a poros com gargalo estreito e corpo largo, denominados poros tipo garrafa (SING, EVERETT, *et al.*, 1985). A isoterma de NiAl\_Pcop (Figura 4.3-d), embora com dessorção vertical menos acentuada que na isoterma de NiAl\_Pcit, também apresenta histerese semelhante ao tipo H2, e está de acordo com o observado na literatura para o método de coprecipitação assistida por ultrassom (RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017). Observa-se que ambos NiAl\_Pcit e NiAl\_Pcop obtiveram menor diâmetro médio de poros, como consta na Tabela 4.3, nos quais a histerese ocorreu em menor pressão parcial.



**Figura 4.3-** Isothermas de adsorção-dessorção dos catalisadores em pó: (a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) NiAl\_Pcit; (c) NiAl\_Pimp; (d) NiAl\_Pcop.

#### 4.1.1.5. Quimissorção de CO

A dispersão metálica pode influenciar substancialmente a atividade catalítica na reforma a vapor do metano e é um parâmetro relevante para comparar os catalisadores. Muitos estudos na literatura indicam que os principais sítios ativos da reação são sítios degrau (JONES, JAKOBSEN, *et al.*, 2008, SEHESTED, 2006) e sabe-se que quanto menor o tamanho de partícula, maior a densidade de sítios degrau. Ou seja, os sítios metálicos expostos a reação estão relacionados ao tamanho de partícula de níquel. Sendo assim, a atividade catalítica é favorecida por um menor tamanho de partícula de níquel, ou seja, uma maior dispersão metálica.

A quimissorção de CO foi realizada a fim de estimar a dispersão metálica do níquel para os catalisadores em pó Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As amostras foram previamente tratadas *in situ* sob fluxo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min), nas mesmas condições a serem empregadas nos testes catalíticos: 900 °C (10 °C/min) para NiAl\_Pcit e 800 °C (10 °C/min) para NiAl\_Pimp e NiAl\_Pcop. A área metálica foi calculada a partir da Equação 3.6 e a

dispersão a partir da Equação 3.7, assumindo fator estequiométrico 1, o que significa que uma molécula de CO é quimissorvida em um sítio de Ni superficial, em ligação linear (ASHOK, KAWI, 2013, PONCELET, CENTENO, *et al.*, 2005, SMITH, THROWER, *et al.*, 1981). Os resultados encontram-se na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4-** Quimissorção de CO, área metálica do Ni e dispersão metálica.

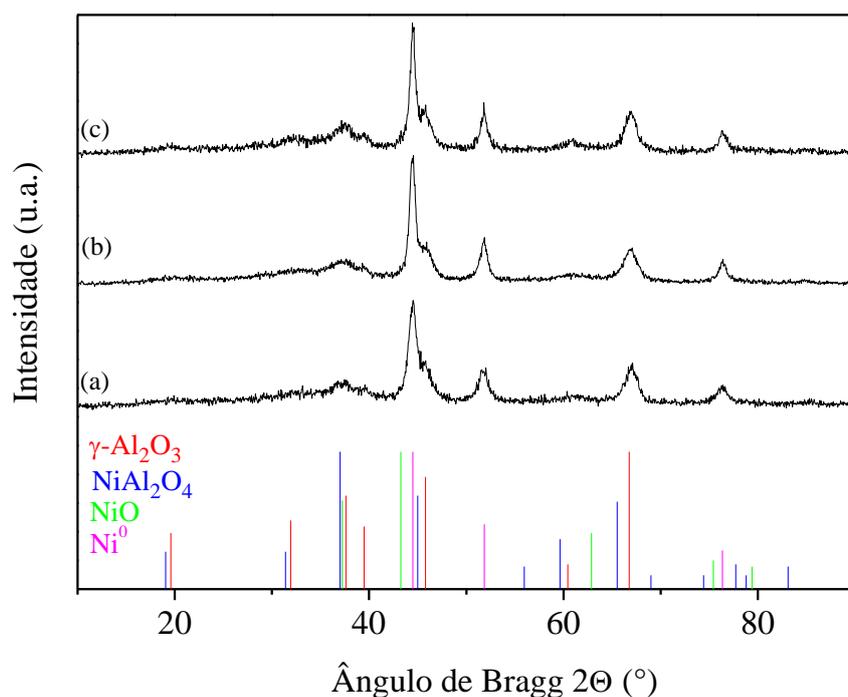
Amostra	Quimissorção de CO		
	( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	$A_{\text{Ni}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Ni}}$ )	D (%)
NiAl_Pcit	23	5	0,7
NiAl_Pimp	57	11	1,9
NiAl_Pcop	72	14	2,1

$A_{\text{Ni}}$ : área metálica de níquel; D: dispersão.

A dispersão de níquel metálico dos catalisadores em pó segue a seguinte ordem: NiAl\_Pcop > NiAl\_Pimp > NiAl\_Pcit. De acordo com a literatura (RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017), o método de coprecipitação assistida por ultrassom leva à formação de aluminato de níquel, que, após a redução em fluxo de H<sub>2</sub>, forma pequenas partículas de níquel com alta dispersão metálica. Por outro lado, o NiAl\_Pimp exibiu uma dispersão de 1,9%, levemente menor do que o NiAl\_Pcop (2,1%), indicando que é possível obter com o método de impregnação uma dispersão metálica semelhante à apresentada pelo método de coprecipitação. Já o método dos citratos levou à menor dispersão metálica (0,7%). Diante disso, é válido destacar que o catalisador NiAl\_Pcit foi reduzido em maior temperatura que os demais, com base no pico de redução em maior temperatura observado no perfil de TPR (Figura 4.2-a), o que pode ter levado à maior sinterização das partículas de níquel.

#### 4.1.1.6 Difração de raios X após redução em fluxo de H<sub>2</sub>

A Figura 4.4 apresenta os perfis de DRX das amostras de catalisador em pó após tratamento de redução sob fluxo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min), nas mesmas condições a serem empregadas nos testes catalíticos: 900 °C (10 °C/min) para NiAl\_Pcit e 800 °C (10 °C/min) para NiAl\_Pimp e NiAl\_Pcop. As amostras foram passivadas sob fluxo de 0,5% de O<sub>2</sub>/He (50 mL/min).



**Figura 4.4-** Perfis de DRX dos catalisadores após redução: NiAl\_Pcit (a); NiAl\_Pimp (b); NiAl\_Pcop (c). Condições: H<sub>2</sub> puro (50 mL/min), 10 °C/min.

Após a redução dos catalisadores, os picos de difração característicos do óxido de níquel (NiO) e do aluminado de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) não são mais identificados claramente, sendo identificados, por sua vez, os picos característicos do níquel metálico (Ni<sup>0</sup>), correspondentes aos dados da ficha cristalográfica PDF 04-0850. Os resultados mostram que o pré-tratamento empregado *in situ* previamente aos testes catalíticos foi eficiente para a formação do Ni<sup>0</sup>, fase ativa da reação.

O cálculo do tamanho médio de cristalito de Ni foi realizado pela equação de Scherrer (Eq. 3.2), considerando uma média entre o obtido para os picos de difração em  $2\theta=44,6^\circ$ ,  $2\theta=51,7^\circ$  e  $2\theta=76,3^\circ$ . Os resultados encontram-se na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5-** Tamanho de cristalito de Ni dos catalisadores em pó após redução.

	$2\theta$ (°)	L (rad) <sup>(1)</sup>	d (nm) <sup>(2)</sup>	média (nm)
<b>NiAl_Pcit</b>	44,6	0,020944	7,2	<b>8</b>
	51,7	0,019199	8,1	
	76,3	0,020944	8,4	
<b>NiAl_Pimp</b>	44,5	0,012741	11,8	<b>11</b>
	51,8	0,01501	10,3	
	76,4	0,015882	11,1	
<b>NiAl_Pcop</b>	44,5	0,012392	12,1	<b>11</b>
	51,8	0,014137	10,9	
	76,4	0,015708	11,2	

<sup>(1)</sup> L = largura à meia altura do pico de difração centrado em  $2\theta$

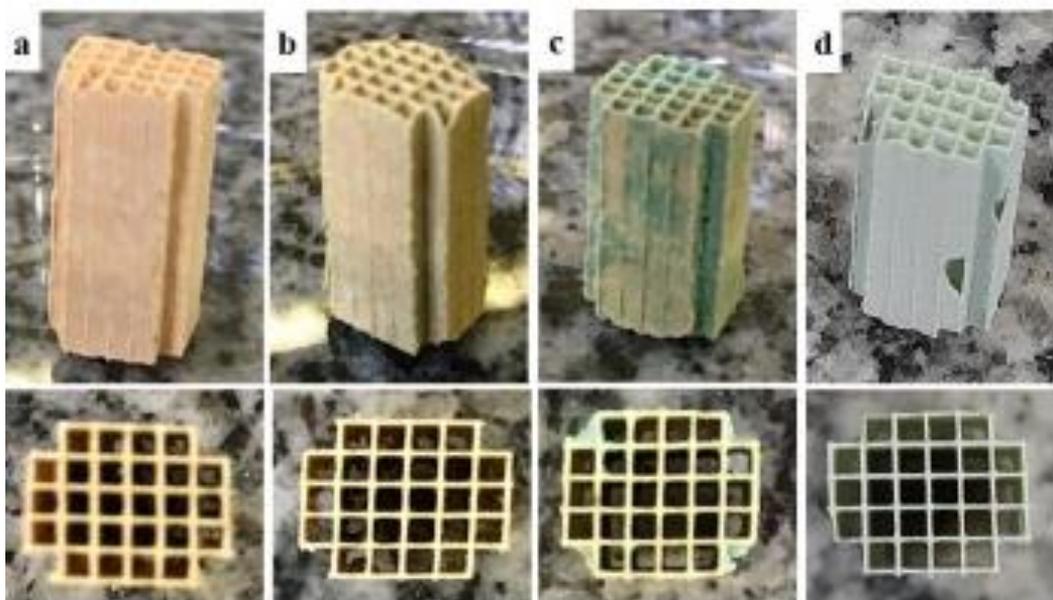
<sup>(2)</sup> d = tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer para o pico centrado em  $2\theta$

NiAl\_Pcit obteve o menor tamanho de cristalito de Ni (8 nm), enquanto NiAl\_Pimp e NiAl\_Pcop obtiveram o mesmo valor (11 nm). Esse resultado contrasta com o determinado pela análise de quimissorção de CO, que apontou menor dispersão e área metálica de níquel para NiAl\_Pcit, o que significa maior tamanho de partícula. Entretanto, sabe-se que uma partícula policristalina é composta por vários cristalitos, e que partículas e cristalitos podem variar em tamanho dependendo da condição de síntese e da natureza do material (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023). Sendo assim, é possível que amostras de catalisadores metálicos com menor tamanho de cristalito possam ter maior tamanho de partícula.

## 4.1.2 Caracterização dos catalisadores monolíticos

### 4.1.2.1 Deposição do catalisador e grau de aderência

A Figura 4.5 apresenta as imagens dos catalisadores monolíticos preparados pelos diferentes procedimentos de síntese. Os monolitos preparados pelo método dos citratos, NiAl\_Mcit (Figura 4.5-b), e pela deposição de NiAl\_Pcop, NiAl\_Mcop (Figura 4.5-d), apresentaram um revestimento uniforme de catalisador, enquanto o monolito preparado pela deposição de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguida de impregnação úmida de níquel, NiAl\_Mimp (Figura 4.5-c), exibiu uma distribuição não uniforme da camada de catalisador ao longo das paredes do monolito.



**Figura 4.5-** Imagens dos monolitos após o recobrimento com Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: cordierita pura (a), NiAl\_Mcit (b); NiAl\_Mimp (c) and NiAl\_Mcop (d).

Os monolitos de cordierita puros pesam cerca de 250-300 mg. Após a calcinação das amostras do monolito recoberto pelo procedimento de *washcoating*, a quantidade de catalisador depositado na cordierita foi estimada pela média obtida para 10 amostras de monolito e descrita pelo percentual de aumento de massa (Tabela 4.6). NiAl\_Mcit apresentou a menor quantidade de catalisador depositado, 4,8 %. O método dos citratos consiste em uma suspensão sol-gel, que é uma técnica de preenchimento de poros, portanto, a quantidade de catalisador depositado é limitada pelo volume de macroporos da cordierita (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017). De acordo com GUIOTTO *et al.* (2015), a solução precisa molhar a superfície, iniciando a deposição nos defeitos. A difusão dos precursores nos poros do monolito pode ser lenta. Devido a esse fato, a etapa de imersão foi mais longa (20 h) do que a utilizada com suspensão lama (métodos (ii) e (iii)). NiAl\_Mimp obteve um ganho de massa de 20,2% após o recobrimento com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e mais 5,0 % após a impregnação de níquel (o que leva aos desejados 20% de Ni em relação a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), enquanto NiAl\_Mcop obteve 21,5 % após a deposição de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O *washcoating* com suspensão lama permite que uma maior quantidade de material seja depositada, uma vez que a camada de catalisador é depositada nas paredes do monolito e não é limitada pelos poros da cordierita (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017, NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001).

O grau de aderência da camada de catalisador depositada foi determinado pelo percentual de perda de massa após exposição dos monolitos à vibração ultrassônica imersos em isopropanol, em relação à massa de catalisador depositada (Equação 3.1).

NiAl\_Mimp apresentou a maior aderência, com apenas 2,2% de perda de massa, seguido por NiAl\_Mcit, que exibiu 3,7% de perda de massa. Ambos apresentaram uma forte aderência da camada de catalisador à superfície do monolito, com boa ancoragem do suporte e fase ativa. RODRIGUES *et al.* (2016) também observaram um grau semelhante de aderência ao utilizar o método dos citratos para uma composição de catalisador diferente. Já NiAl\_Mcop apresentou 19,4% de perda de massa, o que está de acordo com a literatura e é considerado uma aderência razoável (RICCA, PALMA, *et al.*, 2017, RODRIGUES, KRALEVA, *et al.*, 2016). Ao preparar NiAl\_Mcop, uma proporção menor de ligante (1 %m/m SiO<sub>2</sub>; 10 %m/m Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi utilizada em comparação com NiAl\_Mimp (5 %m/m boemita; 5 %m/m  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o que pode ser uma das razões para a menor aderência. Quando o catalisador pronto é adicionado, é necessário utilizar uma quantidade mínima de ligante para evitar a cobertura das fases ativas (NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001, RODRIGUES, KRALEVA, *et al.*, 2016). Por outro lado, ao revestir inicialmente o monolito com o suporte secundário  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, isso não é um limitante, uma vez que o ligante e o suporte são o mesmo material, e a fase ativa é aplicada posteriormente no método (ii).

**Tabela 4.6-** Quantidade de catalisador depositado e perda de massa para os diferentes métodos de deposição.

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade de catalisador depositada (%m/m)</b>	<b>Perda de massa (%m/m)</b>
NiAl_Mcit	4,8	3,7
NiAl_Mimp	20,2% ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + 5,0% (NiO)	2,2
NiAl_Mcop	21,5	19,4

#### **4.1.2.2 Fluorescência de Raios -X (FRX)**

A composição química dos catalisadores monolíticos foi verificada por fluorescência de raios-X após maceração das amostras. A composição da cordierita está de acordo com a razão molar conhecida do material cerâmico (2 MgO: 5 SiO<sub>2</sub>: 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

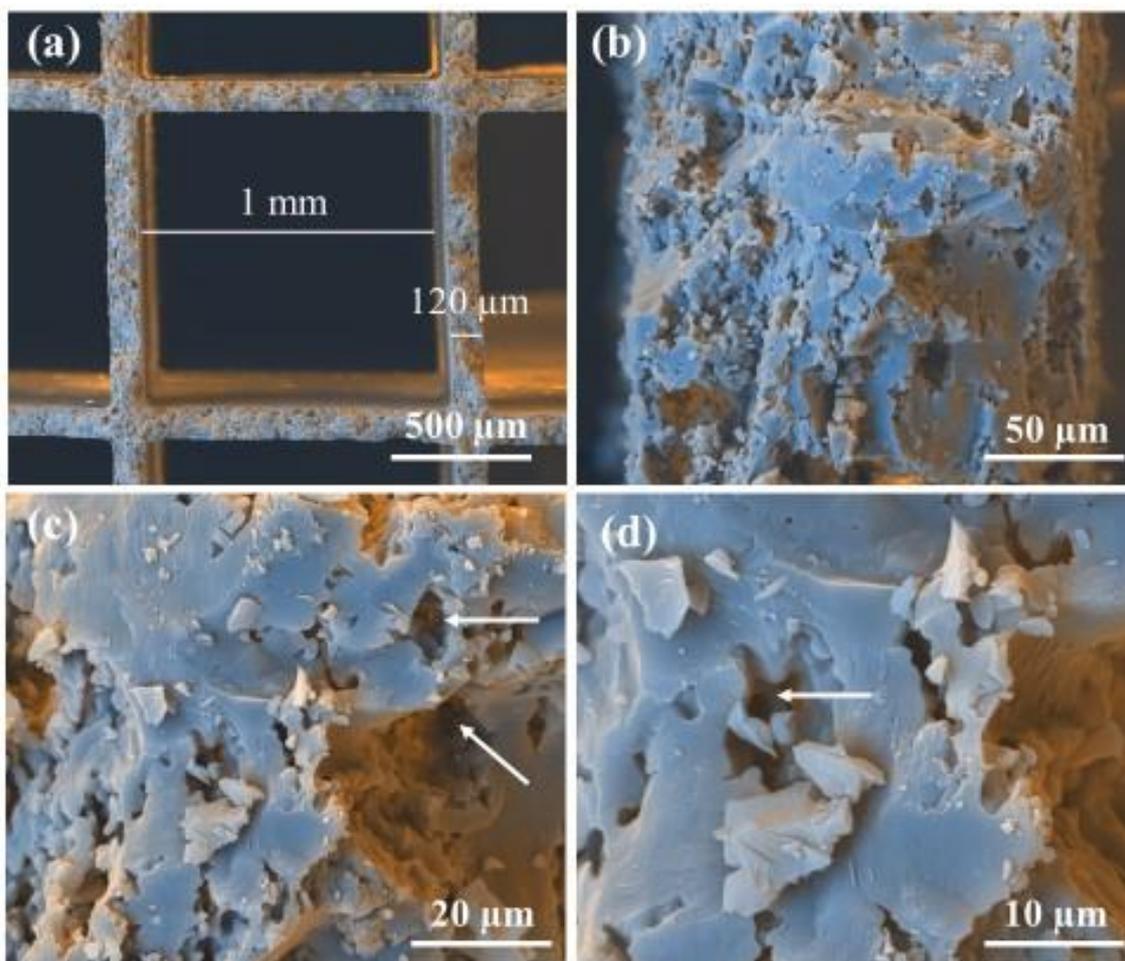
(NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001). Após a deposição do catalisador, os percentuais mássicos de MgO e SiO<sub>2</sub> diminuíram, enquanto o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentou, como esperado. Foram obtidos 0,90% de NiO para NiAl\_Mcit, o que está de acordo com os 4,8% de catalisador depositado (20% m/m de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), enquanto NiAl\_Mcop apresentou 3,48% de NiO, o que é consistente com os 21,5% de catalisador depositado. Do mesmo modo, NiAl\_Mimp apresentou 4,34% de NiO, o que é consistente com a maior quantidade de catalisador depositado pelo método em sequência (20,2% de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5,0% de NiO).

**Tabela 4.7-** Composição química dos catalisadores monolíticos determinada por FRX.

Amostra	Composição química (% m/m)			
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO
Cordierita	13,91	48,84	37,25	-
NiAl_Mcit	13,44	41,63	44,03	0,90
NiAl_Mimp	9,51	34,21	51,94	4,34
NiAl_Mcop	9,85	38,96	47,71	3,48

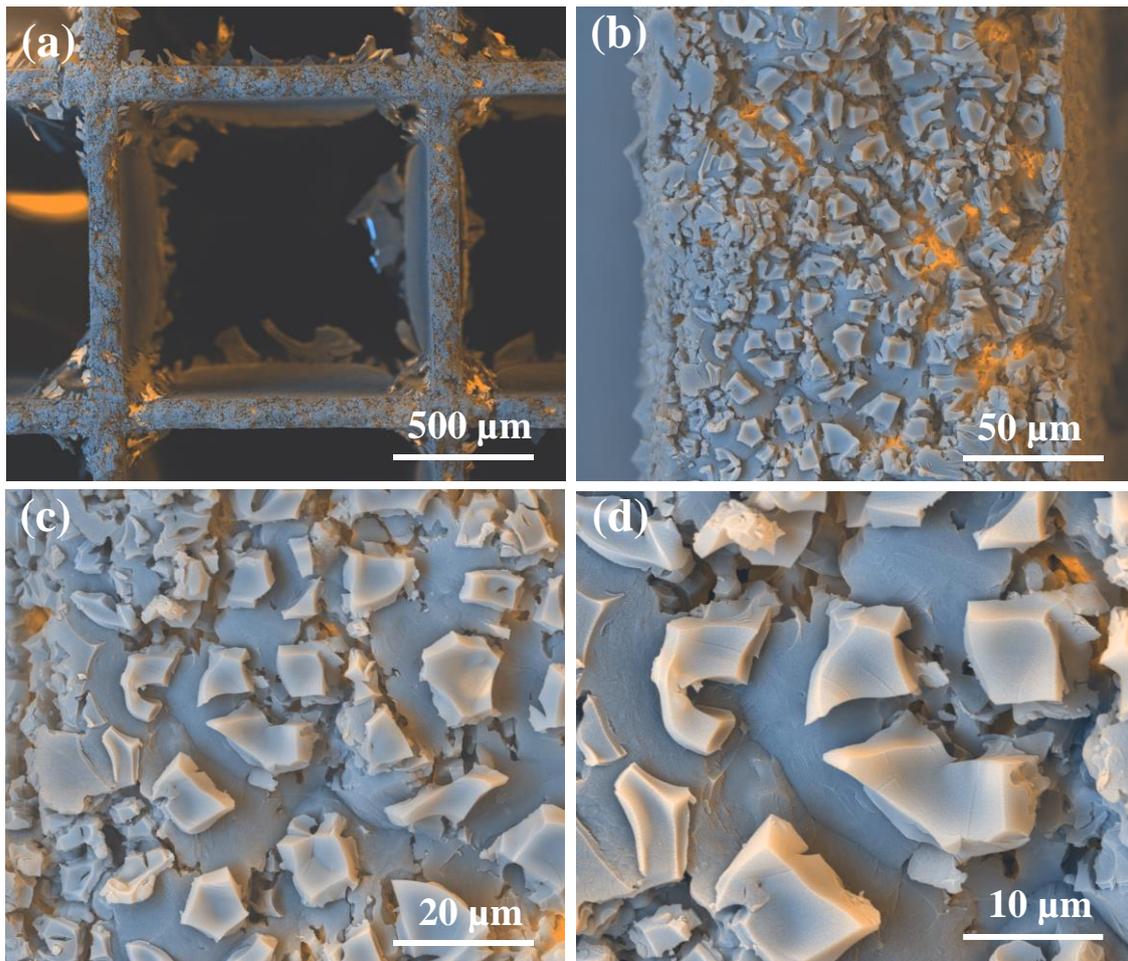
#### **4.1.2.3. Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios-X (MEV-EDS)**

A microscopia eletrônica de varredura combinada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X foi realizada para analisar a morfologia do recobrimento da camada de catalisador e a distribuição dos componentes na superfície da cordierita para os três diferentes métodos de síntese. A Figura 4.6 apresenta as imagens da superfície da cordierita pura. Pode-se observar na Figura 4.6-a que cada célula da estrutura monolítica apresenta paredes finas, de aproximadamente 120  $\mu$ m, e 1 mm de largura. As imagens mostram que a cordierita apresenta uma estrutura em camadas e macroporosa, na qual podemos observar macroporos indicados pelas setas (Figura 4.6-c,d), o que condiz com o descrito na literatura (RODRIGUES, KRALEVA, *et al.*, 2016). Essa característica justifica a necessidade do recobrimento da cordierita com um suporte secundário, para aumentar sua área específica para utilizá-la como suporte de catalisadores.

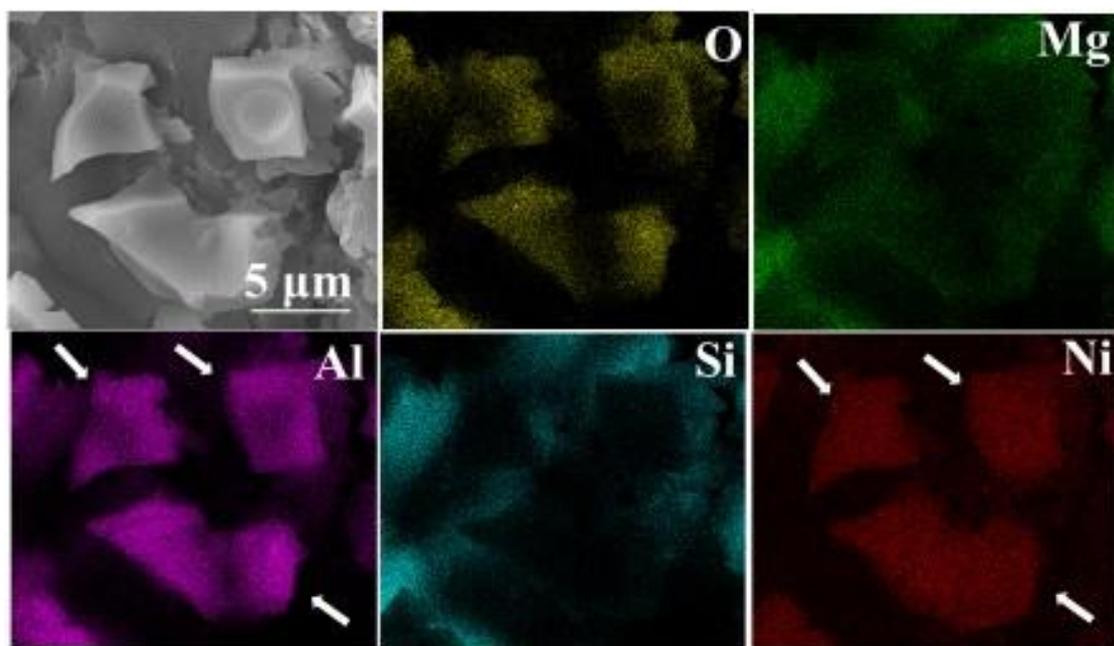


**Figura 4.6-** Imagens de MEV-FEG da cordierita pura: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d).

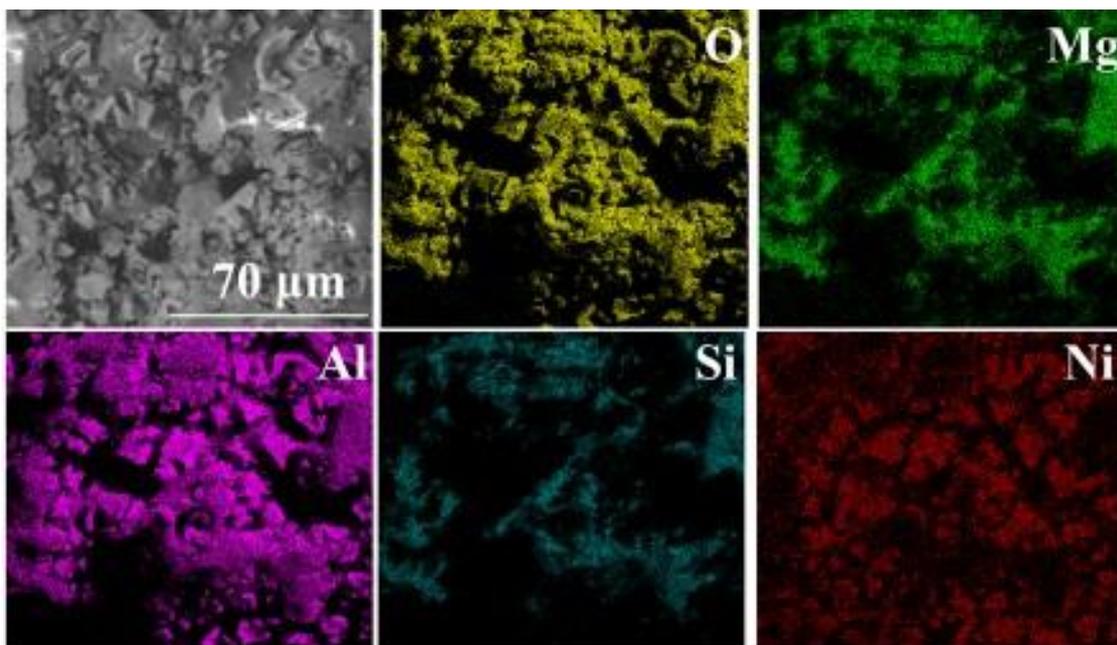
A Figura 4.7 apresenta as imagens do monolito NiAl\_Mcit. Observa-se a formação de uma camada de aspecto craquelado de catalisador sobre a superfície da cordierita. As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam o mapeamento elementar de NiAl\_Mcit em duas ampliações, que mostra as cores correspondendo à magnésio (verde) e silício (azul) presentes na cordierita, e alumínio (roxo) e níquel (vermelho) presentes na camada de catalisador. A Figura 4.8 nos permite confirmar claramente que esses blocos destacados com setas correspondem à camada de catalisador, onde as cores de Ni e Al são mais evidentes. A Figura 4.9 mostra uma distribuição uniforme de níquel sobre a superfície da cordierita, o que está de acordo com o observado na Figura 4.5. A composição elementar para 5 áreas analisadas é exibida no apêndice C.



**Figura 4.7-** Imagens de MEV-FEG do NiAl\_Mcit: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d).

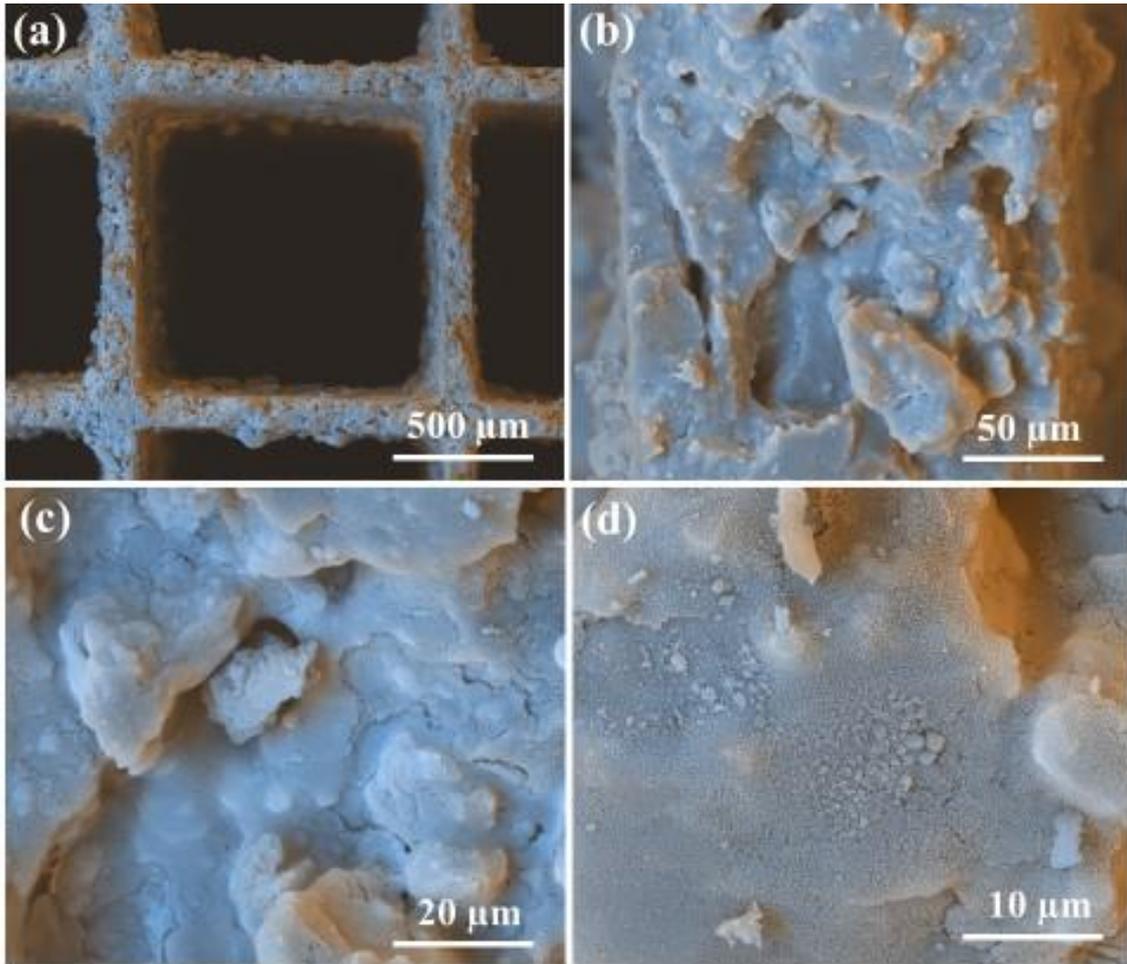


**Figura 4.8-** Imagem de MEV do NiAl\_Mcit (15.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício e níquel.

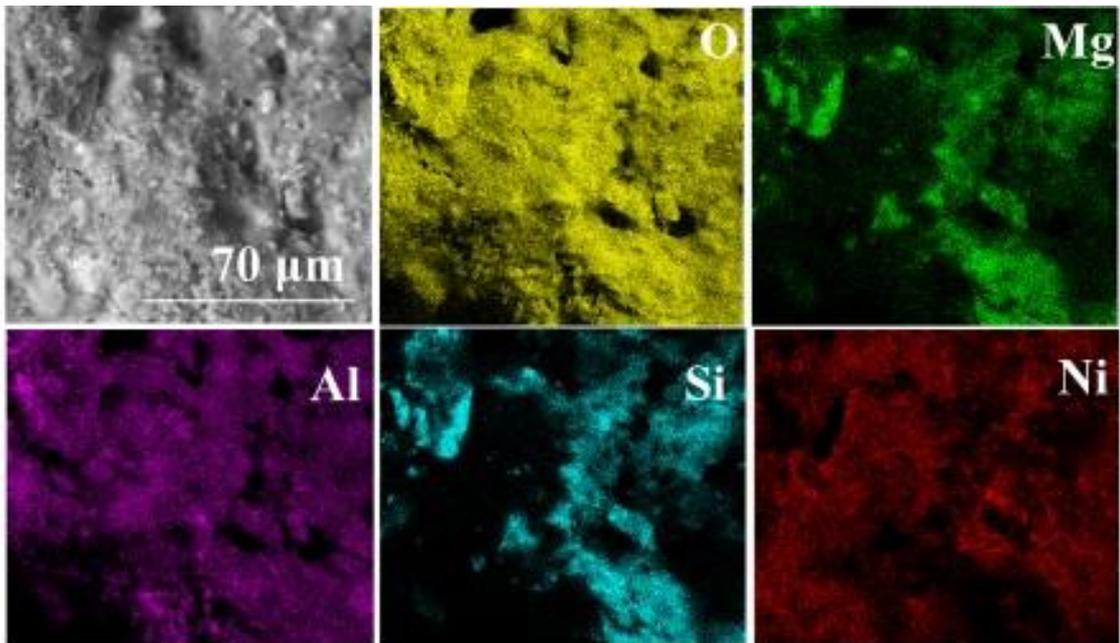


**Figura 4.9-**Imagem de MEV do NiAl\_Mcit (2.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício e níquel.

A imagem de NiAl\_Mimp (Figura 4.10) sugere a formação de uma camada de catalisador recobrendo a superfície da cordierita. Na imagem de maior ampliação (Figura 4.10-d), é possível observar apenas a camada de catalisador, uma vez que a estrutura da cordierita não está mais exposta na área analisada. Isso era esperado para o método de *washcoating* com suspensão lama, no qual a deposição ocorre nas paredes do monolito e permite a adição de maiores quantidades de catalisador, conforme observado em nossos resultados e de acordo com a literatura (NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001, RODRIGUES, KRALEVA, *et al.*, 2016). A partir do mapeamento elementar de NiAl\_Mimp (Figura 4.11), é possível observar a intensa cor do níquel sobre a área analisada, exceto em alguns pontos negros, nos quais o magnésio e o silício são mais intensos, indicando um recobrimento não uniforme pela fase ativa, como evidenciado na Figura 4.5.

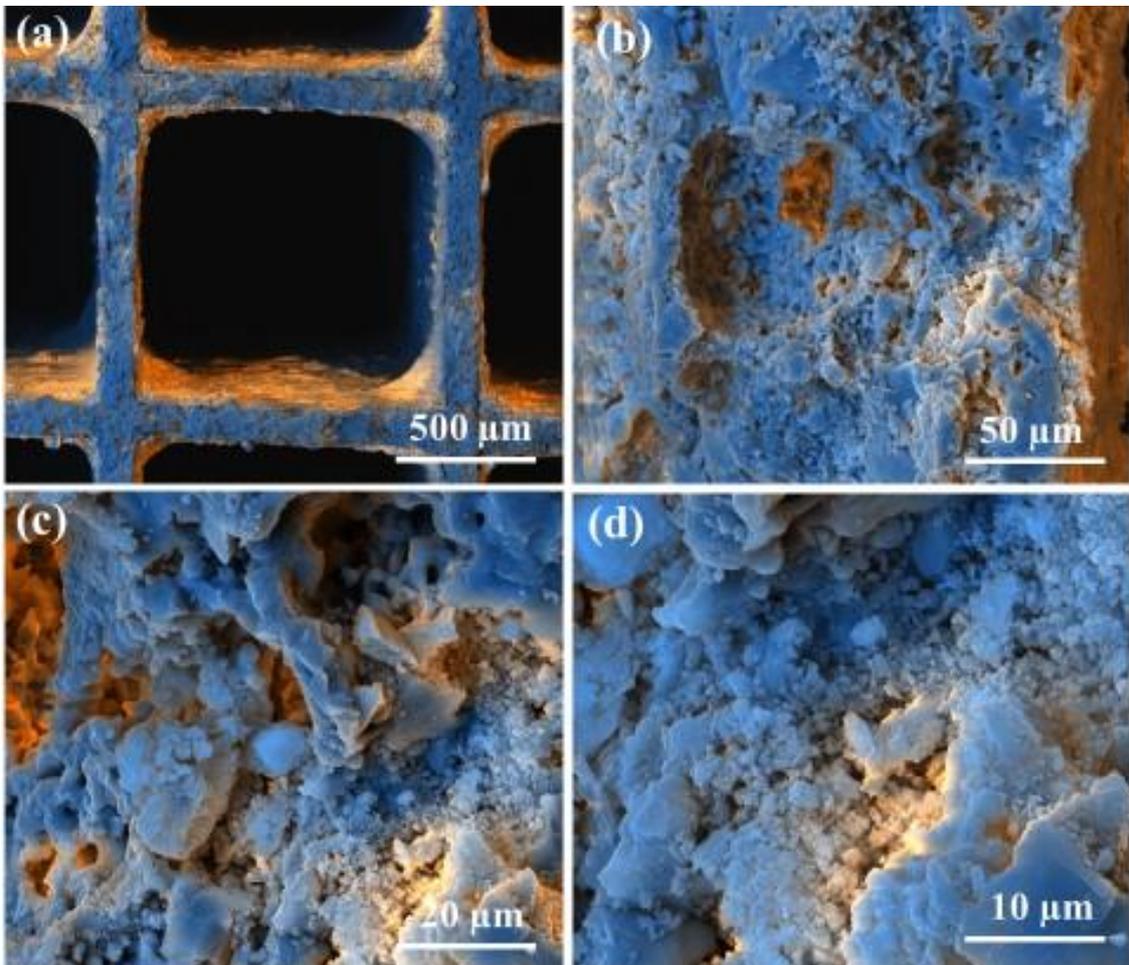


**Figura 4.10-** Imagens de MEV-FEG do NiAl\_Mimp: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d).



**Figura 4.11-** Imagem de MEV do NiAl\_Mimp (2.000x) e mapeamento elemental por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício e níquel.

Para NiAl\_Mcop (Figura 4.12), foi observada alguma aglomeração do material depositado, formando partículas maiores do que para NiAl\_Mimp. Partículas de catalisador maiores interagem fracamente com a superfície do monolito, levando a uma menor força de adesão da camada de catalisador à parede do monolito, o que está de acordo com a maior perda de material no teste de aderência para este método de síntese. No mapeamento elementar de NiAl\_Mcop, conforme mostrado na Figura 4.13, o Ni está bem distribuído sobre a superfície do monolito, indicando um revestimento de catalisador mais uniforme, o que está de acordo com a Figura 4.5. Portanto, entre todas as amostras avaliadas aqui, NiAl\_Mimp (preparado pelo método de impregnação) apresentou a distribuição de Ni menos uniforme sobre a superfície do monolito.



**Figura 4.12-** Imagens de MEV-FEG do NiAl\_Mcop: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d).

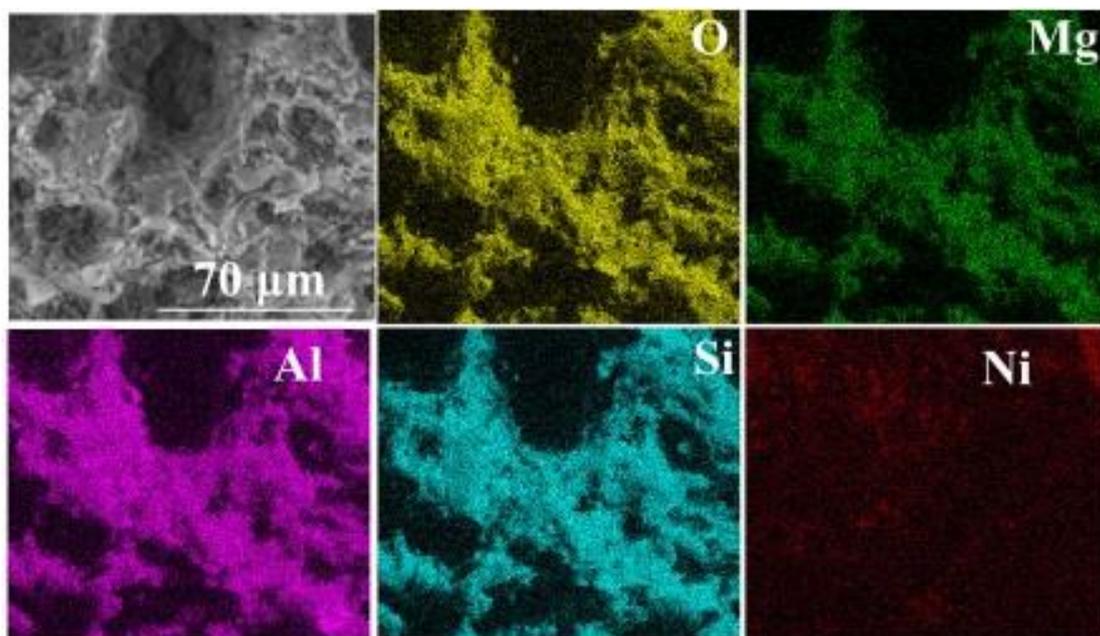


Figura 4.13- Imagem de MEV do NiAl\_Mcop (2.000x) e mapeamento elemental por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício e níquel.

#### 4.1.2.4 Fisissorção de $N_2$

As propriedades texturais dos catalisadores monolíticos foram obtidas por fisissorção de  $N_2$  e os resultados de área específica, volume de poros e diâmetro médio dos poros encontram-se na Tabela 4.8. Os resultados foram expostos por massa total do monolito e por massa de catalisador depositado.

**Tabela 4.8-** Propriedades texturais dos catalisadores monolíticos.

Amostra	Área específica (BET) ( $m^2/g_{mon}$ )	Área específica (BET) ( $m^2/g_{cat}$ )*	Volume de poros (BJH) ( $cm^3/g_{mon}$ )	Volume de poros (BJH) ( $cm^3/g_{cat}$ )*	Diâmetro médio de poros (BJH) (nm)
Al_Mimp	29	170	0,14	0,82	14
NiAl_Mcit	5	100	0,004	0,08	9
NiAl_Mimp	29	145	0,13	0,65	13
NiAl_Mcop	34	179	0,06	0,30	6

\*valores expressos por grama de catalisador depositado.

O monolito cerâmico cordierita tem área específica na ordem de  $0,7 m^2/g$  (NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001). Por isso, é necessária a adição de um suporte secundário para aumentar sua área específica. Após o recobrimento com  $\gamma-Al_2O_3$ , a área específica do monolito aumentou para  $29 m^2/g$  (Al\_Mimp). A área da  $\gamma-Al_2O_3$  depositada foi de

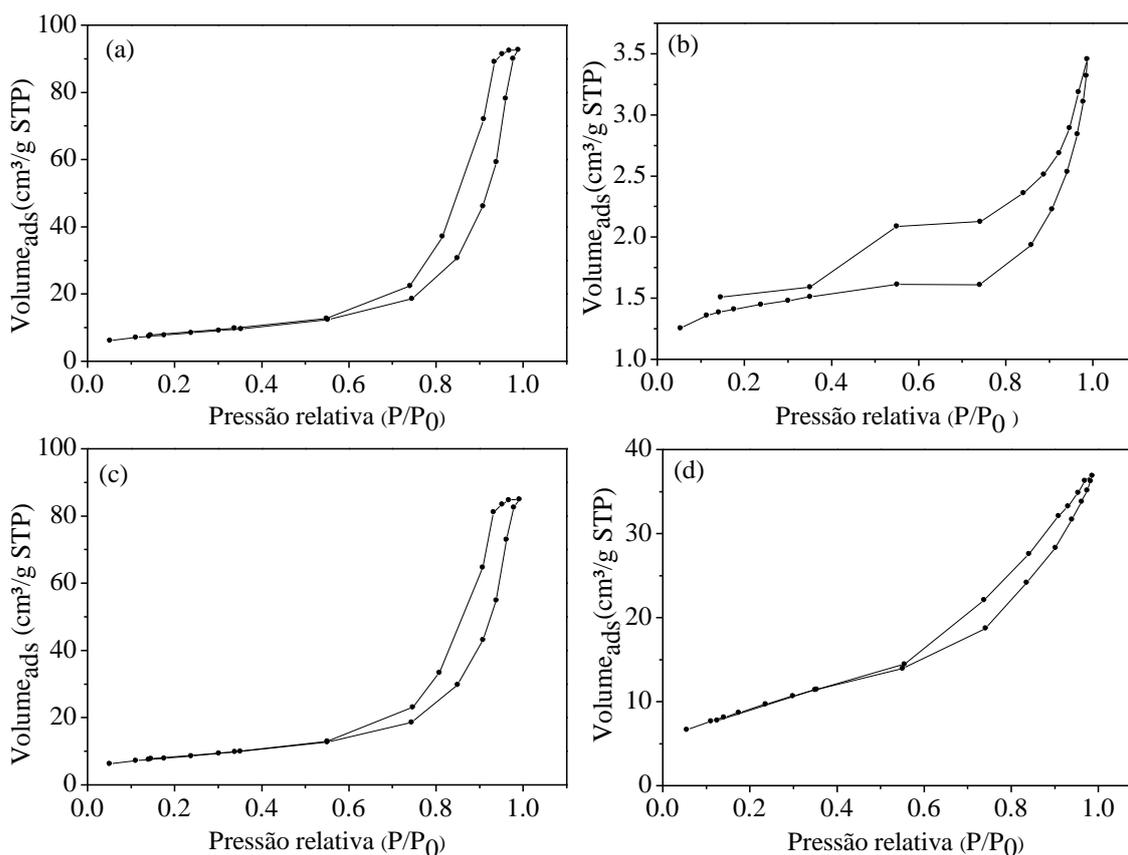
170 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>, e o volume de poros foi de 0,82 cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>. A área diminuiu para 145 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub> e o volume de poros para 0,65 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub> após a adição de níquel (NiAl\_Mimp), devido ao preenchimento de poros durante a impregnação.

NiAl\_Mcop obteve uma área específica semelhante para o monolito (34 m<sup>2</sup>/g<sub>mon</sub>) e uma área mais elevada para o catalisador depositado (179 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>), o que está de acordo com o observado para o catalisador em pó NiAl\_Pcop (240 m<sup>2</sup>/g; Tabela 4.3), utilizado para obter o NiAl\_Mcop. Ao compararmos NiAl\_Mcop e NiAl\_Mimp, verificamos um aumento pequeno, mas considerável, na área específica e uma diminuição no diâmetro médio dos poros, sugerindo que o método de coprecipitação assistida por ultrassom é mais eficaz para fornecer uma maior área do que a deposição sequencial de alumina e Ni na superfície do monolito.

Por fim, o aumento de área para NiAl\_Mcit foi insignificante (5 m<sup>2</sup>/g<sub>mon</sub>), devido à baixa quantidade de catalisador depositado. Além disso, o método dos citratos resultou na menor área específica de catalisador depositado (100 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>), o que é comparável com os dados da literatura para catalisadores em pó de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por um método semelhante de sol-gel (AGHAMOHAMMADI, HAGHIGHI, *et al.*, 2017, PONUGOTI, PATHMANATHAN, *et al.*, 2023). Embora a cordierita seja macroporosa, os monolitos impregnados são classificados como sólidos mesoporosos, pois têm diâmetro médio dos poros entre 2 e 50 nm (LEOFANTI, PADOVAN, *et al.*, 1998), de acordo com os dados da Tabela 4.8.

A caracterização de amostras inteiras de monolitos por meio da fisissorção de N<sub>2</sub>, conforme realizado neste trabalho, é raramente encontrada na literatura, e a comparação é difícil devido aos diferentes tamanhos de monolitos utilizados. Entretanto, é interessante notar que os valores da área BET em relação ao peso do catalisador depositado foram plausíveis em comparação com os catalisadores em pó preparados por metodologias similares na literatura e, com os catalisadores em pó correspondentes do presente trabalho. O catalisador monolítico que obteve área específica mais discrepante em relação ao catalisador em pó correspondente foi NiAl\_Mcit, que apresentou 100 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub> em contraste com 62 m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub> para NiAl\_Pcit, o que pode ser explicado pela baixa área específica do catalisador monolítico (5 m<sup>2</sup>/g), visto que não há precisão na medida de área BET abaixo de 10 m<sup>2</sup>/g.

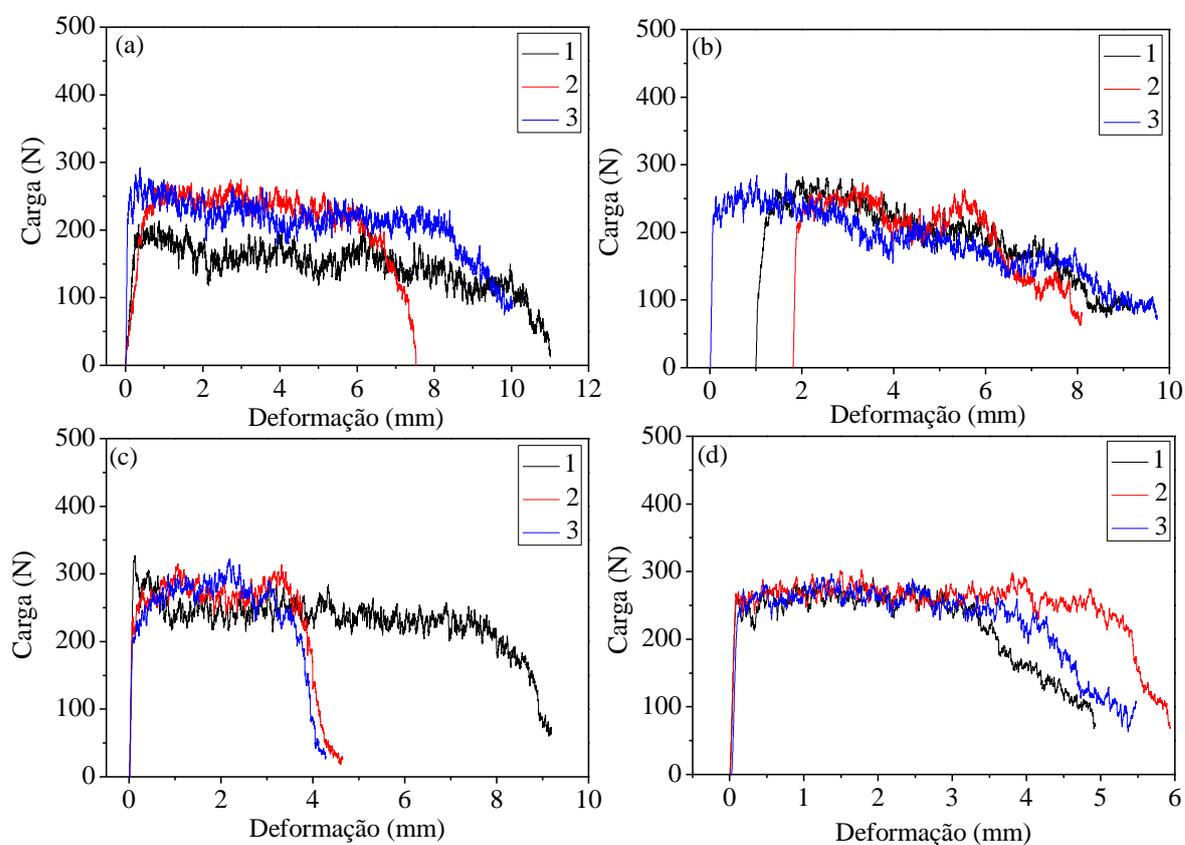
A Figura 4.14 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores monolíticos, que são classificadas como isotermas do tipo IV, representando adsorção em multicamadas e histerese associada à condensação capilar, típica de materiais mesoporosos (SING, EVERETT, *et al.*, 1985). Assim como seus respectivos catalisadores em pó, as isotermas de Al\_Mimp e NiAl\_Mimp (Figura 4.14-a,c) apresentam histereses que se assemelham ao tipo H1, geralmente associada a materiais com poros cilíndricos e constituídos de aglomerados de partículas esféricas de tamanho uniforme. A isoterma de NiAl\_Mcit (Figura 4.14-b) também diferiu em relação ao seu catalisador em pó, apresentando histerese semelhante ao tipo H3, associada a partículas em forma de placa com poros em fenda (SING, EVERETT, *et al.*, 1985). Esse monolito obteve a formação e uma camada craquelada, contendo blocos de catalisador, como observado na análise de microscopia. A isoterma de NiAl\_Mcop (Figura 4.14-d) também apresentou histerese semelhante ao tipo H2 como seu respectivo catalisador em pó.



**Figura 4.14-** Isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores monolíticos: (a) Al\_Mimp; (b) NiAl\_Mcit; (c) NiAl\_Mimp; (d) NiAl\_Mcop.

#### 4.1.2.5. Ensaio de compressão

Os ensaios de compressão foram realizados em triplicata, a fim de avaliar a resistência dos monolitos preparados pelos diferentes métodos à força compressiva (Figura 4.15). A resistência pôde ser avaliada pela carga necessária para a deformação do material cerâmico, pelo máximo da reta obtida inicialmente. Foi calculada a média da carga para os três ensaios realizados. Os valores médios obtidos foram: cordierita pura 228,3 N de carga, NiAl\_Mcit 222,0 N, NiAl\_Mimp 255,3 N e NiAl\_Mcop 255,3 N. Os resultados mostram que a deposição do catalisador não afetou significativamente a resistência da cordierita, com um ligeiro aumento para os monolitos NiAl\_Mimp e NiAl\_Mcop, que obtiveram maior quantidade de catalisador depositado.



**Figura 4.15-** Ensaios de compressão para os catalisadores monolíticos: (a) cordierita pura; (b) NiAl\_Mcit; (c) NiAl\_Mimp; e (d) NiAl\_Mcop.

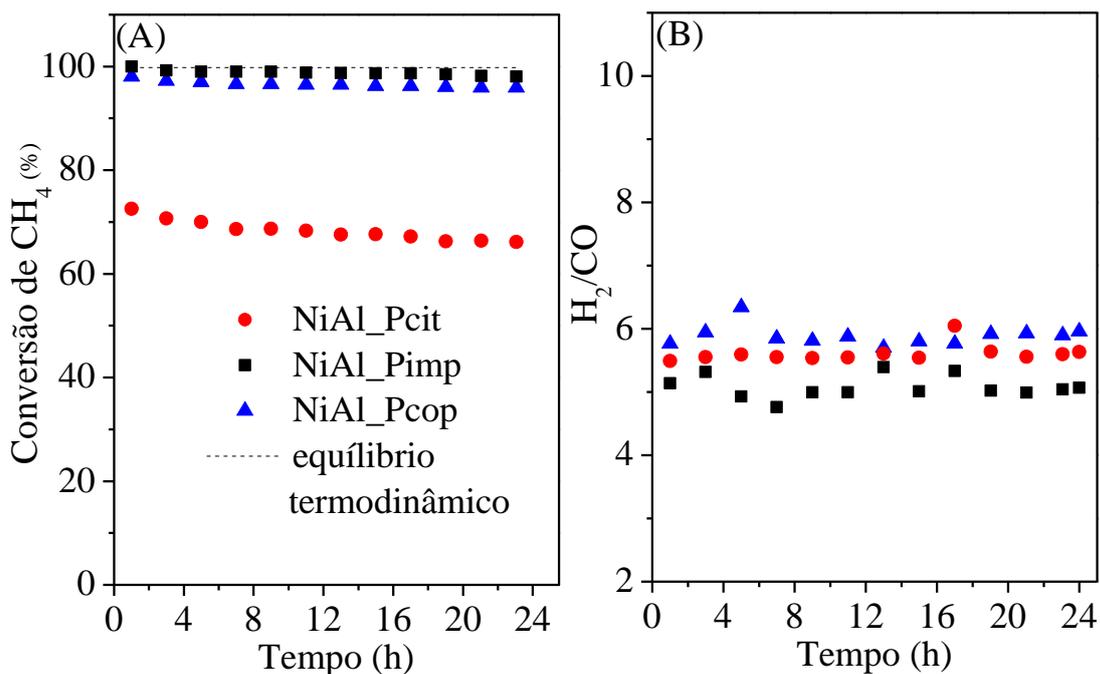
MAMATHA *et al.* (2020) obtiveram tensão de compressão semelhante ao presente trabalho analisando também monolitos de cordierita de canais quadrados de 1 mm de lado. SANTOLIVIDO *et al.* (2017) realizaram testes de compressão em amostras de catalisadores estruturados de alumina obtidos por impressão 3D, obtendo carga máxima em torno de 30 N, o que indica menor resistência à compressão do que a

cordierita. AVILA *et al.* (2005) destacaram que os monolitos de alta área, como os monolitos feitos de alumina, atingem áreas específicas elevadas, porém apresentam menor resistência mecânica que os monolitos de baixa área, como os monolitos de cordierita.

#### 4.1.3. Avaliação Catalítica

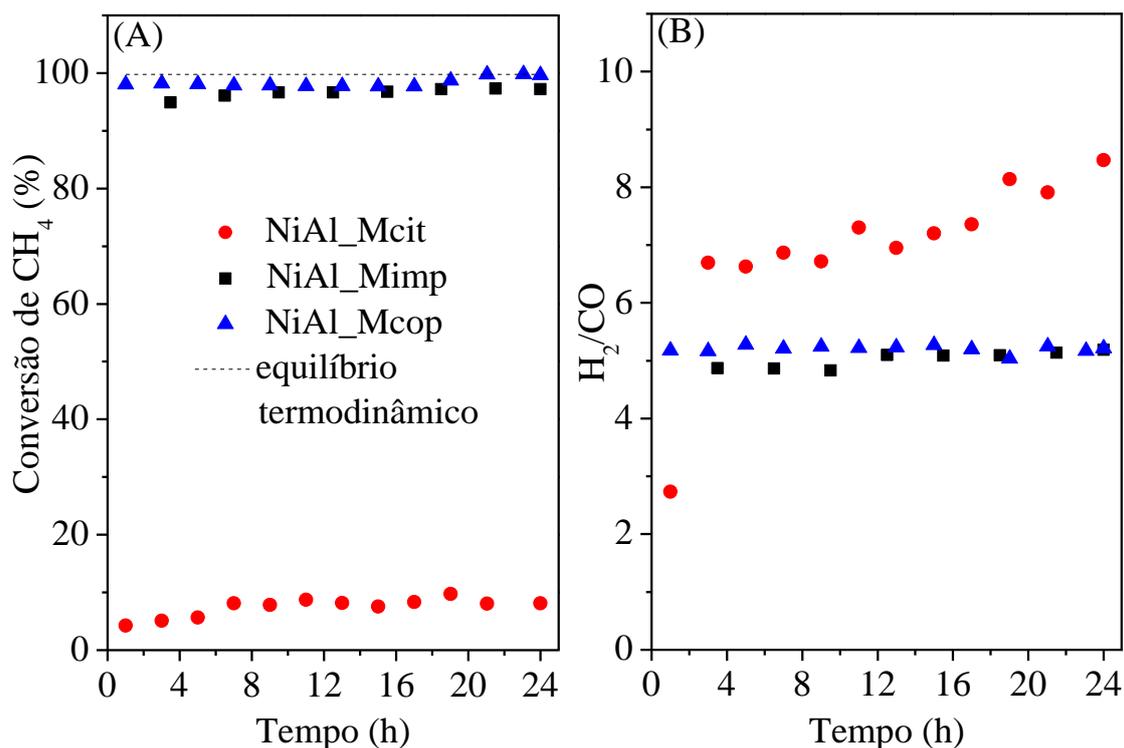
Foram realizados testes catalíticos para comparar o desempenho catalítico na reforma a vapor do metano dos catalisadores em pó e monolíticos em pressão atmosférica, 800 °C, razão  $H_2O/CH_4=3$  e GHSV 225 L/(h.g<sub>cat</sub>) (5%  $CH_4$ ; 15%  $H_2O$ ; 10%  $N_2$ ; 70% Argônio).

A Figura 4.16 mostra os resultados para os catalisadores em pó 20% m/m Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. NiAl\_Pimp e NiAl\_Pcop apresentaram conversão de metano semelhante (99% e 97%, respectivamente), muito próxima da conversão em equilíbrio, permanecendo constante por 24 horas. Por outro lado, NiAl\_Pcit apresentou menor conversão de metano, variando de 72% a 66% durante as 24 horas de reação. É importante observar que esse catalisador apresentou a menor dispersão de níquel (0,7%; Tabela 4.4), o que poderia justificar a menor atividade. Como mencionado anteriormente, a atividade catalítica tende a aumentar para maior dispersão metálica. A ligeira diminuição na conversão de metano pode ser devida à deposição de carbono, sinterização do Ni ou reoxidação parcial de partículas metálicas de Ni pelo vapor d'água (ANTZARA, HERACLEOUS, *et al.*, 2016, DE ABREU, LUCRÉDIO, *et al.*, 2012, MATSUMURA, NAKAMORI, 2004), levando em consideração que esse catalisador foi reduzido a uma temperatura mais alta. A razão molar  $H_2/CO$  foi semelhante para todos os catalisadores, 5,6 para NiAl\_Pcit, 5,1 para NiAl\_Pimp e 5,9 para NiAl\_Pcop, maior que o valor estequiométrico 3, o que indica que a reação de *shift* (Eq. 2.2) está ocorrendo.



**Figura 4.16-** Conversão de CH<sub>4</sub> (a) e razão H<sub>2</sub>/CO (b) para os catalisadores em pó. Condições: P:1 atm; T: 800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 3; GHSV:225 L/(h.g<sub>cat</sub>).

A Figura 4.17 apresenta os resultados dos testes para os catalisadores monolíticos realizados nas mesmas condições (P: 1 atm; T: 800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 3). A vazão total de reagentes foi ajustada em relação à massa de catalisador depositado de cada amostra de monolito para obter o mesmo GHSV (225 L/(h.g<sub>cat</sub>)) (veja apêndice C). NiAl\_Mimp e NiAl\_Mcop apresentaram resultados semelhantes em comparação com seus respectivos catalisadores em pó, alcançando a conversão de metano de equilíbrio termodinâmico e uma razão H<sub>2</sub>/CO em torno de 5.

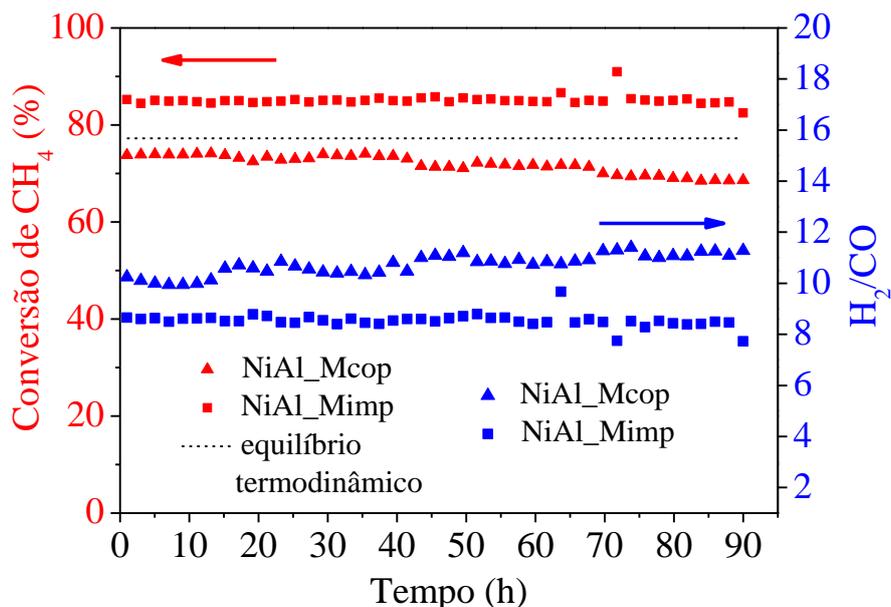


**Figura 4.17-** Conversão de CH<sub>4</sub> (a) e razão H<sub>2</sub>/CO (b) para os catalisadores monolíticos. Condições: P:1 atm; T: 800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 3; GHSV:225 L(h.g<sub>cat</sub>).

Por outro lado, o NiAl\_Mcit apresentou uma conversão de metano mais baixa (~7%) em comparação com seu respectivo catalisador em pó. Em contraste com o relatado por RODRIGUES *et al.* (2016), que mostrou bom desempenho catalítico na oxidação parcial de etanol a 400-800 °C e GHSV 50 h<sup>-1</sup> para um catalisador de Ni/CeSiO<sub>x</sub> suportado em monolito de cordierita pelo método dos citratos, esse método não pareceu adequado para o sistema catalítico e condições de reação realizadas no presente trabalho. Como mencionado anteriormente, o método dos citratos é uma técnica sol-gel, na qual o catalisador é depositado dentro dos poros da cordierita (GOVENDER, FRIEDRICH, 2017, NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001, RODRIGUES, KRALEVA, *et al.*, 2016). A principal desvantagem dessa síntese direta é a baixa acessibilidade das moléculas reagentes à camada de catalisador durante a reação, o que pode limitar a velocidade da reação (AVILA, MONTES, *et al.*, 2005). A atividade catalítica mais baixa pode ser atribuída a um baixo número de sítios ativos disponíveis na superfície da cordierita, uma vez que a maior parte do catalisador pode ser depositada dentro dos poros. Como as reações em temperaturas elevadas são comumente controladas pela difusão, o catalisador dentro dos poros pode não ser facilmente acessível aos reagentes (LIGURAS, GOUNDANI, *et al.*, 2004). Uma das principais vantagens dos métodos de recobrimento em suspensão

lama, empregados para NiAl\_Mimp e NiAl\_Mcop, é a menor distância difusional dos reagentes escoando pelos canais do monolito até as espécies ativas, sendo um catalisador mais eficiente para reações em maior velocidade espacial (NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001). Outros autores mostraram a importância de escolher o método correto de recobrimento do catalisador para obter alta disponibilidade de sítios ativos na superfície do monolito (KOO, EOM, *et al.*, 2016). Esse fato pode explicar a baixa atividade desse catalisador monolítico preparado pelo método dos citratos.

NiAl\_Mimp e NiAl\_Mcop, que apresentaram maior atividade, foram avaliados na reforma a vapor do metano empregando GHSV 450 L/(h.g<sub>cat</sub>), a 600 °C e razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> igual a 3, para comparar sua atividade e estabilidade em 90 horas de reação a uma temperatura mais baixa (Figura 4.18). A velocidade espacial foi aumentada visando comparar sua atividade em menor conversão de metano, mas o valor de equilíbrio ainda foi alcançado. A estabilidade foi avaliada a 600 °C, uma vez que a formação de carbono é maior nessa temperatura (HUANG, GOODENOUGH, 2009), visando compará-los em uma condição mais drástica para a deposição de coque. Como mostrado na Figura 4.18, a razão H<sub>2</sub>/CO foi consideravelmente maior (8,5 para NiAl\_Mimp e 10,7 para NiAl\_Mcop) a 600 °C do que a 800 °C. Como a reação de *shift* (Eq. 2.2) é exotérmica (VOZNIUK, TANCHOUX, *et al.*, 2019), ela é favorecida em temperaturas mais baixas, aumentando, então, a seletividade a H<sub>2</sub>. NiAl\_Mimp apresentou uma conversão de metano mais alta e estável (85%) do que NiAl\_Mcop, que diminuiu ligeiramente de 74% para 68%, enquanto que a razão de H<sub>2</sub>/CO aumentou. A diminuição na conversão de metano favoreceu a reação de *shift*, resultando no aumento da razão H<sub>2</sub>/CO.



**Figura 4.18-** Conversão de CH<sub>4</sub> e razão H<sub>2</sub>/CO para os catalisadores monolíticos NiAl\_Mimp e NiAl\_Mcop. Condições: P:1 atm; T: 600 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 3; GHSV:450 L/(h.g<sub>cat</sub>).

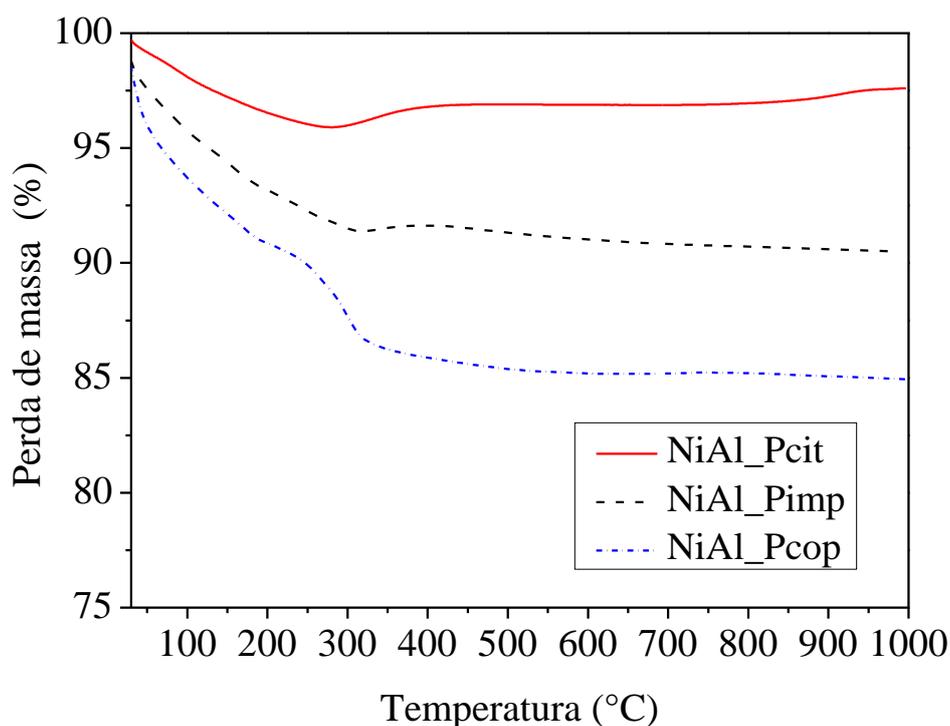
Portanto, NiAl\_Mimp e NiAl\_Mcop apresentaram alta atividade catalítica, uma vez que a conversão de metano atingiu os valores de equilíbrio em uma alta velocidade espacial. ASHRAF *et al.* (2018), utilizando monolitos de  $\alpha$ -alumina revestidos com Ru/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alcançaram o valor de equilíbrio em torno de 100 L/(h.g<sub>cat</sub>), nas mesmas condições de reação, e enfrentaram limitação difusional interna ao aumentar a massa do catalisador depositado devido ao aumento da espessura da camada de catalisador.

#### 4.1.4. Caracterização dos catalisadores usados

Embora a formação de carbono não seja prevista pela termodinâmica em uma razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 3, em condições reais a deposição de carbono pode ocorrer, uma vez que é determinada principalmente pela cinética, que depende de fatores como o catalisador e do tamanho do reator (HUANG, GOODENOUGH, 2009). Análises termogravimétricas das amostras em pó e monolíticas pós-reação foram realizadas para investigar a deposição de carbono nos testes catalíticos apresentados nas Figuras 4.16-4.18. Não foi identificada perda de massa nas amostras monolíticas usadas (Figuras E.1 e E.2 no apêndice E).

Por outro lado, a perda de massa durante a análise termogravimétrica das amostras em pó após 24 horas de reação é apresentada na Figura 4.19 (Perfis de TG-DTG constam no apêndice D) e a taxa de formação de carbono consta na Tabela 4.9. A perda

de massa abaixo de 200 °C é atribuída à remoção de umidade e, entre 200-300 °C, provavelmente está relacionada à oxidação de carbono oligomérico instável (ANTZARA, HERACLEOUS, *et al.*, 2016, BARTHOLOMEW, 1982). A ausência de perda de massa nos perfis de TG das amostras monolíticas usadas sugere que a remoção de carbono pelo vapor d'água é facilitada nos canais do monolito.



**Figura 4.19-** Análise termogravimétrica para os catalisadores em pó após 24 h de reação. Condições reacionais: P:1 atm; T: 800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 3; GHSV: 225 L/(h.g<sub>cat</sub>)

**Tabela 4.9-** Análise termogravimétrica para os catalisadores após 24h de reação.

Catalisador	Massa (%) (umidade)	Massa (%) (Carbono)	T <sub>máxima</sub> (°C) (DTG)	Taxa de formação de C (mgC/(g <sub>cat</sub> .h))
NiAl_Pcit	4%	-	-	-
NiAl_Pimp	7%	2%	298	0,9
NiAl_Pcop	9%	6%	300	2,9

NiAl\_Pcop apresentou a maior taxa de formação de carbono. No entanto, o catalisador não apresentou queda na conversão de metano durante as 24 horas de reação. O perfil TG de NiAl\_Pcit não evidenciou a formação de carbono, uma vez que a perda de massa foi observada abaixo de 200 °C, e o aumento de massa observado é provavelmente devido à reoxidação do níquel metálico. A literatura relata que a forte interação entre

níquel e suporte pode suprimir a formação de carbono (JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, BOUKHA, *et al.*, 2013, RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017). Os resultados de TPR mostraram que NiAl\_Pcit apresentou a interação Ni-Al mais forte, uma vez que esse catalisador apresentou a maior temperatura de redução (Figura 4.2). Sendo assim, a ligeira desativação apresentada por NiAl\_Pcit em 24 h de reação pode ser devida à sinterização do Ni e/ou a reoxidação parcial de partículas metálicas de Ni pelo vapor d'água.

Portanto, o NiAl\_Mimp apresentou a maior atividade e estabilidade, possivelmente devido à maior disponibilidade de Ni na superfície do monolito obtida pelo método de impregnação. Entretanto, o método de impregnação resultou na distribuição de Ni menos uniforme, de modo que o método de deposição precisa ser aprimorado para obter um recobrimento de catalisador mais uniforme. VERGUNST *et al.* (2001) estudaram a influência do procedimento de secagem após a imersão do monolito na solução de níquel e obtiveram uma distribuição de metal mais uniforme utilizando secagem por micro-ondas e liofilização em vez de um forno convencional.

O NiAl\_Mcop alcançou desempenho catalítico semelhante, mas com uma leve diminuição na conversão de metano durante 90 horas de reação. Este monolito exibiu um recobrimento de catalisador uniforme, mas a maior perda de massa no teste de aderência. Uma forte aderência da camada de catalisador é muito importante em condições reacionais drásticas, com exposição ao vapor d'água e em altas temperaturas, uma vez que o material depositado pode ser perdido durante a reação longa. Portanto, os parâmetros da suspensão de *washcoating*, como pH, viscosidade e adição do agente ligante, precisam ser otimizados para melhorar a aderência da camada de catalisador ao monolito.

## 4.2 Conclusões parciais

Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados em monolitos de cordierita foram preparados por três métodos diferentes e foram identificadas diferenças significativas nas propriedades morfológicas, texturais e estruturais, bem como no desempenho catalítico na reforma a vapor de metano entre os métodos. NiAl\_Mcit e NiAl\_Mimp apresentaram uma forte aderência da camada de catalisador às paredes do monolito, enquanto

NiAl\_Mcop apresentou a pior aderência. Por outro lado, NiAl\_Mcop apresentou um recobrimento de catalisador uniforme, bem como área específica e dispersão de níquel mais altas. Diferenças nas fases cristalinas também foram identificadas, visto que o método de impregnação levou à formação majoritária de NiO, enquanto o método de coprecipitação e dos citratos levou à formação majoritária de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

NiAl\_Mimp e NiAl\_Mcop exibiram alta atividade catalítica na reforma a vapor de metano, mesmo em uma temperatura mais baixa. No entanto, NiAl\_Mcop pareceu ser menos estável, o que pode estar relacionado à aderência mais fraca da camada de catalisador, levando à perda de parte do material depositado durante 90 horas de reação. NiAl\_Mcit apresentou baixa atividade, o que foi atribuído à baixa disponibilidade de Ni na superfície da cordierita, devido à baixa quantidade de catalisador, que foi depositado principalmente dentro dos poros da cordierita. Portanto, NiAl\_Mimp resultou em uma metodologia de síntese promissora, considerando o conjunto de características desejadas, como forte aderência da camada de catalisador com uma alta quantidade de catalisador depositado, alta disponibilidade de Ni na superfície da cordierita e alta atividade e estabilidade na reforma a vapor de metano, mas é necessário estudar melhorias no procedimento de síntese para obter uma distribuição de Ni mais uniforme. Sendo assim, este método foi escolhido para a síntese dos catalisadores modificados com CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>, que serão abordados no capítulo 5.

## Capítulo 5- Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovido por CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados em monolitos de cordierita para a reforma a vapor do metano

Neste capítulo, serão apresentados os resultados para os catalisadores monolíticos NiAl\_Mimp, NiCeAl\_Mimp, NiCeLaAl\_Mimp e NiCeLaAl\_Mimp, que foram preparados seguindo a metodologia aplicação da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte secundário, seguida de impregnação úmida sucessiva de CeO<sub>2</sub> ou CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ou CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni, conforme escolha do método justificada no capítulo 4.

### 5.1 Resultados e Discussões

#### 5.1.1 Caracterização dos catalisadores

##### 5.1.1.1 Deposição do catalisador e grau de aderência

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da síntese dos catalisadores monolíticos modificados com Ce, La e Zr. Conforme apresentado no capítulo anterior, o aumento de massa após o recobrimento com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 20,2% e mais 5,0% após a impregnação de NiO para NiAl\_Mimp. Para os catalisadores contendo céria, o aumento de massa sobre Al\_Mimp foi entre 4,3-5,6% após a impregnação de Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O e cerca de 8% após a impregnação de NiO (valores específicos apresentados na Tabela 5.1). Sendo assim, a camada de catalisador apresentou cerca de 100 mg contendo 25% m/m de NiO, 15% m/m de Ce<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>La<sub>z</sub>O e 60% m/m de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A perda de massa no teste de aderência para o catalisador NiAl\_Mimp foi de 2,2%, conforme apresentado no capítulo anterior. Resultados semelhantes de perda de massa foram observados para esses catalisadores, o que era esperado, uma vez que a mesma metodologia de síntese foi utilizada. Essas perdas de massa variaram de 1,3% a 2,2% em relação à massa do catalisador depositado. Esses resultados indicam uma excelente aderência em comparação com dados encontrados na literatura (GIANI, CRISTIANI, *et al.*, 2006; RICCA, PALMA, *et al.*, 2017).

**Tabela 5.1-** Quantidade de catalisador depositado e perda de massa após teste de aderência.

Amostra	Quantidade de catalisador depositada (%m/m)			Perda de massa (%m/m)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>x</sub> Zr <sub>y</sub> La <sub>z</sub> O	NiO	
NiAl_Mimp	20,2	-	5,0	2,2
NiCeAl_Mimp	20,2	5,6	8,0	2,2
NiCeLaAl_Mimp	20,2	5,4	7,9	1,0
NiCeZrAl_Mimp	20,2	4,3	7,9	1,3

### 5.1.1.2 Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X foi realizada com as amostras de monolitos maceradas para avaliar a composição em massa, e os resultados estão apresentados na Tabela 5.2. A composição da cordierita está de acordo com a razão molar conhecida do material cerâmico (2 MgO: 5 SiO<sub>2</sub>: 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001). Após a deposição do catalisador, as porcentagens de massa de MgO e SiO<sub>2</sub> diminuíram, enquanto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentou, como esperado. As porcentagens de NiO, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub> são consistentes com o aumento de massa medido (Tabela 5.1) e as razões molares de Ce/La e Ce/Zr.

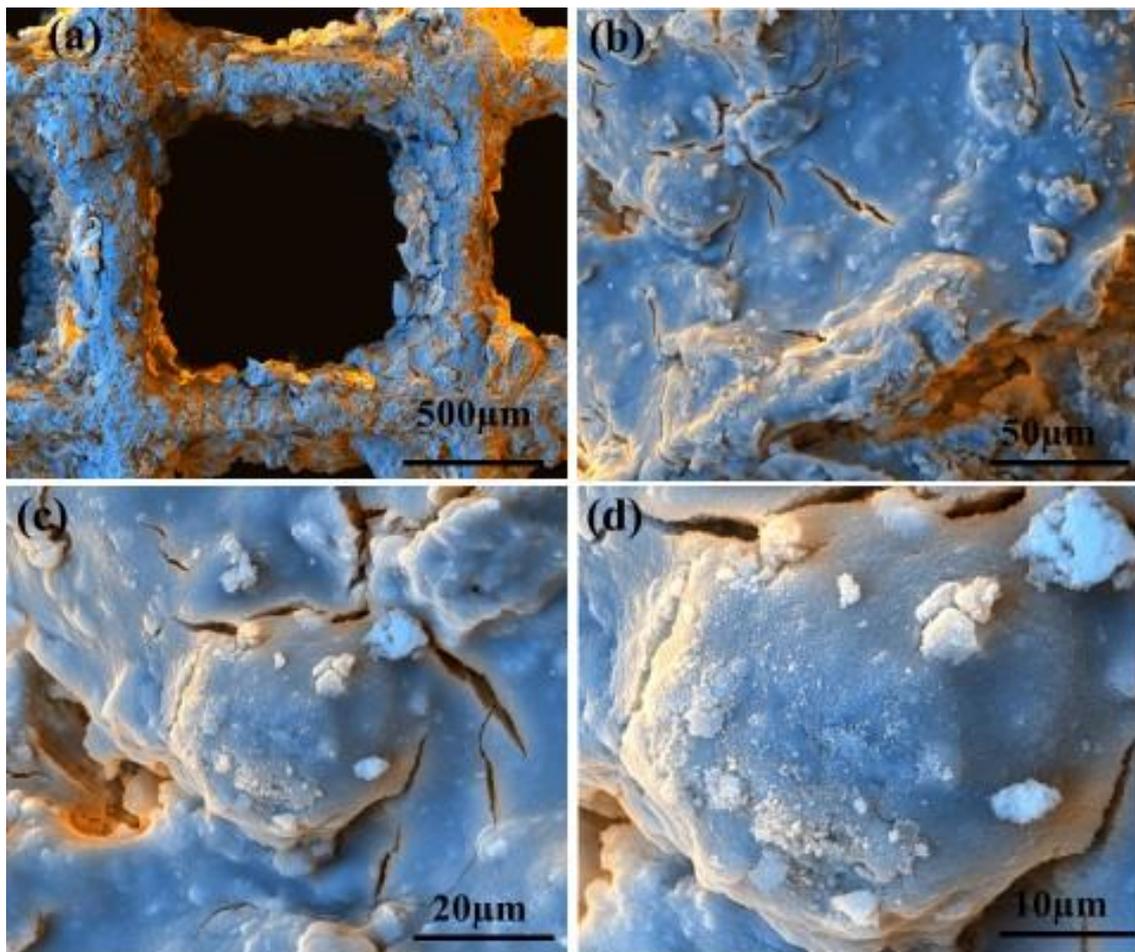
**Tabela 5.2-** Composição química dos catalisadores monolíticos determinada por FRX.

Amostra	Composição Química (%m/m)						
	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O	CeO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO
Cordierita	13,9	48,84	37,25	-	-	-	-
NiAl	9,51	34,21	51,94	-	-	-	4,34
NiCeAl	9,17	29,28	51,05	4,96	-	-	5,54
NiCeZrAl	10,68	35,04	44,95	3,86	0,50	-	4,97
NiCeLaAl	6,42	25,62	56,16	3,55	-	0,70	7,55

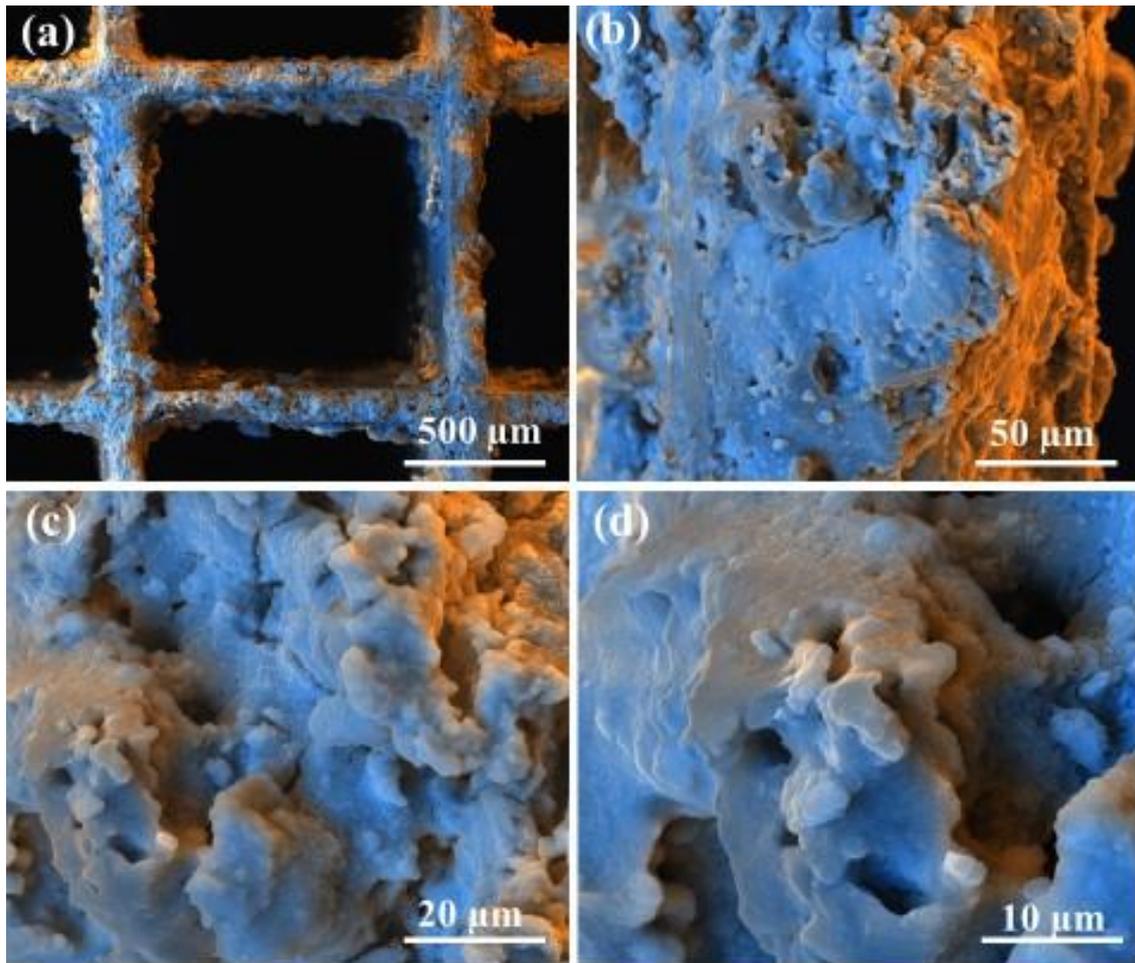
### ***5.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X***

A microscopia eletrônica de varredura combinada com espectroscopia de energia dispersiva de raios X foi realizada para analisar a morfologia do recobrimento da camada de catalisador e a distribuição dos componentes Ni, Ce, Zr e La na superfície da cordierita.

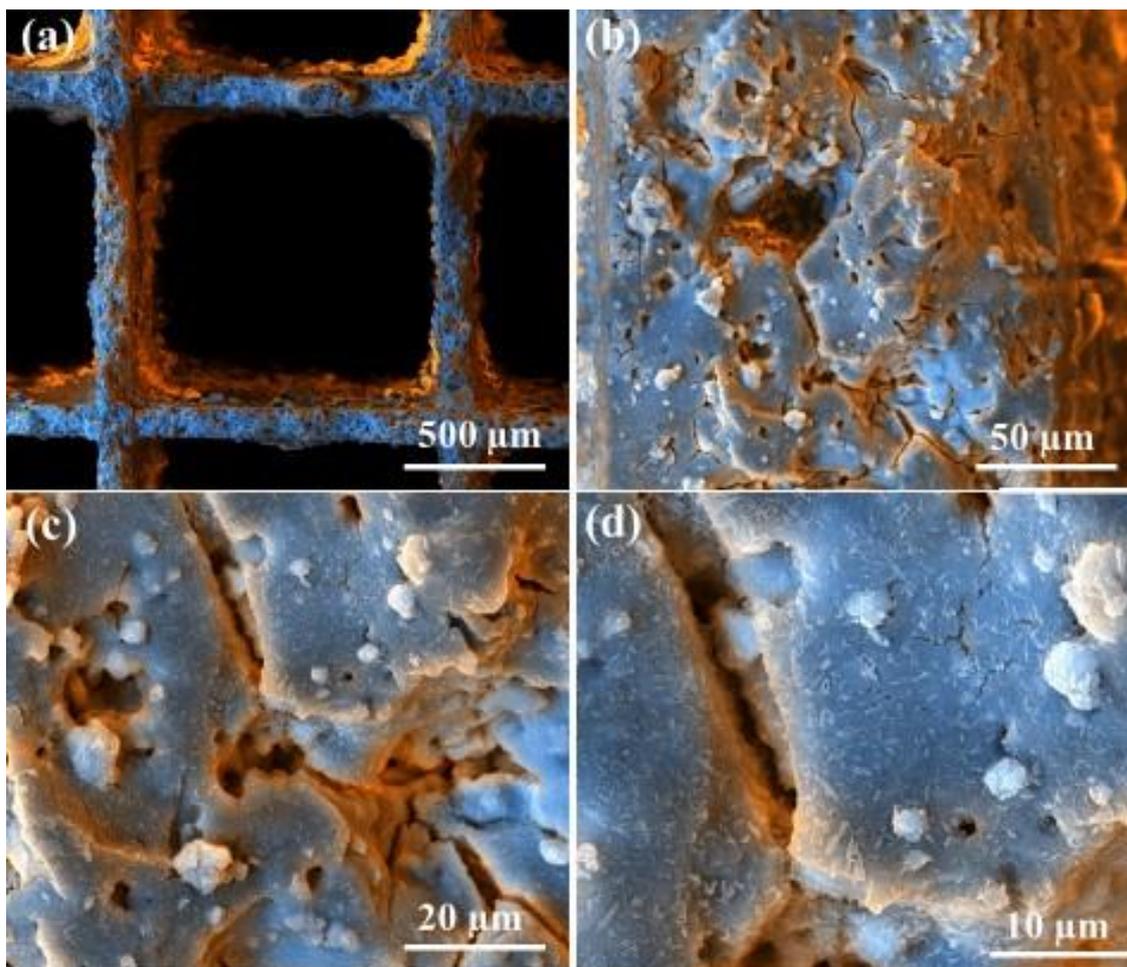
As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam as imagens de MEV de NiCeAl\_Mimp, NiCeLaAl\_Mimp e NiCeZrAl\_Mimp, respectivamente. Assim como para a imagem de NiAl\_Mimp (Figura 4.10), observa-se a formação de uma camada de catalisador recobrendo a cordierita, visto que a superfície da cordierita não está exposta nas imagens obtidas. No procedimento de *washcoating* para deposição da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utiliza-se uma suspensão contendo partículas de catalisador com tamanho comparável aos macroporos da cordierita (LAGUNA, DOMÍNGUEZ, *et al.*, 2016, NIJHUIS, BEERS, *et al.*, 2001). Os poros da cordierita absorvem o líquido e, como as partículas não podem penetrar nos poros, elas são depositadas nas paredes do monolito, formando assim uma camada de catalisador. Então, as fases de Ce, Ce-La, ou Ce-Zr e Ni foram depositadas por impregnação úmida em sequência. As imagens sugerem a formação de uma camada mais espessa de catalisador para os monolitos aqui apresentados em comparação com NiAl\_Mimp.



**Figura 5.1-**Imagens de MEV-FEG do NiCeAl\_Mimp: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d).



**Figura 5.2**-Imagens de MEV-FEG do NiCeLaAl\_Mimp: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d).

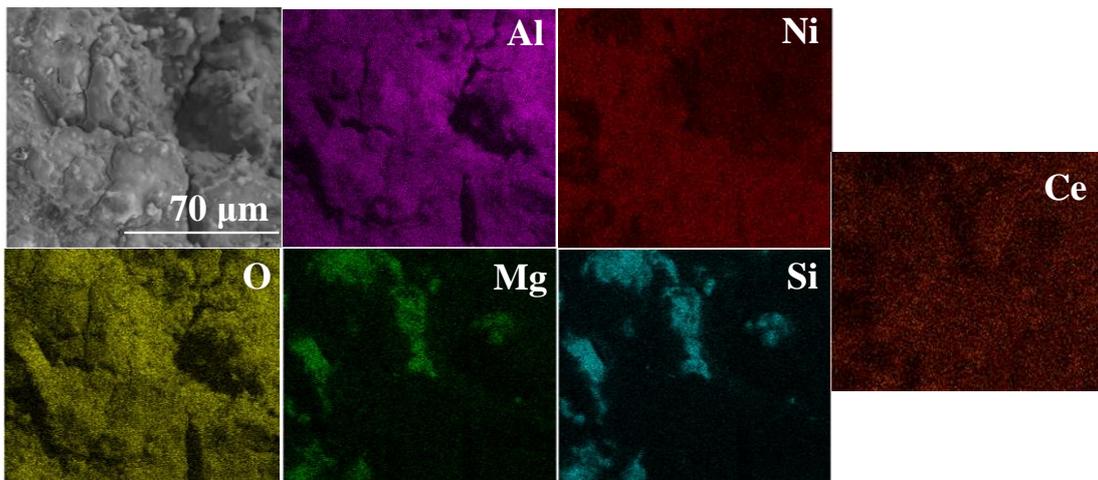


**Figura 5.3-** Imagens de MEV-FEG do NiCeZrAl\_Mimp: 140x (a); 2.000x (b); 5.000x (c); 10.000x (d).

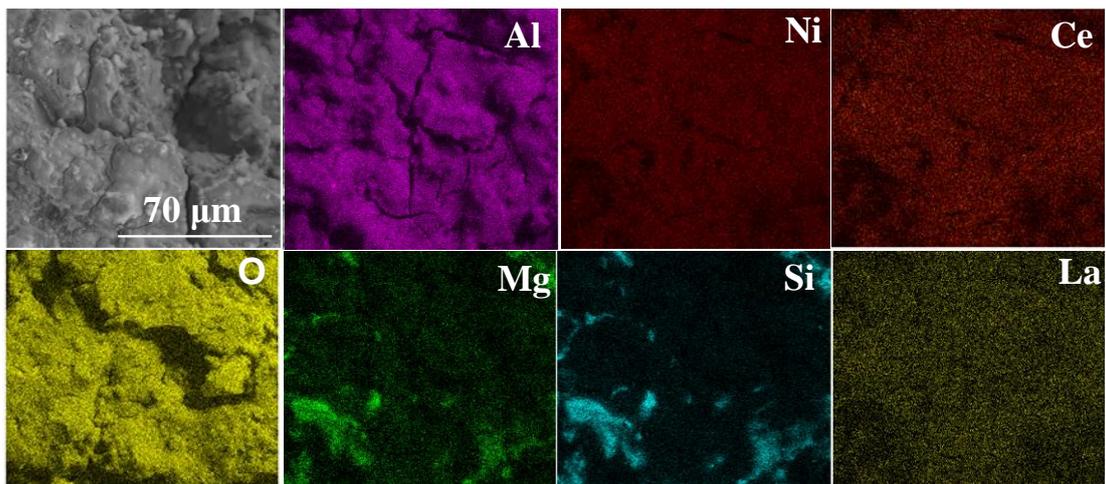
As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam o mapeamento elementar determinado por EDS de NiCeAl\_Mimp, NiCeLaAl\_Mimp e NiCeZrAl\_Mimp, respectivamente, que mostra as cores correspondendo à magnésio (verde) e silício (azul) presentes na cordierita, e alumínio (rosa), cério (laranja), lantânio ou zircônio (oliva) e níquel (vermelho), presentes na camada de catalisador.

O mapeamento elementar mostra que Ni, Ce, La, Zr e Ni estão bem distribuídos sobre superfície da cordierita, apresentando uma cor intensa na área analisada, enquanto Mg e Si (componentes da cordierita) mostraram-se pouco intensos, o que evidencia o recobrimento com o catalisador. Além disso, o mapeamento elementar de NiAl\_Mimp (Figura 4.11) indicou um recobrimento menos uniforme de Ni do que o aqui observado, indicando que a deposição de Ce, Ce-La e Ce-Zr aumentou a uniformidade da distribuição das fases ativas sobre a superfície do monolito.

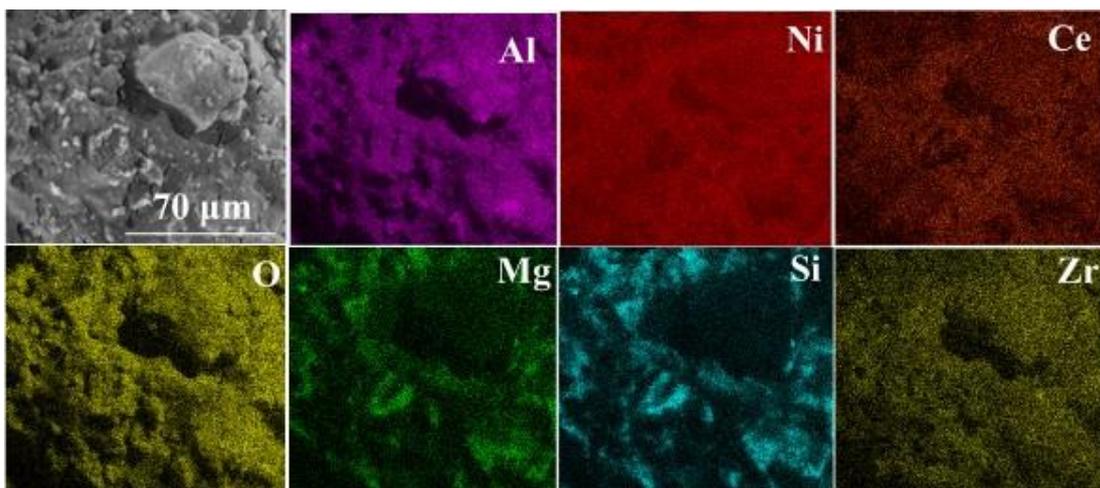
A composição elementar para 5 áreas analisadas é exibida no apêndice C. É possível observar que o percentual de Ni variou entre 25.78-39.39% para NiAl\_Mimp, o que evidencia sua distribuição não uniforme. Já para NiCeAl\_Mimp, o percentual de Ni variou entre 20.28-28.29%, 15.01-20.21% para NiCeLaAl\_Mimp e 16.94-21.87% para NiCeZrAl\_Mimp, ou seja, uma menor variação na concentração de níquel, o que corrobora o observado no mapeamento elementar, maior uniformidade da distribuição de Ni sobre a superfície do monolito.



**Figura 5.4-** Imagem de MEV do NiCeAl\_Mimp (2.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício, níquel e cério.



**Figura 5.5-** Imagem de MEV do NiCeLaAl\_Mimp (2.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício, níquel, cério e lantânio.



**Figura 5.6-** Imagem de MEV do NiCeZrAl\_Mimp (2.000x) e mapeamento elementar por EDS de oxigênio, magnésio, alumínio, silício, níquel, cério e zircônio.

#### 5.1.1.4 Fisissorção de $N_2$

A adsorção de  $N_2$  foi realizada para avaliar as propriedades texturais dos catalisadores monolíticos, e os resultados estão expressos na Tabela 5.3. Conforme apresentado no capítulo 4, após o revestimento com  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a área superficial do monolito foi de  $29 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{mon}}$ . Os resultados também foram expressos normalizando pela massa do catalisador depositado, obtendo assim a área específica BET da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada, que foi de  $170 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ , e o volume de poros foi de  $0,82 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ . A área específica do monolito aumentou para  $43\text{-}45 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{mon}}$  após a impregnação de céria (e Ce-La ou Ce-Zr). Por outro lado, a área específica normalizada por catalisador depositado diminuiu para  $146\text{-}150 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$  e o volume de poros diminuiu para  $0,58\text{-}0,60 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ . Após a adição do níquel, a área específica do monolito diminuiu para  $26\text{-}31 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{mon}}$ , enquanto a área específica normalizada diminuiu para  $104\text{-}115 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ , e o volume de poros diminuiu para  $0,32\text{-}0,42 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ , devido ao preenchimento dos poros durante as impregnações sucessivas. O tamanho médio dos poros em todas as amostras foi de  $12\text{-}14 \text{ nm}$ .

**Tabela 5.3-** Propriedades texturais dos catalisadores monolíticos.

<b>Amostra</b>	<b>Área específica (BET) (m<sup>2</sup>/g<sub>mon</sub>)</b>	<b>Área específica (BET) (m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>)*</b>	<b>Volume de poros (BJH) (cm<sup>3</sup>/g<sub>mon</sub>)*</b>	<b>Volume de poros (BJH) (cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>)*</b>	<b>Diâmetro médio de poros (BJH) (nm)</b>
<b>Al_Mimp</b>	29	170	0,14	0,82	14
<b>CeAl_Mimp</b>	45	146	0,18	0,58	13
<b>CeLaAl_Mimp</b>	43	150	0,17	0,59	13
<b>CeZrAl_Mimp</b>	45	150	0,18	0,60	13
<b>NiCeAl_Mimp</b>	31	100	0,12	0,39	13
<b>NiCeLaAl_Mimp</b>	35	115	0,13	0,42	12
<b>NiCeZrAl_Mimp</b>	26	104	0,08	0,32	12

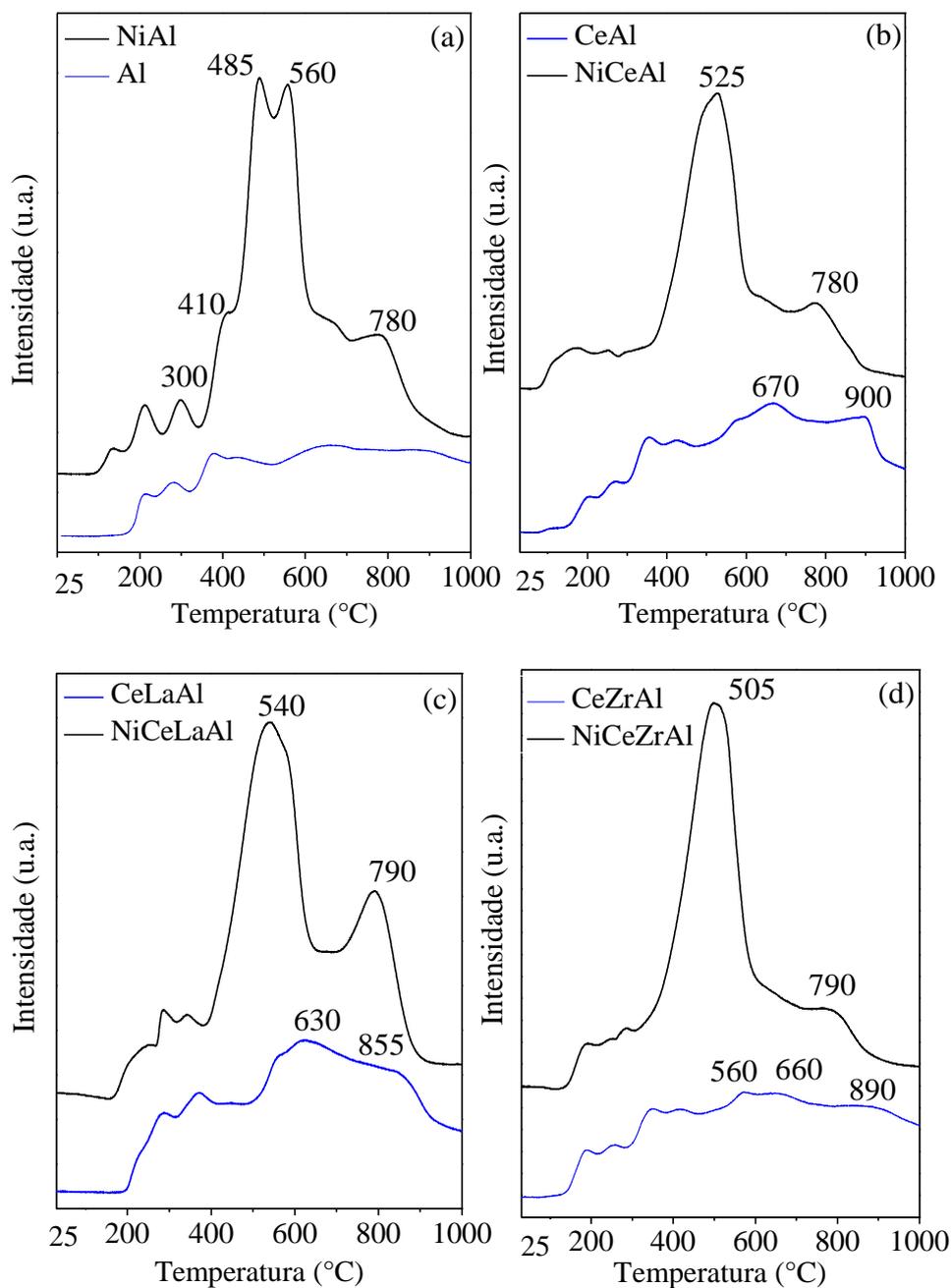
\*valores expressos por grama de catalisador depositado.

### 5.1.1.5 Redução a temperatura programada (TPR)

Foram realizados experimentos de redução a temperatura programada para avaliar a redutibilidade dos catalisadores monolíticos e identificar a temperatura de redução para os testes catalíticos. Os perfis de TPR dos suportes e catalisadores estão apresentados na Figura 5.7. O perfil NiAl\_Mimp (Figura 5.7-a) exibiu uma região principal de redução na faixa de 300-600 °C, com picos em 410 °C, 485 °C e 560 °C, referentes à redução do NiO com diferentes forças de interação com o suporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e um ombro em 780 °C, atribuído à redução das partículas de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (DE ABREU, LUCRÉDIO, *et al.*, 2012, DE FREITAS SILVA, DIAS, *et al.*, 2013, LUISETTO, SARNO, *et al.*, 2017, RAHBAR SHAMSKAR, MESHKANI, *et al.*, 2017).

O perfil de redução de CeAl\_Mimp (Figura 5.7-b) exibiu picos na faixa de 500-700 °C, atribuídos à redução de Ce<sup>4+</sup> superficial, formando espécies não-estequiométricas de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e um ombro em 900 °C, atribuído à redução de CeO<sub>2</sub> bulk (DE ABREU, LUCRÉDIO, *et al.*, 2012, DE FREITAS SILVA, DIAS, *et al.*, 2013, FARIA, NETO, *et al.*, 2014). Observaram-se perfis de redução semelhantes para CeLaAl\_Mimp (Figura 5.7-c) e CeZrAl\_Mimp (Figura 5.7-d), porém deslocados para temperaturas mais baixas. De acordo com a literatura (FARIA, NETO, *et al.*, 2014, KATTA, SUDARSANAM, *et al.*, 2010), a adição de lantânio e zircônio à rede cristalina da céria aumenta sua redutibilidade, uma vez que causam distorções na rede aumentando a mobilidade de oxigênio.

Nos perfis de TPR dos catalisadores contendo Ni-Ce (Figura 6-b,c,d), observou-se um pico centrado em torno de 500 °C, principalmente relacionado à redução do NiO, e um ombro/pico em torno de 790 °C, atribuído tanto à redução de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quanto à de CeO<sub>2</sub> bulk. Além disso, a presença de NiO favoreceu a redução do CeO<sub>2</sub>, uma vez que o pico de redução foi deslocado para temperaturas mais baixas e sobreposto à redução de NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o que está de acordo como observado na literatura (DE ABREU, LUCRÉDIO, *et al.*, 2012). De maneira geral, os perfis de TPR dos catalisadores contendo céria foram semelhantes. O grau de redução do níquel em NiAl\_Mimp foi de 100%. No entanto, a redução de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e do CeO<sub>2</sub> bulk ocorrem no mesmo intervalo de temperatura, o que impossibilita distingui-los para calcular o grau de redução nos catalisadores contendo céria.



**Figura 5.7-** Perfis de TPR dos suportes monolíticos (linhas azuis): (a) Al\_Mimp; (b) CeAl\_Mimp; (c) CeLaAl\_Mimp; (d) CeZrAl\_Mimp; Perfis de TPR dos catalisadores monolíticos (linhas pretas): (a) NiAl\_Mimp; (b) NiCeAl\_Mimp; (c) NiCeLaAl\_Mimp; (d) NiCeZrAl\_Mimp.

### 5.1.1.6 Quimissorção de CO

A quimissorção de CO foi realizada para estimar a área metálica e a dispersão do níquel dos catalisadores monolíticos contendo céria e sua referência NiAl\_Mimp. As amostras de monolito foram previamente tratadas *in situ* sob fluxo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min), a 800 °C (10 °C/min). Assim como no capítulo 4, a área metálica foi calculada a partir da Equação 3.6 e a dispersão a partir da Equação 3.7, assumindo fator

estequiométrico 1, o que significa que uma molécula de CO é quimissorvida em um sítio de Ni superficial, em ligação linear (ASHOK, KAWI, 2013, PONCELET, CENTENO, *et al.*, 2005, SMITH, THROWER, *et al.*, 1981). Os resultados foram expressos por grama de catalisador depositado e encontram-se na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4-** Quimissorção de CO, área metálica de níquel e dispersão.

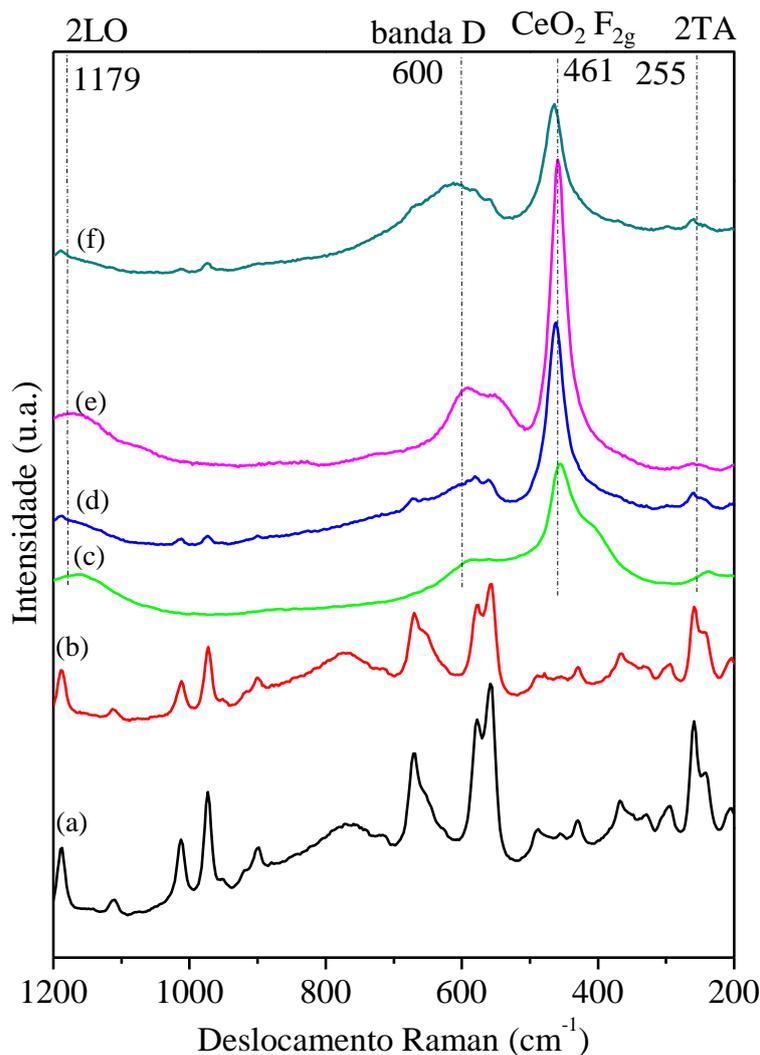
Amostra	Quimissorção de CO ( $\mu\text{mol} / \text{g}_{\text{cat}}$ )	$A_{\text{Ni}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Ni}}$ )	D (%)
NiAl_Mimp	46	9	1,35
NiCeAl_Mimp	17	3	0,50
NiCeLaAl_Mimp	29	6	0,85
NiCeZrAl_Mimp	28	5	0,81

$A_{\text{Ni}}$ : área metálica de níquel; D: dispersão.

NiAl\_Mimp apresentou a maior área metálica ( $9 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Ni}}$ ) e dispersão de níquel (1,35%), enquanto NiCeAl\_Mimp exibiu a menor área metálica ( $3 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Ni}}$ ) dispersão (0,5%). A impregnação de céria reduziu a área específica do catalisador depositado, como mostrado na Tabela 5.3, o que pode resultar em uma menor dispersão das partículas metálicas. NiCeLaAl\_Mimp e NiCeZrAl\_Mimp apresentaram resultados semelhantes, com  $6 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Ni}}$  e  $5 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Ni}}$  de área metálica e 0,85% e 0,81% de dispersão de níquel, respectivamente.

#### 5.1.1.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para investigar a estrutura dos catalisadores monolíticos. O Raman é uma técnica sensível à superfície do material (BAÑARES, WACHS, 2002), que possibilitou acessar a estrutura da camada do catalisador, com menor interferência das bandas de cordierita, o que não é possível usando a técnica de difração de raios X. A Figura 5.8 apresenta os espectros Raman dos suportes monolíticos. Os espectros do monolito de cordierita, Al\_Mimp e  $\text{CeO}_2$  puro em pó foram registrados como referências (Figura 5.8-a, b e c, respectivamente).



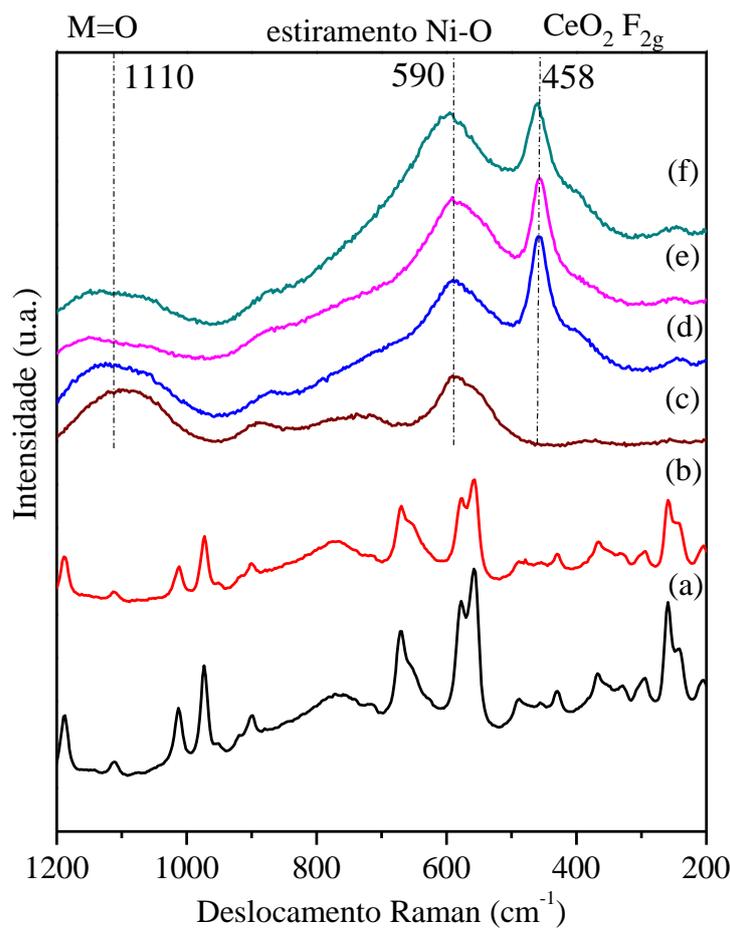
**Figura 5.8-** Espectros Raman dos suportes monolíticos: (a) cordierita; (b) Al\_Mimp; (c) CeO<sub>2</sub>; (d) CeAl\_Mimp; (e) CeLaAl\_Mimp e (f) CeZrAl\_Mimp;

O espectro Raman da cordierita (Figura 5.8-a) apresentou as bandas principais em 258 cm<sup>-1</sup>, 558 cm<sup>-1</sup>, 577 cm<sup>-1</sup>, 671 cm<sup>-1</sup>, 974 cm<sup>-1</sup>, 1013 cm<sup>-1</sup> e 1188 cm<sup>-1</sup>, atribuídos a sua fase ortorrômbica (ANH TU, PHUC, 2023, PHUC, OKUNO, *et al.*, 2014). O espectro de Al\_Mimp exibiu as mesmas bandas de cordierita, sem apresentar nenhuma banda adicional. É válido ressaltar que a análise para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em pó também não exibiu sinal de Raman. O espectro Raman de CeO<sub>2</sub> puro (Figura 5.8-c) exibiu a banda característica em 461 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao modo Raman ativo F<sub>2g</sub> da estrutura cúbica fluorita do CeO<sub>2</sub> (KATTA, SUDARSANAM, *et al.*, 2010, LORIDANT, 2021, SAGAR, PINTAR, 2020). O espectro de CeAl\_Mimp (Figura 5.8-d) também exibiu a banda de maior intensidade em 461 cm<sup>-1</sup>. O desaparecimento das bandas Raman da cordierita nos catalisadores contendo céria pode ser devido a um efeito de blindagem.

A banda  $F_{2g}$  do  $CeO_2$  foi ligeiramente deslocada para  $458\text{ cm}^{-1}$  após a adição de La (Figura 5.8-e). Por outro lado, a banda  $F_{2g}$  foi deslocada para  $464\text{ cm}^{-1}$  após a adição de Zr (Figura 5.8-f). Esses deslocamentos são observados devido à expansão ou contração da estrutura cúbica da céria após a incorporação de La ou Zr, respectivamente. O deslocamento da banda é atribuído à mudança na frequência vibracional M-O após a incorporação dos dopantes devido à diferença nos raios iônicos (KATTA, SUDARSANAM, *et al.*, 2010). Os modos Raman ativos característicos de  $La_2O_3$  ou  $ZrO_2$  não foram observados. Esses deslocamentos nas posições das bandas e a ausência de bandas relativas à  $La_2O_3$  ou  $ZrO_2$  evidenciam a formação de soluções sólidas de  $CeLaO_x$  e  $CeZrO_x$ .

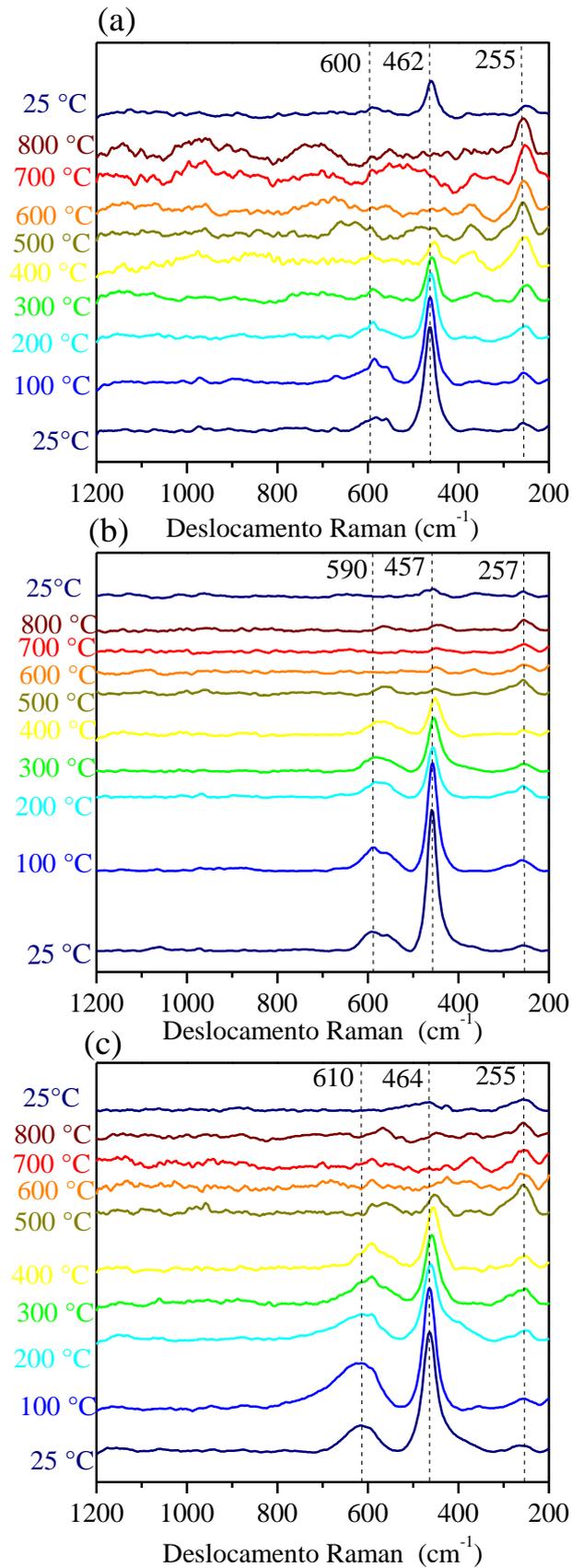
Duas bandas de baixa intensidade foram identificadas: em torno de  $255\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo acústico transversal de segunda ordem (2TA), e em  $1189\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo óptico longitudinal de segunda ordem (2LO) (DANIEL, LORIDANT, 2012, WU, Zili, LI, *et al.*, 2010). A banda em  $600\text{ cm}^{-1}$ , assinalada como banda D, é atribuída a defeitos estruturais principalmente devidos a lacunas de oxigênio na céria (KATTA, SUDARSANAM, *et al.*, 2010, LORIDANT, 2021, SAGAR, PINTAR, 2020, VERMA, SAMDARSHI, *et al.*, 2015, WU, LI, *et al.*, 2010). Pode-se observar o aumento da intensidade da banda D em  $CeLaAl\_Mimp$  e  $CeZrAl\_Mimp$ , indicando que houve um aumento na formação de vacâncias de oxigênio devido à alteração na estrutura da céria após a adição dos dopantes.

Os espectros Raman dos catalisadores monolíticos estão apresentados na Figura 5.9. Observou-se um leve alargamento e deslocamento da banda  $F_{2g}$  do  $CeO_2$  em  $CeAl\_Mimp$  de  $461\text{ cm}^{-1}$  para  $458\text{ cm}^{-1}$  em  $NiCeAl\_Mimp$  (Figura 5.9-d), o que está de acordo com o observado na literatura (PARK, KIM, *et al.*, 2014, RAO, HUANG, *et al.*, 2023), sugerindo uma expansão na rede cristalina do  $CeO_2$  após a impregnação de níquel. Esses espectros exibiram uma banda em  $590\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo de estiramento Ni-O (BRUSSINO, BORTOLOZZI, *et al.*, 2019, CHAN, WACHS, 1987), característico de óxido de níquel suportado, e outra banda em  $1110\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento simétrico de ligações terminais M=O em óxidos metálicos, também associada ao NiO (CHAN, WACHS, 1987). A banda D pode estar presente em  $600\text{ cm}^{-1}$  e se sobrepor à banda do NiO.



**Figura 5.9-** Espectros Raman dos catalisadores monolíticos: (a) cordierita; (b) Al\_Mimp; (c) NiAl\_Mimp; (d) NiCeAl\_Mimp; (e) NiCeLaAl\_Mimp e (f) NiCeZrAl\_Mimp.

Análise de espectroscopia Raman *in situ* foi realizada para investigar as mudanças estruturais de CeO<sub>2</sub> e NiO em condições de redução- em fluxo de H<sub>2</sub> puro, sob aquecimento desde a temperatura ambiente até 800 °C. Foram coletados espectros a cada 100 °C, de 25 °C até 800 °C e após o resfriamento, a 25 °C. A Figura 5.10 mostra os espectros dos suportes monolíticos contendo céria. No espectro de CeAl\_Mimp (Figura 5.10-a), a intensidade da banda F<sub>2g</sub> de CeO<sub>2</sub> em 462 cm<sup>-1</sup> diminuiu com o aumento da temperatura, ao passo que foi deslocada para menores números de onda, tornando-se mais larga e assimétrica. A redução de CeO<sub>2</sub> para Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leva à formação de vacâncias de oxigênio e cátions Ce<sup>+3</sup>, o que causa a expansão da célula unitária, uma vez que o raio atômico de Ce<sup>+3</sup> é maior que Ce<sup>+4</sup>, resultando no deslocamento da banda F<sub>2g</sub> (LORIDANT, 2021, PARK, KIM, *et al.*, 2014), o que pode ser observado nos espectros.

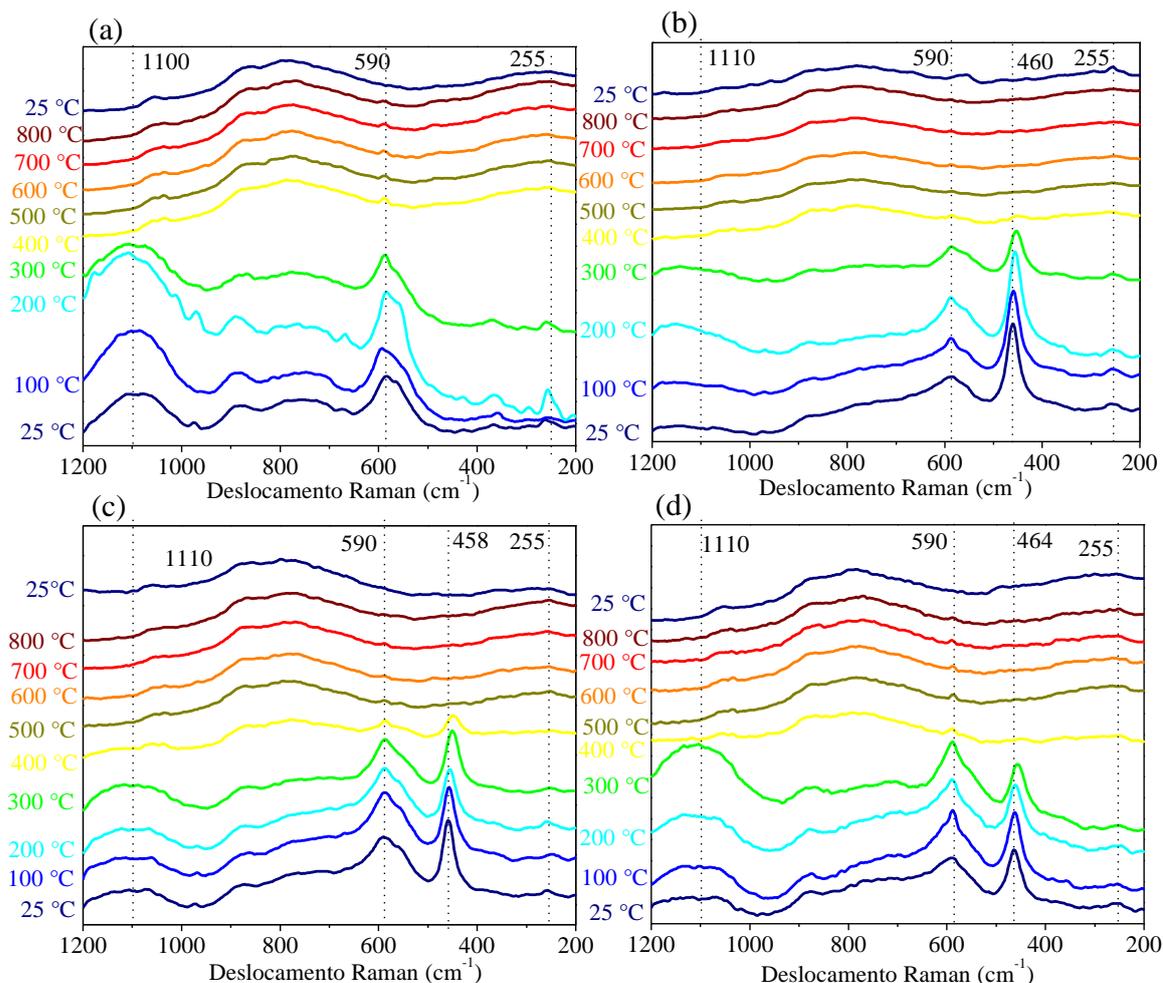


**Figura 5.10-** Espectros Raman *in situ* durante redução dos suportes monolíticos (a) CeAl\_Mimp; (b) CeLaAl\_Mimp; (c) CeZrAl\_Mimp. Condições:  $\text{H}_2$  puro (50 mL/min), 10 °C/min.

Enquanto a banda  $F_{2g}$  praticamente desapareceu em 500 °C, a pequena banda em 255  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao modo acústico transversal (2TA), foi mantida e ligeiramente aumentada. VERMA *et al.* (2015) atribuíram a banda em 255  $\text{cm}^{-1}$  do modo 2TA ao  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  presente em uma amostra de  $\text{CeO}_2$  com predominância de  $\text{Ce}^{+3}$  na superfície, conforme confirmado por análise de XPS.

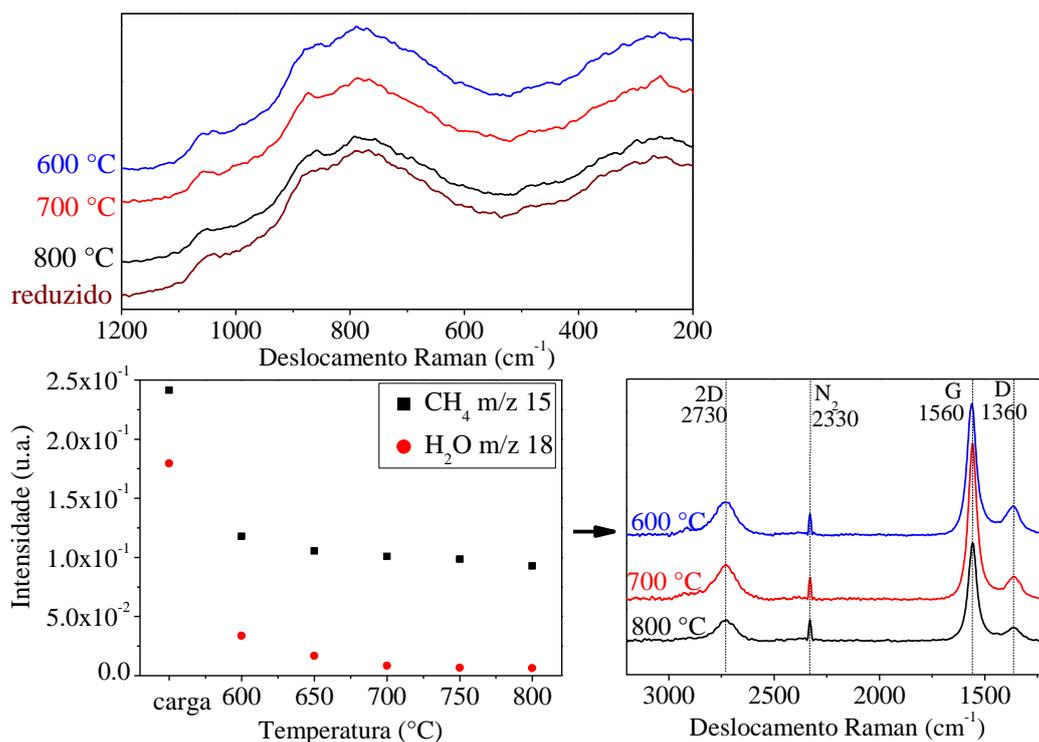
Desse modo, os resultados de espectroscopia Raman indicam que tanto a adição de La e Zr como a redução do catalisador aumentam a formação de vacâncias de oxigênio na céria, o que pode desempenhar um papel importante na estabilidade do catalisador, visto que a mobilidade de oxigênio pode remover o carbono depositado durante a reação de reforma.

A Figura 5.11 apresenta os espectros Raman *in situ* dos catalisadores monolíticos. No espectro NiAl\_Mimp (Figura 5.11-a), a banda em 590  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao modo de estiramento Ni-O, diminuiu em 300 °C e desapareceu em 400 °C. A banda em 1110  $\text{cm}^{-1}$ , associada às ligações terminais M=O, também desapareceu em 400 °C. Os resultados de TPR (Figura 5.7-a) revelaram que a redução de NiO começou próximo a 400 °C e atingiu o máximo em torno de 500 °C. A banda  $F_{2g}$  também desapareceu em 500 °C, assim como nos espectros dos suportes monolíticos (Figura 5.10).

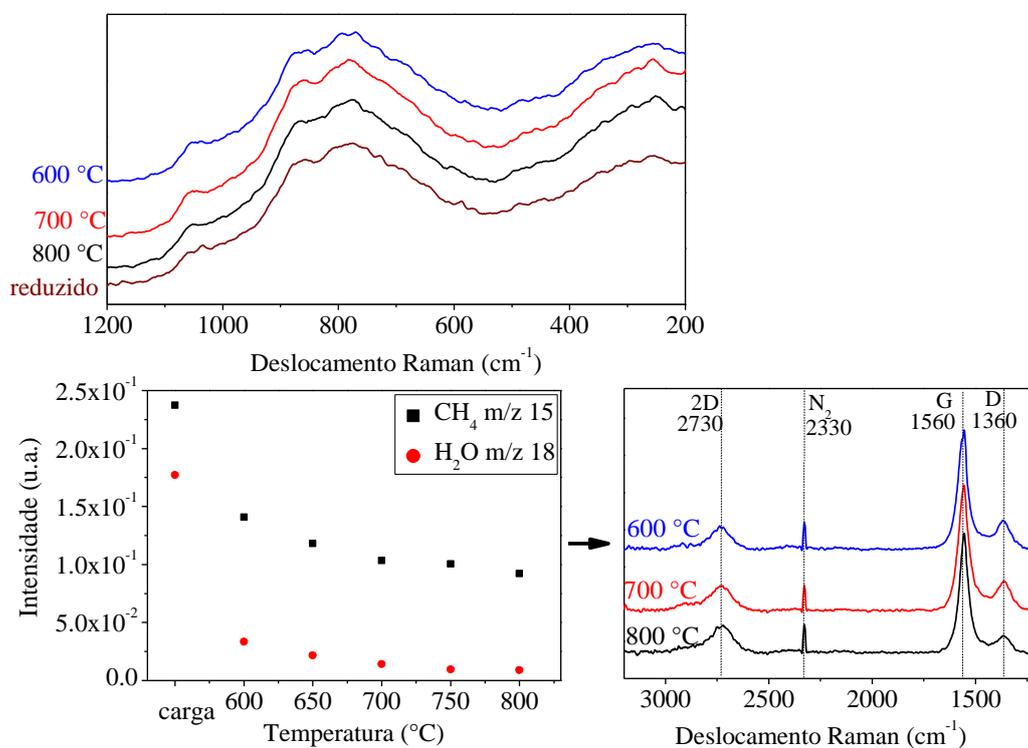


**Figura 5.11-** Espectros Raman *in situ* durante redução dos catalisadores monolíticos (a) NiCeAl\_Mimp; (b) NiCeLaAl\_Mimp; (c) NiCeZrAl\_Mimp. Condições: H<sub>2</sub> puro (50 mL/min), 10 °C/min.

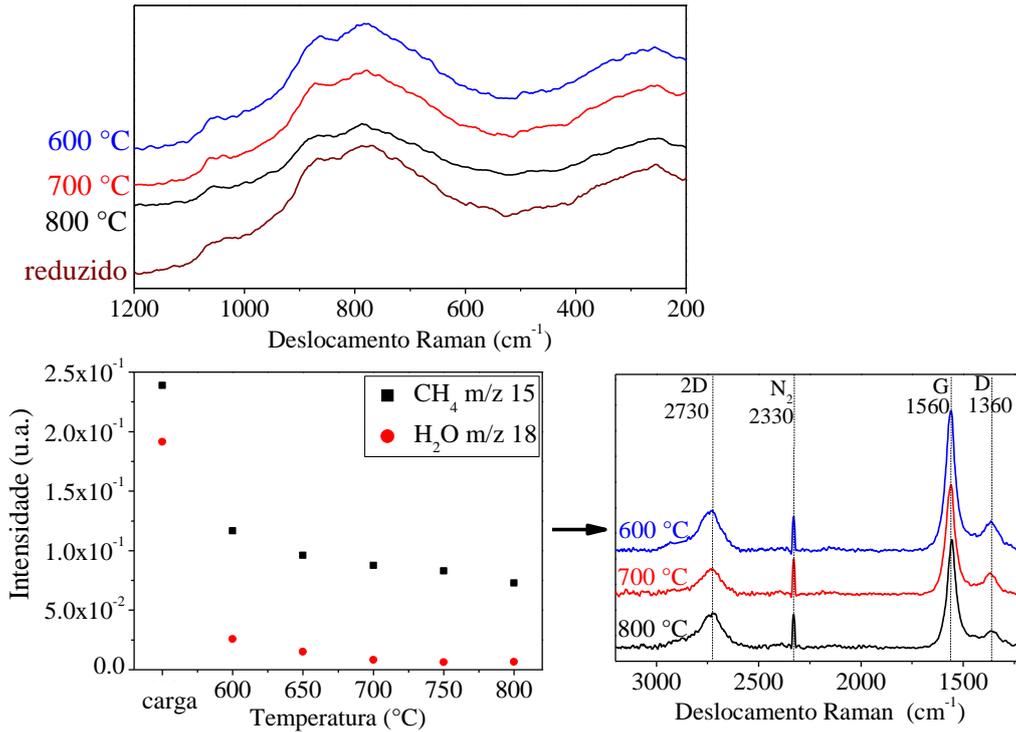
Após a redução do catalisador, os testes de reforma a vapor de metano foram realizados de 800 a 600 °C, em pressão atmosférica, com uma razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> de 1,5 e uma GHSV de 100 L/h.g<sub>cat</sub>, enquanto os espectros Raman foram coletados a 800 °C, 700 °C e 600 °C na faixa de 3200-200 cm<sup>-1</sup>. As Figuras 5.12-5.15 mostram os espectros Raman *operando* simultaneamente com os perfis de espectrometria de massas (esquerda inferior) de CH<sub>4</sub> (m/e=15) e H<sub>2</sub>O (m/e=18) em função da temperatura. Os espectros Raman na faixa de 1200-200 cm<sup>-1</sup> (imagens superiores) têm como objetivo observar se a adsorção de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O causa alguma alteração na estrutura do catalisador, diferente do observado durante a redução do catalisador. Os espectros Raman na faixa de 3200-1200 cm<sup>-1</sup> (imagens inferiores à direita) visam detectar a deposição de coque e avaliar a estrutura cristalina do carbono formado.



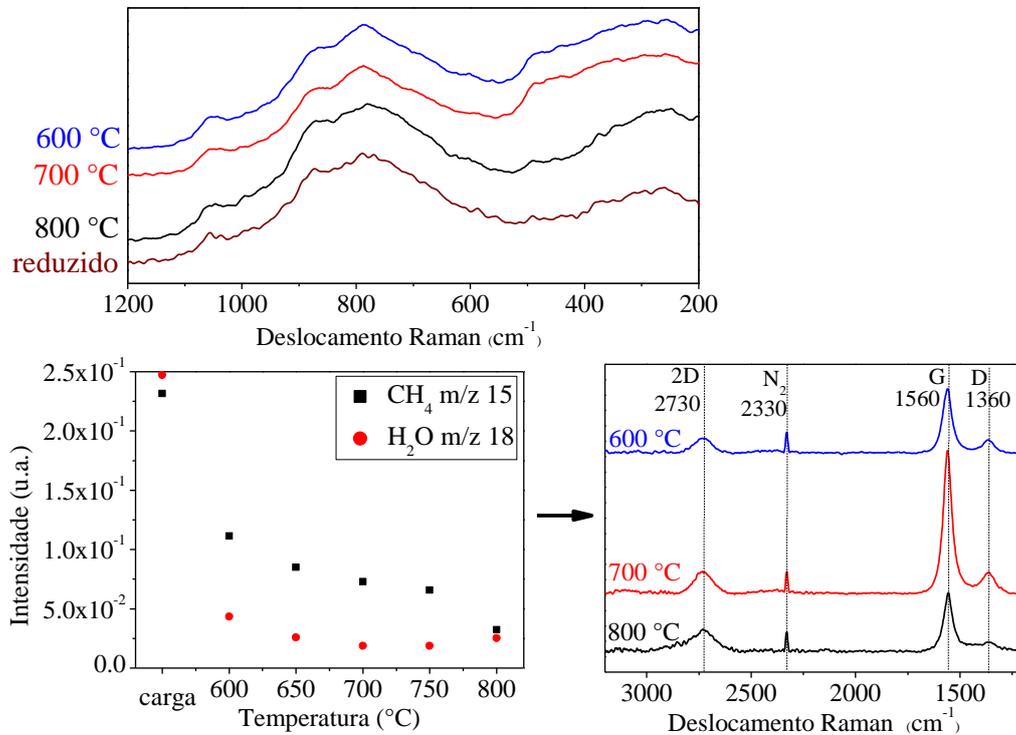
**Figura 5.12-** Espectro Raman *operando* durante reforma a vapor do metano com atividade monitorada por espectrometria de massas para NiAl\_Mimp. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 1,5.



**Figura 5.13-** Espectro Raman *operando* durante reforma a vapor do metano com atividade monitorada por espectrometria de massas para NiCeAl\_Mimp. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 1,5.



**Figura 5.14-** Espectro Raman *operando* durante reforma a vapor do metano com atividade monitorada por espectrometria de massas para NiCeLaAl\_Mimp. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 1,5.



**Figura 5.15-** Espectro Raman *operando* durante reforma a vapor do metano com atividade monitorada por espectrometria de massas para NiCeZrAl\_Mimp. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 1,5.

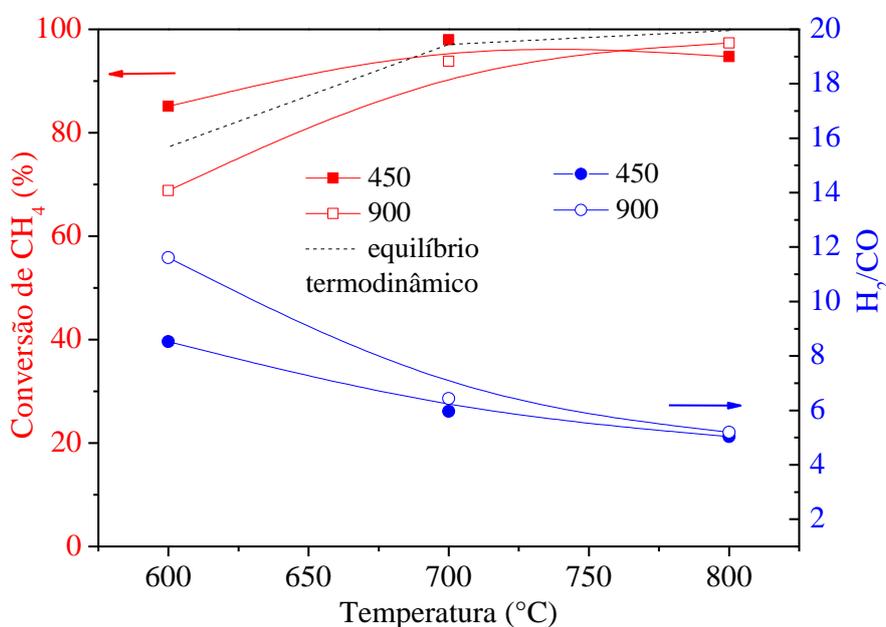
Os espectros Raman de todos os catalisadores revelaram que a estrutura dos catalisadores não sofreu alterações durante a reação, uma vez que os espectros Raman foram idênticos aos do catalisador reduzido. Em outras palavras, o níquel e a céria permaneceram na forma reduzida, já que as bandas de CeO<sub>2</sub> e NiO permaneceram ausentes. Além disso, a banda Raman em 375 cm<sup>-1</sup>, característica da fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (CATALYSIS, 1987, GHULE, GHULE, *et al.*, 2010), não foi observada, o que sugere que esta fase não foi formada.

Os gases de saída da reação foram monitorados por espectrometria de massa. É possível observar que os sinais de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O diminuem com o aumento da temperatura, o que significa que a conversão aumenta com a temperatura, como era esperado. Além disso, a formação de carbono foi monitorada nos espectros Raman na faixa de 3200-1200 cm<sup>-1</sup>. Três bandas relativas ao carbono foram identificadas: a banda G em 1560 cm<sup>-1</sup>, a banda D em 1360 cm<sup>-1</sup> e a banda 2D em 2760 cm<sup>-1</sup>. A banda G é atribuída ao grafite policristalino imperfeito (deslocamento no plano dos átomos de carbono em folhas hexagonais). As bandas D e 2D aparecem quando são introduzidos defeitos na estrutura do grafite, sendo atribuídas à vibração induzida por desordem na ligação C-C (FERRARI\*, ROBERTSON, 2020, SERRANO-LOTINA, DAZA, 2013).

A razão de intensidade relativa Id/Ig permite avaliar o grau de desordem na estrutura do carbono. Uma razão Id/Ig superior a 1 indica alta desordem devido à presença de defeitos na estrutura grafítica, enquanto uma razão Id/Ig mais próxima de zero indica alta cristalinidade na estrutura grafítica (SERRANO-LOTINA, DAZA, 2013). As razões Id/Ig obtidas foram: NiAl\_Mimp=0,22; NiCeAl\_Mimp=0,24; NiCeZrAl\_Mimp: 0,21; NiCeLaAl\_Mimp=0,21. Não foram observadas diferenças significativas entre as amostras, todas exibiram um baixo grau de desordem, o que significa uma estrutura grafítica altamente cristalina. Estudos na literatura sobre deposição de carbono em níquel mostram a formação de carbono filamentosamente amorfo e carbono grafítico cristalino, observados em temperaturas acima de 550 °C. Em altas temperaturas, carbono amorfo pode ser convertido em sua forma grafítica devido sua reatividade (BARTHOLOMEW, 1982).

### 5.1.2 Avaliação Catalítica

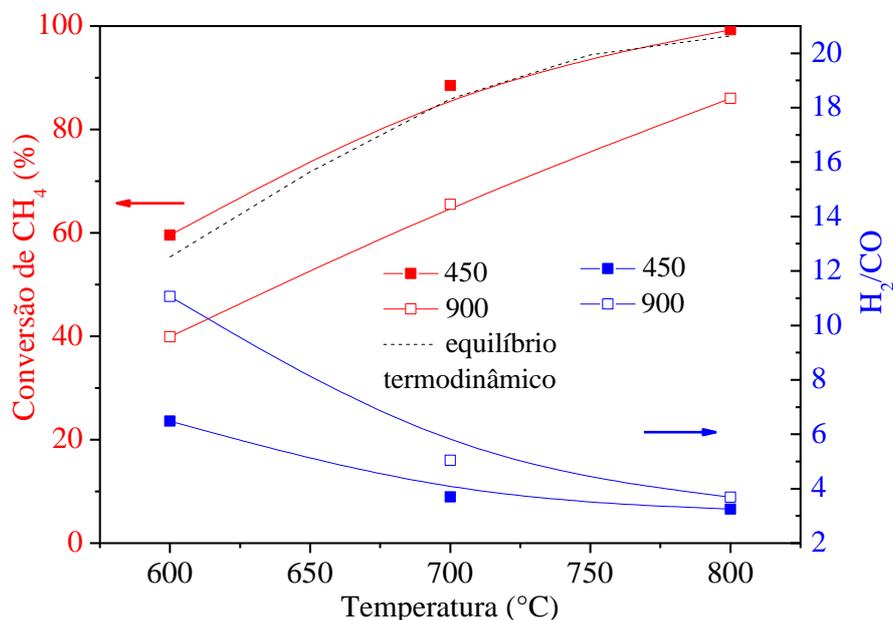
Nos testes catalíticos realizados no capítulo 4 para NiAl\_Mimp, o catalisador atingiu a conversão de metano de equilíbrio em GHSV 450 L/h.g<sub>cat</sub> a 600 °C, permanecendo estável por 90 horas. Por isso, foram realizados testes adicionais em maior velocidade espacial para melhor comparar a atividade dos catalisadores, tendo em vista que os monolitos podem operar em alta velocidade espacial (GIROUX, HWANG, *et al.*, 2005). Para isso, os monolitos foram cortados em amostras de 4 mm de comprimento (veja apêndice C). Foram realizados testes catalíticos em pressão atmosférica, a 600-800 °C, razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=3 e GHSV 900 L/(h.g<sub>cat</sub>). A Figura 5.16 apresenta os resultados em comparação com GHSV 450 L/(h.g<sub>cat</sub>).



**Figura 5.16-** Conversão de CH<sub>4</sub> e razão H<sub>2</sub>/CO para NiAl\_Mimp em função da temperatura de reação. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 3; GHSV:450-900 L(h.g<sub>cat</sub>).

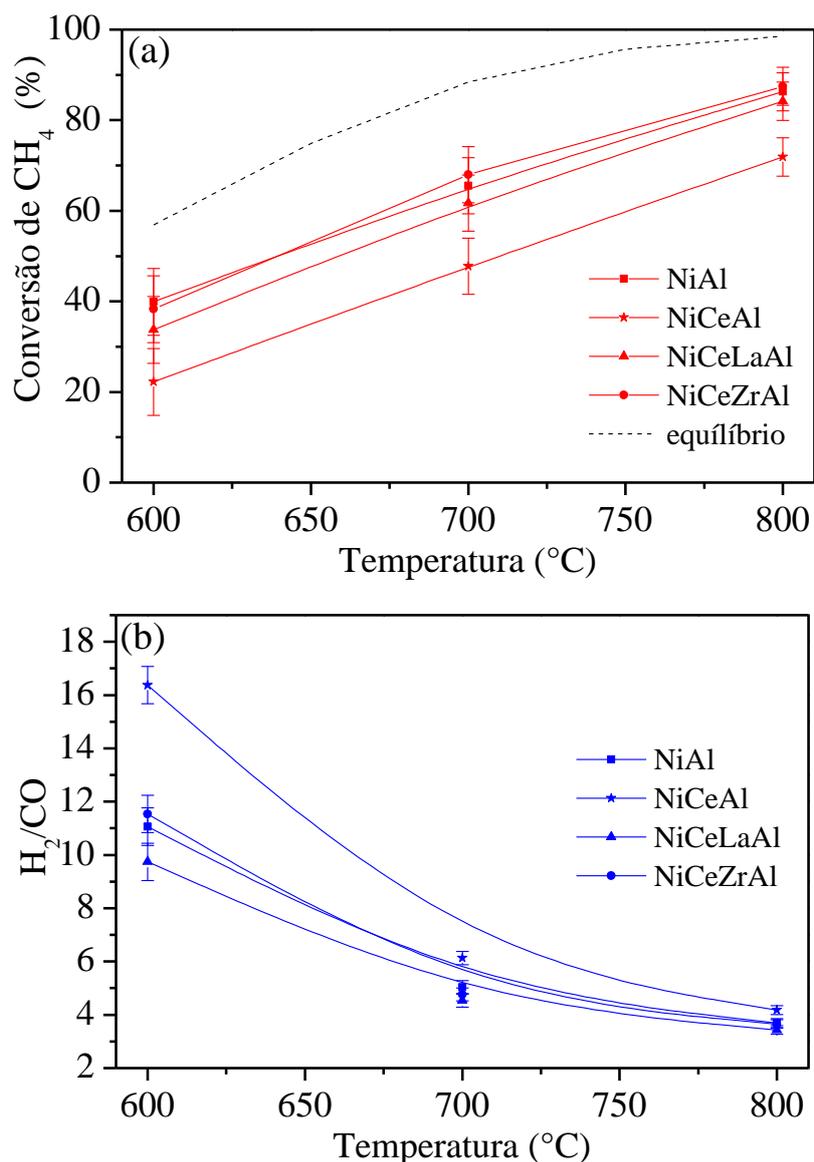
A conversão de metano aumentou com a temperatura, enquanto a razão H<sub>2</sub>/CO diminuiu. Esse comportamento era esperado uma vez que a reação de *shift* é exotérmica (Eq. 2.2), sendo, então, favorecida em temperaturas mais baixas (VOZNIUK, TANCHOUX, *et al.*, 2019), consumindo CO e aumentando a produção de H<sub>2</sub>. O aumento da velocidade espacial não impactou na conversão de metano em 700 e 800 °C, mantendo-se no valor de equilíbrio. A conversão de metano diminuiu ligeiramente abaixo do valor de equilíbrio em 600 °C. Sendo assim, foram realizados testes em razão

$H_2O/CH_4=1,5$ , visando avaliar a atividade do catalisador em condição mais desfavorável. Os resultados estão apresentados na Figura 5.17.



**Figura 5.17**-Conversão de  $CH_4$  e razão  $H_2/CO$  para NiAl\_Mimp em função da temperatura de reação. Condições: P:1 atm; T: 600-800  $^{\circ}C$ ;  $H_2O/CH_4$ :1,5; GHSV: 450-900 L/(h.g<sub>cat</sub>).

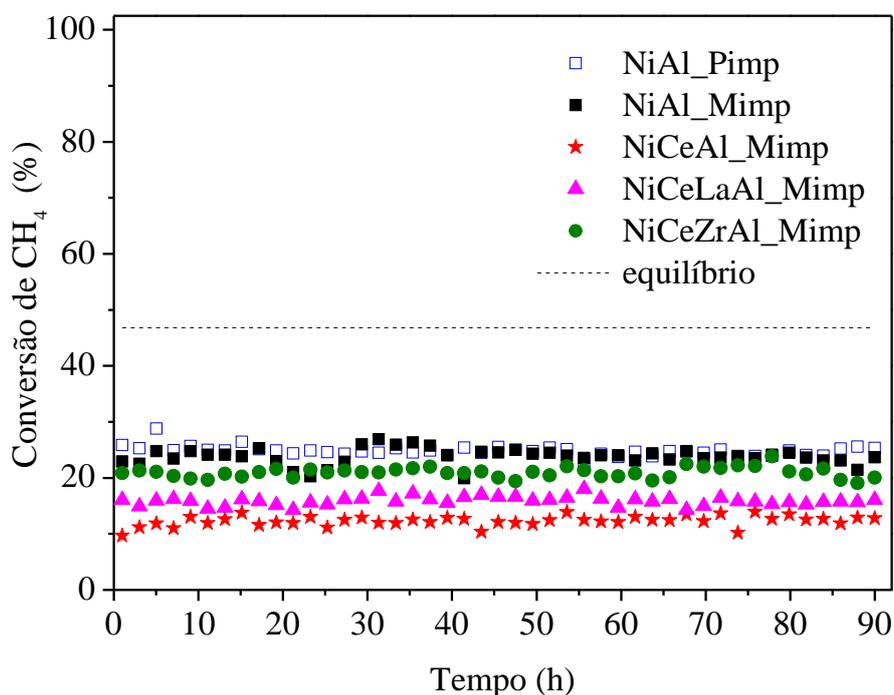
A conversão de metano em GHSV 450 L/(h.g<sub>cat</sub>) atingiu a conversão de equilíbrio para essas condições reacionais, enquanto em GHSV 900 L/(h.g<sub>cat</sub>) houve uma diminuição da conversão consideravelmente abaixo da conversão de equilíbrio termodinâmico. Sendo assim, essa condição reacional (T:600-800  $^{\circ}C$ ;  $H_2O/CH_4$ : 1,5; GHSV 900 L/(h.g<sub>cat</sub>)) foi escolhida para comparar o desempenho catalítico de NiAl\_Mimp, NiCeAl\_Mimp, NiCeLaAl\_Mimp e NiCeZrAl\_Mimp. Foi calculado o desvio padrão realizando o teste para NiCeLaAl\_Mimp em triplicata e assumindo que o erro seja equivalente para todos os catalisadores monolíticos. O desvio padrão para conversão de metano foi de 2,1% em 800  $^{\circ}C$ , 3,1% em 700  $^{\circ}C$  e 3,7% em 600  $^{\circ}C$ , e para razão  $H_2/CO$  de 0,16 em 800  $^{\circ}C$ , 0,24 em 700  $^{\circ}C$  e 0,70 em 600  $^{\circ}C$ . A Figura 5.18 apresenta os resultados.



**Figura 5.18-** Conversão de CH<sub>4</sub> (a) e razão H<sub>2</sub>/CO (b) para os catalisadores monolíticos em função da temperatura de reação. Condições: P:1 atm; T: 600-800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 1,5; GHSV: 900 L/(h.g<sub>cat</sub>).

NiAl\_Mimp, NiCeLaAl\_Mimp e NiCeZrAl\_Mimp apresentaram alta atividade catalítica, com valores de conversão de metano próximos: 86%, 84% e 87% em 800 °C, respectivamente. A razão H<sub>2</sub>/CO também se mostrou semelhante para estes catalisadores. No entanto, NiCeAl\_Mimp obteve 72% de conversão de metano em 800 °C. Conforme mostrado na Tabela 5.4, NiCeAl\_Mimp apresentou a menor área metálica e dispersão de níquel, o que pode justificar a menor conversão de metano, tendo em vista que a dispersão metálica pode promover a atividade catalítica na reforma a vapor de metano (DE ABREU, LUCRÉDIO *et al.*, 2012, SEHESTED, 2006).

A Figura 5.19 apresenta os testes de estabilidade para os catalisadores monolíticos e o catalisador em pó de NiAl\_Pimp, para fins de comparação. Na reação de reforma a vapor de metano, catalisadores de níquel podem sofrer desativação principalmente devido à contaminação por enxofre, sinterização de níquel e formação de carbono (SEHESTED, 2006). Portanto, os testes de estabilidade foram realizados a 600 °C e razão molar  $H_2O/CH_4=1$ , para avaliar a resistência à desativação dos catalisadores em condições reacionais mais extremas em termos de desativação, em que a deposição de carbono é favorecida (HUANG, GOODENOUGH, 2009), conforme mostrado na Figura 2.1.



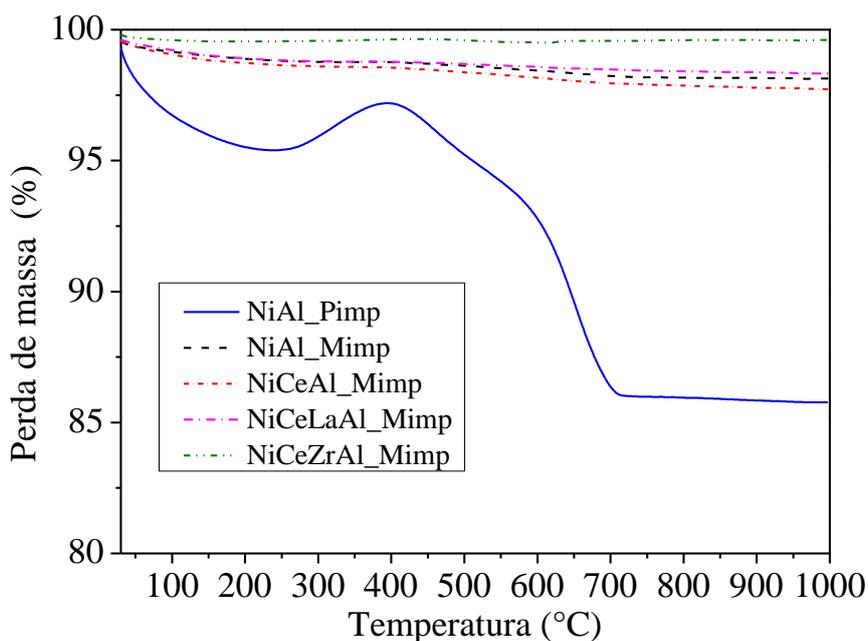
**Figura 5.19-** Conversão de  $CH_4$  para os catalisadores monolíticos em função do tempo de reação. Condições: P:1 atm; T: 600 °C;  $H_2O/CH_4$ : 1,0; GHSV: 900 L/(h.g<sub>cat</sub>).

A conversão de metano permaneceu estável durante as 90 horas de reação para todos os catalisadores, mesmo em  $H_2O/CH_4=1$ , o que demonstra sua alta resistência à desativação, em comparação com outros estudos da literatura. KIM *et al.* (2018) observaram uma diminuição na conversão de 40% para 20% após 12 h de reação a 600 °C e razão  $H_2O/CH_4=1$  em um catalisador  $NiCe_{0,8}Zr_{0,2}O_2$ . PALMA *et al.* (2020) avaliaram a estabilidade do catalisador monolítico  $Ni_4AlCe-SiC$  a 600 °C e  $H_2O/CH_4=3$  e observaram diminuição na conversão de 45% para 37% após 50 h de reação.

Foi realizada a caracterização das amostras usadas para verificar a presença de carbono depositado e sua morfologia.

### 5.1.3. Caracterização dos catalisadores usados

A Figura 5.20 apresenta a análise termogravimétrica dos catalisadores usados após as 90 horas de reação. Não foi observada perda de massa nas amostras de catalisadores monolíticos que evidencie a formação de carbono. Por outro lado, para o catalisador em pó NiAl\_Pimp, observou-se perda de massa atribuída ao carbono depositado (acima de 200 °C) de 10%, com taxa de formação de carbono de 1,3 mgC/(g<sub>cat</sub>.h). A curva TD-DTG encontra-se no apêndice E. Foi observado um pico de menor intensidade em 450 °C e um pico mais intenso em 650 °C, que podem ser atribuídos à estrutura menos estável de carbono, como a filamentosa amorfa e ao carbono grafitico, respectivamente (RODRIGUES, 2009). Este resultado indica que o carbono depositado na superfície do catalisador é majoritariamente de estrutura grafitica cristalina, o que é compatível com o observado pela espectroscopia Raman para os catalisadores monolíticos.



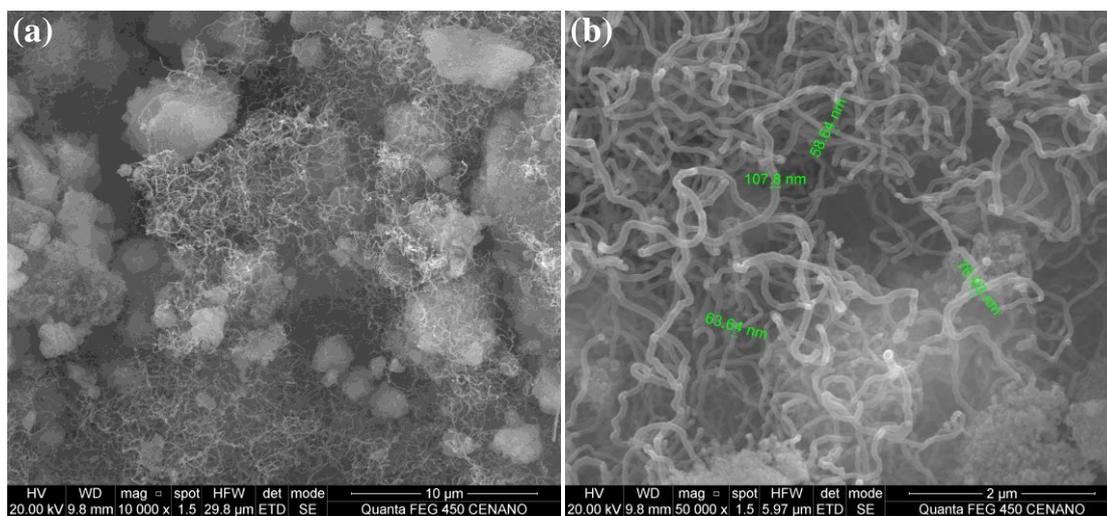
**Figura 5.20-** Análise termogravimétrica para os catalisadores após 90 h de reação. Condições reacionais: P:1 atm; T: 600 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 1; GHSV: 900 L/(h.g<sub>cat</sub>)

Como observado no capítulo anterior, a ausência de perda de massa nos perfis de TG das amostras monolíticas sugere que a remoção de carbono pelo vapor d'água é facilitada nos canais do monolito, mesmo com uma razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=1, sem excesso de água. Embora a análise Raman *operando* tenha identificado a presença de carbono

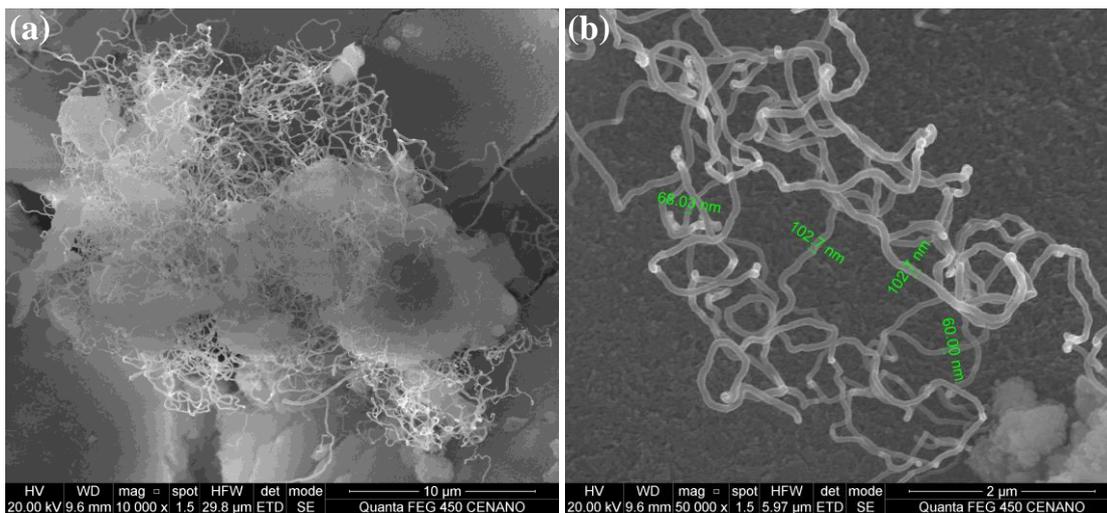
depositado nos canais dos monolitos, os resultados indicam que a quantidade de carbono na amostra é tão pequena que não pôde ser detectada na análise termogravimétrica.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com o catalisador em pó e com pedaços pequenos dos monolitos usados para identificar e avaliar a morfologia do carbono depositado. A análise foi realizada em todas amostras de monolitos, porém não foi possível identificar carbono em todas elas, possivelmente devido à pouca quantidade de carbono depositado indicada pelo TG. Contudo, não é possível comparar a resistência à deposição de carbono dos catalisadores pela análise de microscopia, visto que se analisa uma pequena área da amostra.

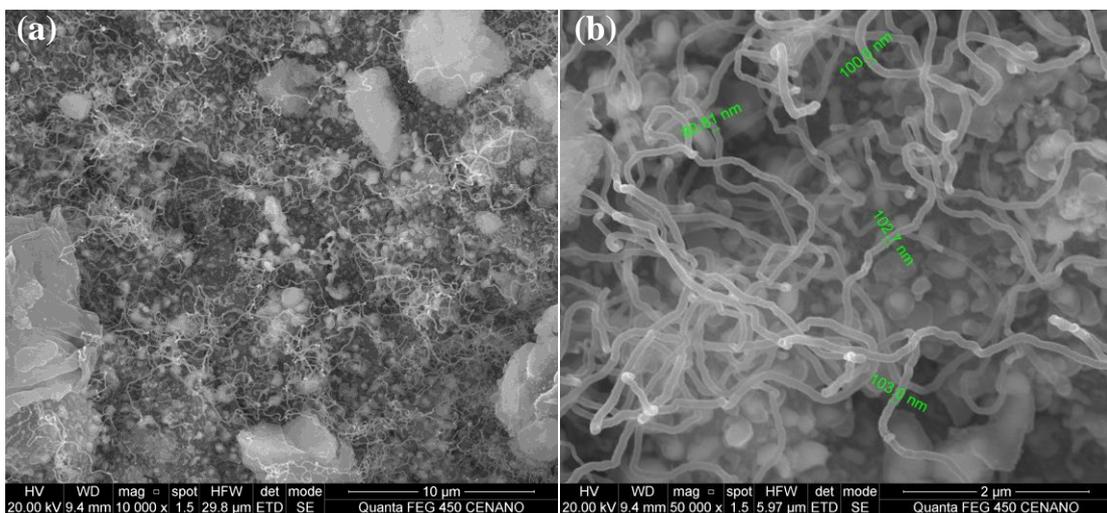
As Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 mostram as imagens de MEV de NiAl\_Pimp, NiAl\_Mimp, e NiCeLaAl\_Mimp, respectivamente, após 90 h de reação. Na imagem com aumento de 10.000x, observa-se que a morfologia da superfície do monolito manteve-se semelhante ao catalisador sem uso (Figuras 5.22-a e 5.23-a). Foi possível observar a formação de filamentos de carbono na superfície das amostras usadas. O diâmetro dos filamentos está na faixa de 60-100 nm, sem diferenças evidentes entre as amostras. Sabe-se da literatura (UCHIDA, HARADA, 2019) que a forma mais comum de deposição de carbono em reações de reforma na superfície de catalisadores de níquel é o carbono filamentososo.



**Figura 5.21-** Imagens de MEV de NiAl\_Pimp após 90 h de reação: (a) 10.000x e (b) 50.000x.



**Figura 5.22-** Imagens de MEV de NiAl\_Mimp após 90 h de reação: (a) 10.000x e (b) 50.000x.



**Figura 5.23-** Imagens de MEV de NiCeLaAl\_Mimp após 90 h de reação: (a) 10.000x e (b) 50.000x.

Os mecanismos de formação de carbono e o crescimento de filamentos para a reforma a vapor do metano sobre catalisadores de Ni suportados consistem na dissociação do metano na superfície de Ni, produzindo espécies de carbono altamente reativas. Esse carbono pode passar por vários processos, incluindo (i) reação com água; (ii) encapsulamento da superfície da partícula de Ni; ou (iii) dissolução no cristalito de Ni seguida pela nucleação e crescimento de filamentos de carbono. Neste último caso, o catalisador permanece ativo durante a reação. Isso ocorre porque a parte superior da superfície de Ni ainda permanece exposta aos reagentes e intermediários em fase gasosa

(TRIMM, 1997). A formação de carbono filamentosos observada nas imagens é condizente com a estabilidade do catalisador nos testes de longa duração.

## 5.2 Conclusões parciais

Os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos por CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ou CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados em monolitos de cordierita foram preparados apropriadamente a partir da deposição de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte secundário seguida de impregnação úmida sucessiva das fases ativas, obtendo alta aderência da camada de catalisador e boa distribuição de Ni, Ce, La, Zr e Ni sobre superfície da cordierita.

A análise de espectroscopia Raman possibilitou elucidar a estrutura cristalina das fases ativas do catalisador diretamente nas amostras de monolito. Os resultados mostraram a presença da fase NiO no catalisador monolítico, concordando com o observado para NiAl\_Pimp por difração de raios X no capítulo anterior. Além disso, foi possível identificar a estrutura cúbica fluorita do CeO<sub>2</sub> e as alterações estruturais devido à inserção de La e Zr na rede cristalina, que levaram ao aumento da formação de vacâncias de oxigênio.

Os catalisadores mostraram alta atividade e estabilidade para a reforma a vapor do metano em condições favoráveis à deposição de carbono. Nas condições aqui avaliadas não foi possível identificar diferenças entre a estabilidade dos catalisadores. No entanto, a presença de vacâncias de oxigênio identificadas nos espectros Raman tem capacidade para aumentar a resistência à desativação por deposição de carbono em testes de mais longa duração, mostrando o potencial para os catalisadores monolíticos NiCeZrAl\_Mimp e NiCeLaAl\_Mimp.

## 6. Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram suportados em monolitos de cordierita seguindo três métodos de deposição distintos, o que permitiu avaliar a influência do método de deposição nas características morfológicas, texturais e estruturais, a partir de extensa caracterização dos materiais, bem como no desempenho catalítico na reforma a vapor de metano. Catalisadores em pó de referência também foram preparados para fins de caracterização e avaliação catalítica, para comparação com o catalisador monolítico.

NiAl\_Mcit apresentou um recobrimento uniforme de catalisador com forte aderência, porém demonstrou baixa atividade catalítica, que foi atribuída à baixa acessibilidade das moléculas reagentes à camada de catalisador no método sol-gel. NiAl\_Mcop também apresentou uma distribuição uniforme do catalisador e atividade catalítica satisfatória, porém a mais fraca aderência, que pode ter levado à queda na conversão de metano. NiAl\_Mimp exibiu uma distribuição não uniforme de níquel sobre a superfície da cordierita. Por outro lado, este catalisador monolítico exibiu a melhor aderência da camada de catalisador e maior atividade e estabilidade, o que foi atribuído à maior disponibilidade de níquel na superfície do monolito.

Portanto, o método de recobrimento com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguido de impregnação do níquel demonstrou ser o mais adequado, embora careça de melhorias para obter uma distribuição de níquel mais uniforme ao longo do monolito. Como sugestão para trabalhos futuros, avaliar diferentes métodos de secagem após a impregnação úmida do níquel e métodos de deposição-precipitação de Ni após o recobrimento com alumina. Além disso, para melhorar a aderência em NiAl\_Mcop, é recomendada a realização de análise de potencial zeta para medir o ponto isoelétrico do catalisador em pó NiAl\_Pcop, a fim de ajustar o pH ideal para obter uma suspensão de catalisador estável.

Os resultados destacaram que o procedimento de síntese pode influenciar significativamente as propriedades físico-químicas e a atividade dos catalisadores monolíticos. Ressalta-se a importância de avaliar minuciosamente a metodologia de deposição para obter um catalisador estruturado eficiente e adequado para o processo específico, e para isso, caracterizar extensivamente o catalisador. Essas percepções lançam luz sobre a influência das técnicas de recobrimento na performance do catalisador,

ênfatizando a necessidade de selecionar cuidadosamente os parâmetros de preparação, e compreendem uma contribuição relevante do presente trabalho.

Dessa maneira, o método de recobrimento com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seguido de impregnação úmida da fase ativa foi selecionado para síntese dos catalisadores monolíticos promovidos com CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Nesta etapa, foi possível realizar todas as caracterizações com as amostras de monolitos, dentre elas: aderência, microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de N<sub>2</sub>, redução a temperatura programada, quimissorção de CO e espectroscopia Raman, o que representa um avanço no estudo dos catalisadores estruturados.

Os catalisadores monolíticos promovidos com CeO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> foram avaliados por espectroscopia Raman, em que foi possível observar a formação de soluções sólidas CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, que levou ao aumento de defeitos estruturais atribuídos a vacâncias de oxigênio. Essa característica tem potencial para melhorar a estabilidade do catalisador, uma vez que as vacâncias de oxigênio aumentam a mobilidade do oxigênio, que migra para a superfície do catalisador, removendo o carbono depositado por oxidação. Como sugestão para trabalhos futuros, realizar a análise de dessorção a temperatura programada de H<sub>2</sub>O, que possibilite caracterizar as vacâncias de oxigênio a partir da quebra da molécula de H<sub>2</sub>O, com a formação de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

Todos os catalisadores monolíticos apresentaram alta estabilidade nos testes de 90 h de duração, a 600 °C e H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=1, condição favorável à deposição de carbono, mostrando-se promissores e atrativos. Sendo assim, como recomendação para trabalhos futuros, analisar a estabilidade dos monolitos em reações com maior tendência à deposição de carbono, como a reforma seca do metano, para melhor avaliar a influência da adição dos promotores.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGHAMOHAMMADI, S., HAGHIGHI, M., MALEKI, M., *et al.* "Sequential impregnation vs. sol-gel synthesized Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> nanocatalyst for dry reforming of methane: Effect of synthesis method and support promotion", **Molecular Catalysis**, v. 431, p. 39–48, 2017. DOI: 10.1016/j.mcat.2017.01.012.
- AGUENIOU, F., VIDAL, H., DE DIOS LÓPEZ, J., *et al.* "3D-printing of metallic honeycomb monoliths as a doorway to a new generation of catalytic devices: the Ni-based catalysts in methane dry reforming showcase", **Catalysis Communications**, v. 148, n. October 2020, p. 106181, 2021. DOI: 10.1016/j.catcom.2020.106181.
- ANGELI, S. D., MONTELEONE, G., GIACONIA, A., *et al.* "State-of-the-art catalysts for CH<sub>4</sub> steam reforming at low temperature", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 5, p. 1979–1997, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.001. .
- ANH TU, T., PHUC, N. H. H. "Preparation of MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite particle by electrostatic adsorption method and its transformation to cordierite", **Ceramics International**, v. 49, n. 14, p. 23591–23597, 2023. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.04.193. .
- ANTZARA, A., HERACLEOUS, E., SILVESTER, L., *et al.* "Activity study of NiO-based oxygen carriers in chemical looping steam methane reforming", **Catalysis Today**, v. 272, p. 32–41, 2016. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.10.027.
- ASHOK, J., KAWI, S. "Steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over CeO<sub>2</sub> promoted Ni/CaOeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic systems", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 32, p. 13938–13949, 2013. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.08.029. .
- ASHRAF, M. A., SANZ, O., ITALIANO, C., *et al.* "Analysis of Ru/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst loading on alumina monoliths and controlling regimes in methane steam reforming", **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. November 2017, p. 1792–1807, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.154.
- AVILA, P., MONTES, M., MIR, E. E. "Monolithic reactors for environmental applications A

review on preparation technologies", v. 109, n. x, p. 11–36, 2005. DOI: 10.1016/j.cej.2005.02.025. .

BAHARUDIN, L., WATSON, M. J. "Hydrogen applications and research activities in its production routes through catalytic hydrocarbon conversion", **Reviews in Chemical Engineering**, v. 34, n. 1, p. 43–72, 2017. DOI: 10.1515/revce-2016-0040. .

BAÑARES, M. A., WACHS, I. E. "Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments", **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, n. 5, p. 359–380, 2002. DOI: 10.1002/jrs.866. .

BAÑARES, Miguel A. "Operando methodology: Combination of in situ spectroscopy and simultaneous activity measurements under catalytic reaction conditions", **Catalysis Today**, v. 100, n. 1–2, p. 71–77, 2005. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.12.017. .

BARTHOLOMEW, C. H. "Catalysis Reviews : Science and Reforming and Methanation Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation", **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 24, n. 1, p. 67–112, 1982. .

BIDART, A. M. F., BITTENCOURT, R. C. P., PASSARELI, F. M., **Catalyst for the production of synthesis gas and process for obtaining it**. Depositante: PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS. US 2016/0236183. Depósito: 17 out. 2013. Publicação: 18 ago. 2016.

BRUSSINO, P., BORTOLOZZI, J. P., DALLA COSTA, B. O., *et al.* "Double effect of La as a promoter for Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cordierite monoliths in the oxydehydrogenation of ethane (ODE)", **Applied Catalysis A: General**, v. 575, n. February, p. 1–10, 2019. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.02.010.

CHAN, S.S., WACHS, I.E. CATALYSIS, O. F. "In Situ Laser Raman Spectroscopy of Nickel Oxide Supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", **Journal of Catalysis**, v. 103, p. 224–227, 1987. .

CHANG, A. C. C., LEE, K. Y. "Biogas reforming by the honeycomb reactor for hydrogen production", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 7, p. 4358–4365, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.09.018.

CHAUDHARY, P. K., DEO, G. "Influence of particle size and metal-support interaction on the

catalytic performance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the dry and oxidative-dry reforming of methane", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 646, n. February, p. 128973, 2022. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128973.

CYBULSKI, A., MOULIJN, J. **STRUCTURED CATALYSTS AND REACTORS**, Sciences- New York, 1997..

DA SILVA VERAS, T., MOZER, T. S., DA COSTA RUBIM MESSEDER DOS SANTOS, D., *et al.* "Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 4, p. 2018–2033, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.219. .

DAN, M., MIHET, M., BIRIS, A. R., *et al.* "Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: Comparison between metal additives and support modification", **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 105, n. 1, p. 173–193, 2012. DOI: 10.1007/s11144-011-0406-0. .

DANIEL, M., LORIDANT, S. "Probing reoxidation sites by in situ Raman spectroscopy: Differences between reduced CeO<sub>2</sub> and Pt/CeO<sub>2</sub>", **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 9, p. 1312–1319, 2012. DOI: 10.1002/jrs.4030. .

DE ABREU, A. J., LUCRÉDIO, A. F., ASSAF, E. M. "Ni catalyst on mixed support of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of composition of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution on the methane steam reforming reaction", **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 140–145, 2012. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.04.030. .

DE ABREU, V. H. S., PEREIRA, V. G. F., PROENÇA, L. F. C., *et al.* "A Systematic Study on Techno-Economic Evaluation of Hydrogen Production", **Energies**, v. 16, n. 18, p. 6542, 2023. DOI: 10.3390/en16186542. .

DE FREITAS SILVA, T., DIAS, J. A. C., MACIEL, C. G., *et al.* "Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of the promoters Ce, La and Zr on the methane steam and oxidative reforming reactions", **Catalysis Science and Technology**, v. 3, n. 3, p. 635–643, 2013. DOI: 10.1039/c2cy20573d. .

FARIA, E. C., NETO, R. C. R., COLMAN, R. C., *et al.* "Hydrogen production through CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", **Catalysis Today**, v. 228, p.

138–144, 2014. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.058.

FERRARI\*, A. C., ROBERTSON, J. "Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon A.", **PHYSICAL REVIEW B**, v. 61, n. 20, p. 14095–14105, 2020. DOI: 10.1007/BF02543692. .

GHULE, A. V., GHULE, K., PUNDE, T., *et al.* "In situ monitoring of NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesis by thermo-Raman spectroscopy", **Materials Chemistry and Physics**, v. 119, n. 1–2, p. 86–92, 2010. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.07.050. .

GIANI, L., CRISTIANI, C., GROPPI, G., *et al.* "Washcoating method for Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition on metallic foams", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, n. 1–2, p. 121–131, 2006. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.07.003. .

GIROUX, T., HWANG, S., LIU, Y., *et al.* "Monolithic structures as alternatives to particulate catalysts for the reforming of hydrocarbons for hydrogen generation", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 95–110, 2005. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.07.013. .

GOVENDER, S., FRIEDRICH, H. B. "Monoliths: A review of the basics, preparation methods and their relevance to oxidation", **Catalysts**, v. 7, n. 2, 2017. DOI: 10.3390/catal7020062.

GUIOTTO, M., PACELLA, M., PERIN, G., *et al.* "Washcoating vs. direct synthesis of LaCoO<sub>3</sub> on monoliths for environmental applications", **Applied Catalysis A: General**, v. 499, p. 146–157, 2015. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.04.013. .

HASSANZADEH-TABRIZI, S. A. "Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 968, n. June, 2023. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171914. .

HECK, R. M., GULATI, S., FARRAUTO, R. J. "The application of monoliths for gas phase catalytic reactions", **Chemical Engineering Journal**, v. 82, n. 1–3, p. 149–156, 2001. DOI: 10.1016/S1385-8947(00)00365-X. .

HUANG, K., GOODENOUGH, J. B. "Steam methane reforming and carbon formation in solid oxide fuel cells (SOFCs)", **Solid Oxide Fuel Cell Technology**, p. 183–196, 2009. DOI: 10.1533/9781845696511.183. .

- JIMÉNEZ-GONZÁLEZ, C., BOUKHA, Z., DE RIVAS, B., *et al.* "Structural characterisation of Ni/alumina reforming catalysts activated at high temperatures", **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 9–20, 2013. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.06.017.
- JONES, G., JAKOBSEN, J. G., SHIM, S. S., *et al.* "First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 1, p. 147–160, 2008. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.08.003. .
- KAIWEN, L., BIN, Y., TAO, Z. "Economic analysis of hydrogen production from steam reforming process: A literature review", **Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy**, v. 13, n. 2, p. 109–115, 2018. DOI: 10.1080/15567249.2017.1387619.
- KATTA, L., SUDARSANAM, P., THRIMURTHULU, G., *et al.* "Doped nanosized ceria solid solutions for low temperature soot oxidation: Zirconium versus lanthanum promoters", **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, n. 1–2, p. 101–108, 2010. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.09.012.
- KIM, H. M., JANG, W. J., YOO, S. Y., *et al.* "Low temperature steam reforming of methane using metal oxide promoted Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts in a compact reformer", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 1, p. 262–270, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.058. .
- KOO, K. Y., EOM, H. J., JUNG, U. H., *et al.* "Ni nanosheet-coated monolith catalyst with high performance for hydrogen production via natural gas steam reforming", **Applied Catalysis A: General**, v. 525, p. 103–109, 2016. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.07.016.
- KOO, K. Y., JOO, H., JUNG, U. H., *et al.* "Novel surface pretreatment for metal structured catalyst", **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 52–57, 2011. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.046. .
- LAGUNA, O. H., DOMÍNGUEZ, M. I., CENTENO, M. A., *et al.* **Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors**. [S.l.], Elsevier B.V., 2016. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63587-7/00004-4>.
- LEOFANTI, G., PADOVAN, M., TOZZOLA, G., *et al.* "Surface area and pore texture of catalysts", **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00050-9. .

- LI, G., HU, L., HILL, J. M. "Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation", **Applied Catalysis A: General**, v. 301, n. 1, p. 16–24, 2006. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.11.013.
- LIGURAS, D. K., GOUNDANI, K., VERYKIOS, X. E. "Production of hydrogen for fuel cells by catalytic partial oxidation of ethanol over structured Ni catalysts", **Journal of Power Sources**, v. 130, n. 1–2, p. 30–37, 2004. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.008. .
- LISBOA, J. D. S., SANTOS, D. C. R. M., PASSOS, F. B., *et al.* "Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts", **Catalysis Today**, v. 101, n. 1, p. 15–21, 2005. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.12.005. .
- LIU, Z. W., JUN, K. W., ROH, H. S., *et al.* "Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures", **Journal of Power Sources**, v. 111, n. 2, p. 283–287, 2002. DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00317-8. .
- LORIDANT, S. "Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria-based catalysts", **Catalysis Today**, v. 373, p. 98–111, 2021. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.03.044. .
- LUISETTO, I., SARNO, C., DE FELICIS, D., *et al.* "Ni supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors", **Fuel Processing Technology**, v. 158, p. 130–140, 2017. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.12.015.
- MA, D., MEI, D., LI, X., *et al.* "Partial oxidation of methane to syngas over monolithic Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst - Effects of rare earths and other basic promoters", **Journal of Rare Earths**, v. 24, n. 4, p. 451–455, 2006. DOI: 10.1016/S1002-0721(06)60142-7. .
- MAMATHA, S., BISWAS, P., DAS, D., *et al.* "3D printing of cordierite honeycomb structures and evaluation of compressive strength under quasi-static condition", **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 17, n. 1, p. 211–216, 2020. DOI: 10.1111/ijac.13399. .
- MATSUMURA, Y., NAKAMORI, T. "Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature", **Applied Catalysis A: General**, v. 258, n. 1, p. 107–114, 2004. DOI: 10.1016/j.apcata.2003.08.009. .
- MELONI, E., MARTINO, M., RICCA, A., *et al.* "Ultracompact methane steam reforming

reactor based on microwaves susceptible structured catalysts for distributed hydrogen production", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 26, p. 13729–13747, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.299.

NIJHUIS, T. A., BEERS, A. E. W., VERGUNST, T., *et al.* "Preparation of monolithic catalysts", **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 43, n. 4, p. 345–380, 2001. DOI: 10.1081/CR-120001807. .

NIKOLAIDIS, P., POULLIKKAS, A. "A comparative overview of hydrogen production processes", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597–611, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.044.

PALMA, V., MELONI, E., RENDA, S., *et al.* "Catalysts for Methane Steam Reforming Reaction: Evaluation of CeO<sub>2</sub> Addition to Alumina-Based Washcoat Slurry Formulation", **C — Journal of Carbon Research**, v. 6, n. 3, p. 52, 2020. DOI: 10.3390/c6030052. .

PARK, Y., KIM, S. K., PRADHAN, D., *et al.* "Surface treatment effects on CO oxidation reactions over Co, Cu, and Ni-doped and codoped CeO<sub>2</sub> catalysts", **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 25–34, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.03.070. .

PHUC, N. H. H., OKUNO, T., MATSUDA, A., *et al.* "Ex situ Raman mapping study of mechanism of cordierite formation from stoichiometric oxide precursors", **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 4, p. 1009–1015, 2014. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.029.

PONCELET, G., CENTENO, M. A., MOLINA, R. "Characterization of reduced  $\alpha$ -alumina-supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements", **Applied Catalysis A: General**, v. 288, n. 1–2, p. 232–242, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.04.052. .

PONUGOTI, P. V., PATHMANATHAN, P., RAPOLU, J., *et al.* "On the stability of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and the effect of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> during biogas reforming", **Applied Catalysis A: General**, v. 651, n. May, p. 119033, fev. 2023. DOI: 10.1016/j.apcata.2023.119033.

RAHBAR SHAMSKAR, F., MESHKANI, F., REZAEI, M. "Ultrasound assisted co-precipitation synthesis and catalytic performance of mesoporous nanocrystalline NiO-

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders", **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 436–447, 2017. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.021.

RAHBAR SHAMSKAR, F., REZAEI, M., MESHKANI, F. "The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasound-assisted co-precipitated Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst in dry reforming of methane", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 7, p. 4155–4164, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.067. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.067>.

RAO, R., HUANG, Y., LING, Q., *et al.* "A facile pyrolysis synthesis of Ni doped Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CeO<sub>2</sub>/CN composites for adsorption removal of Congo red: Activation of carbon nitride structure", **Separation and Purification Technology**, v. 305, n. September 2022, p. 122505, 2023. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122505.

RICCA, A., PALMA, V., MARTINO, M., *et al.* "Innovative catalyst design for methane steam reforming intensification", **Fuel**, v. 198, p. 175–182, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.11.006.

RODRIGUES, C.P., 2009, **Oxidação parcial do etanol em monolito com catalisadores de cobre e cobalto**. 2009. Tese de D.Sc., Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RODRIGUES, Clarissa P., KRALEVA, E., EHRICH, H., *et al.* "Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol", **Catalysis Today**, v. 273, p. 12–24, 2016. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.02.061.

RODRIGUES, C. P., SCHMAL, M. "Nickel-alumina washcoating on monoliths for the partial oxidation of ethanol to hydrogen production", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 17, p. 10709–10718, 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.175. .

RODRIGUES, L. M. T. S., SILVA, R. B., ROCHA, M. G. C., *et al.* "Partial oxidation of methane on Ni and Pd catalysts: Influence of active phase and CeO<sub>2</sub> modification", **Catalysis Today**, v. 197, n. 1, p. 137–143, 2012. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.07.031. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.031>.

ROH, H. S., JUN, K. W., PARK, S. E. "Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- catalysts", **Applied Catalysis A: General**, v. 251, n. 2, p. 275–283, 2003. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00359-4. .
- SAGAR, V. T., PINTAR, A. "Enhanced surface properties of CeO<sub>2</sub> by MnO<sub>x</sub> doping and their role in mechanism of methane dry reforming deduced by means of in-situ DRIFTS", **Applied Catalysis A: General**, v. 599, n. February, 2020. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117603. .
- SANTOLIVUDO, O., BIANCHI, G., DIMOPOULOS EGGENSCHWILER, P., *et al.* "Additive manufacturing of periodic ceramic substrates for automotive catalyst supports", **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 14, n. 6, p. 1164–1173, 2017. DOI: 10.1111/ijac.12745. .
- SEHESTED, J. "Four challenges for nickel steam-reforming catalysts", **Catalysis Today**, v. 111, n. 1–2, p. 103–110, 2006. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.10.002. .
- SERRANO-LOTINA, A., DAZA, L. "Highly stable and active catalyst for hydrogen production from biogas", **Journal of Power Sources**, v. 238, p. 81–86, 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.067.
- SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., *et al.* "REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS", **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. .
- SMITH, J. S., THROWER, P. A., VANNICE, M. A. "Characterization of Ni TiO<sub>2</sub> catalysts by TEM, X-ray diffraction, and chemisorption techniques", **Journal of Catalysis**, v. 68, n. 2, p. 270–285, 1981. DOI: 10.1016/0021-9517(81)90097-X. .
- SPEIGHT, J. G. "Hydrocarbons from Synthesis Gas". In **Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes**, chapter 8, Gulf Professional Publishing, 2011.
- SYUHADA, A., AMEEN, M., SHER, F., *et al.* "Effect of calcium doping using aqueous phase reforming of glycerol over sonochemically synthesized nickel-based supported ZrO<sub>2</sub> catalyst", **Catalysts**, v. 11, n. 8, 2021. DOI: 10.3390/catal11080977. .
- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. "PRINCIPAIS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE DE RESINAS À BASE DE

- DIVINILBENZENO", **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 1–23, 2001. .
- TRIMM, D. L. "Catalysts for the control of coking during steam reforming", **Catalysis Today**, v. 49, n. 1–3, p. 3–10, 1999. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00401-5. .
- TRIMM, D. L. "Coke formation and minimisation during steam reforming reactions", **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 233–238, 1997. DOI: 10.1016/S0920-5861(97)00014-X.
- TRIMM, D. L. "The steam reforming of natural gas: Problems and some solutions", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 36, p. 39-50, 1988. DOI: 10.1016/S0167-2991(09)60498-5.
- UCHIDA, H., HARADA, M. R. **Hydrogen Energy Engineering Applications and Products**. [S.l.], Elsevier Inc., 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-814251-6.00009-5>.
- VALENTINI, M., GROPPI, G., CRISTIANI, C., *et al.* "The deposition of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts", **Catalysis Today**, v. 69, n. 1–4, p. 307–314, 2001. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00383-2. .
- VERGUNST, T., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A. "Monolithic catalysts - Non-uniform active phase distribution by impregnation", **Applied Catalysis A: General**, v. 213, n. 2, p. 179–187, 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00896-6. .
- VERMA, R., SAMDARSHI, S. K., BOJJA, S., *et al.* "A novel thermophotocatalyst of mixed-phase cerium oxide (CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) homocomposite nanostructure: Role of interface and oxygen vacancies", **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 141, p. 414–422, 2015. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.06.027.
- VOS, B., POELS, E., BLIEK, A. "Impact of calcination conditions on the structure of alumina-supported nickel particles", **Journal of Catalysis**, v. 198, n. 1, p. 77–88, 2001. DOI: 10.1006/jcat.2000.3082. .
- VOZNIUK, O., TANCHOUX, N., MILLET, J. M., *et al.* "Spinel Mixed Oxides for Chemical-Loop Reforming: From Solid State to Potential Application", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 178, p. 281–302, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-444-64127-4.00014-8. .
- WU, H., LA PAROLA, V., PANTALEO, G., *et al.* "Ni-based catalysts for low temperature

methane steam reforming: Recent results on Ni-Au and comparison with other bi-metallic systems", **Catalysts**, v. 3, n. 2, p. 563–583, 2013. DOI: 10.3390/catal3020563. .

WU, P., LI, X., JI, S., *et al.* "Steam reforming of methane to hydrogen over Ni-based metal monolith catalysts", **Catalysis Today**, v. 146, n. 1–2, p. 82–86, 2009. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.01.031. .

WU, Z., LI, M., HOWE, J., *et al.* "Probing defect sites on CeO<sub>2</sub> nanocrystals with well-defined surface planes by raman spectroscopy and O<sub>2</sub> adsorption", **Langmuir**, v. 26, n. 21, p. 16595–16606, 2010. DOI: 10.1021/la101723w. .

ZULFHAZLI, KEELEY, A. R., TAKEDA, S., *et al.* "A systematic review of the techno-economic assessment of various hydrogen production methods of power generation", **Frontiers in Sustainability**, v. 3, 2022. DOI: 10.3389/frsus.2022.943145. .

## Apêndice A- Análise Termogravimétrica dos precursores NiAl

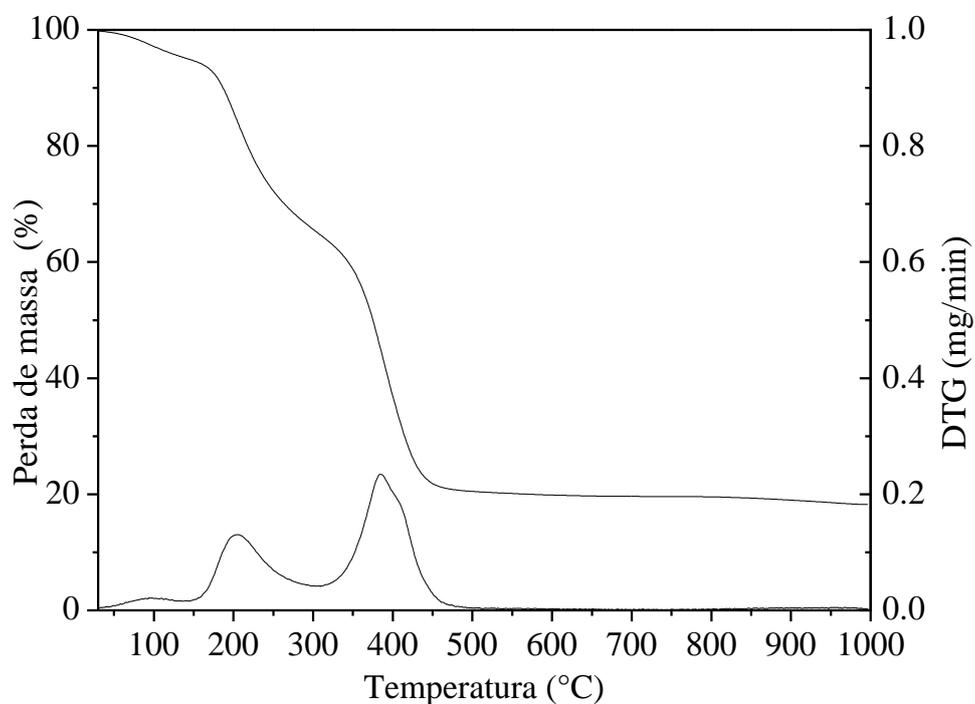


Figura A.1- Curva TD-DTG do precursor Ni-Al do método dos citratos.

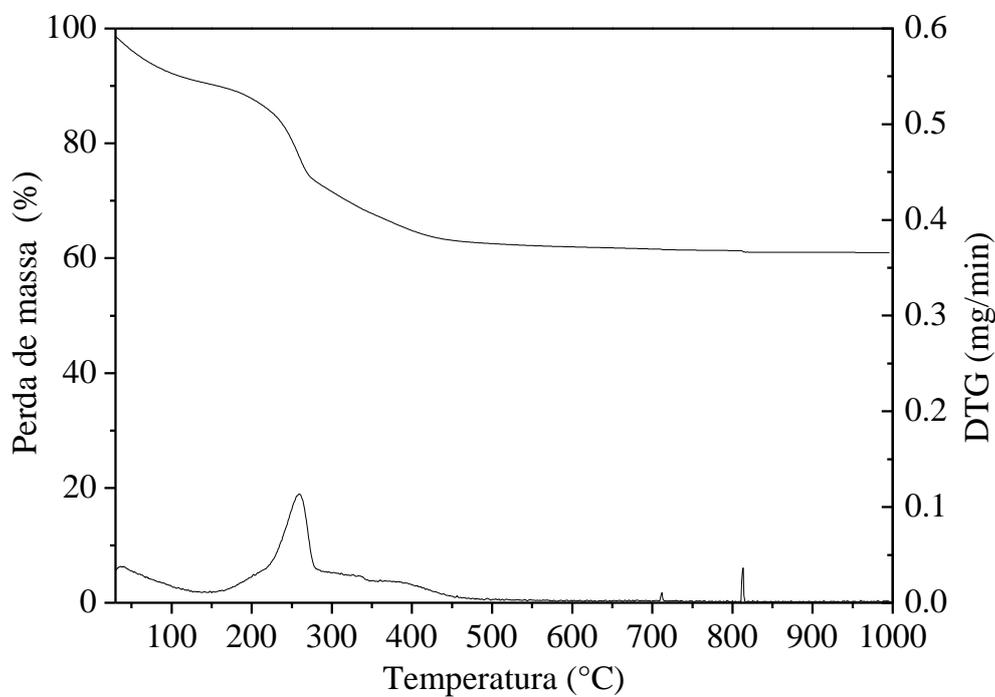


Figura A.2- Curva TG-DTG do precursor Ni-Al do método de coprecipitação.

## Apêndice B- Cálculos de conversão de metano e razão H<sub>2</sub>/CO

A integração da área obtida pelo FID ou pelo TCD para um determinado composto no cromatograma é diretamente proporcional ao seu número de mols. Assim, para um composto i, tem-se que:

$$n_i \sim A_{c,i} = \frac{A_i}{\alpha_i} \quad (\text{B.1})$$

onde  $n_i$  é a vazão molar do composto i,  $A_i$  a área obtida para i,  $\alpha_i$  é o fator de resposta do composto i e  $A_{c,i}$  é a área corrigida para o composto i.

O cálculo da conversão de metano é dado por:

$$\text{CONVERSÃO (\%)} = \frac{n_{CH_4,0} - n_{CH_4,f}}{n_{CH_4,0}} * 100 \quad (\text{B.2})$$

onde  $n_{CH_4,0}$  é a vazão molar inicial de metano (carga da reação) e  $n_{CH_4,f}$  a vazão molar final de metano (saída do reator).

N<sub>2</sub> foi alimentado como padrão interno, onde a razão  $n_{CH_4,0}/n_{N_2,0}$  na carga de alimentação é fixa, e  $n_{N_2,0}=n_{N_2,f}$ , visto que é um gás inerte. Então, mais especificamente, a vazão molar inicial de metano  $n_{CH_4,0}$  é dada pela Equação A.3:

$$n_{CH_4,0} = \frac{A_{c,CH_4,0}}{A_{c,N_2,0}} * A_{c,N_2,f} \quad (\text{B.3})$$

em que  $A_{c,CH_4,0}$  é a área corrigida de metano na carga,  $A_{c,N_2,0}$  é a área corrigida de N<sub>2</sub> na carga e  $A_{c,N_2,f}$  a área corrigida de N<sub>2</sub> na saída. E  $n_{CH_4,0}$  é dado por:

$$n_{CH_4,0} = A_{c,CH_4,f} \quad (\text{B.4})$$

A razão H<sub>2</sub>/CO é calculada pela Equações B.5

$$\frac{n_{H_2}}{n_{CO}} = \frac{A_{c,H_2}}{A_{c,CO}} \quad (\text{B.5})$$

## Apêndice C- Cálculos de velocidade espacial

Para calcular a velocidade espacial (GHSV; *gas hourly space velocity*) para os catalisadores monolíticos foi utilizada a seguinte equação:

$$GHSV: \frac{F_T}{m_{cat}} \quad (C.1)$$

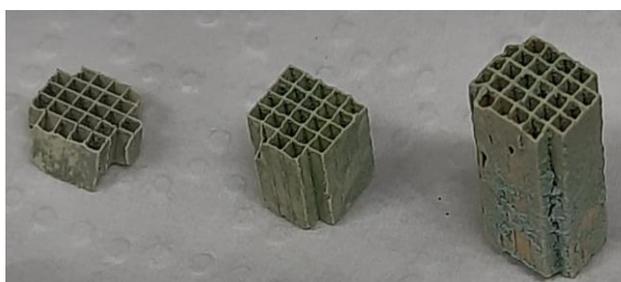
Onde  $F_T$  é a vazão total de reagentes ( $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  e Argônio) e  $m_{cat}$  é a massa de catalisador depositada em cada amostra de monolito.

Para os testes iniciais em GHSV 225 L/(h.g<sub>cat</sub>) (5%  $CH_4$ ; 15%  $H_2O$ ; 10%  $N_2$ ; 70% Argônio), a vazão foi ajustada conforme a massa de catalisador depositada em cada amostra (Tabela C.1).

**Tabela C.1.** Ajuste da velocidade espacial; massa de catalisador e vazão total de reagentes.

<b>Amostra de monolito</b>	<b>Massa de catalisador depositada (mg)</b>	<b>Vazão total de reagentes (mL/min)</b>
NiAl_Mcit	15	60
NiAl_Mimp	80	300
NiAl_Mcop	70	260

Para realizar testes em maior velocidade espacial para o catalisador NiAl\_Mimp, foi mantida a vazão de 300 mL/min, enquanto as peças de monolito foram cortadas em 8 mm e 4 mm de comprimento, contendo em torno de 40 mg e 20 mg de catalisador, respectivamente, conforme mostra a Figura C.1.



**Figura C.1-** Peças de monolito de 4 mm, 8 mm e 15 mm.

## Apêndice D- Composição elementar dos catalisadores monolíticos por MEV-EDS

As Tabelas D.1 e D.2 apresentam a composição elementar obtida por EDS para 5 áreas analisadas de amostras dos catalisadores monolíticas.

**Tabela D.1-** Composição elementar por EDS de 5 áreas distintas dos catalisadores NiAl.

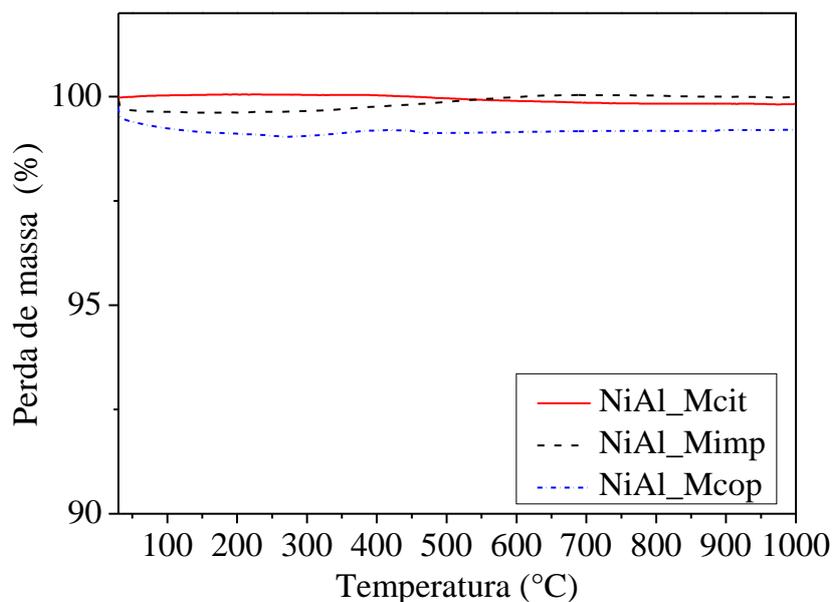
		Composição elementar (% m/m)				
		O	Si	Mg	Al	Ni
<b>NiAl_Mcit</b>	Area 1	50,57	12,75	4,38	23,18	9,12
	Area 2	51,60	11,82	4,19	23,50	8,89
	Area 3	51,06	13,14	4,58	22,68	8,54
	Area 4	47,17	12,15	4,52	23,72	12,45
	Area 5	48,61	14,95	5,41	20,36	10,67
<b>NiAl_Mimp</b>	Area 1	37,44	6,76	2,18	18,94	34,69
	Area 2	39,66	6,68	2,19	14,47	37,00
	Area 3	43,53	6,54	2,05	19,74	28,14
	Area 4	36,19	6,46	2,31	15,65	39,39
	Area 5	43,65	6,42	2,06	22,09	25,78
<b>NiAl_Mcop</b>	Area 1	50,76	18,79	6,39	19,66	4,46
	Area 2	50,96	18,08	6,09	19,90	4,98
	Area 3	51,06	19,30	6,35	19,38	4,90
	Area 4	52,10	21,20	7,29	17,67	1,74
	Area 5	51,14	20,63	6,99	19,21	2,04

**Tabela D.2-** Composição elementar por EDS de 5 áreas distintas dos catalisadores com Ce, CeLa e CeZr.

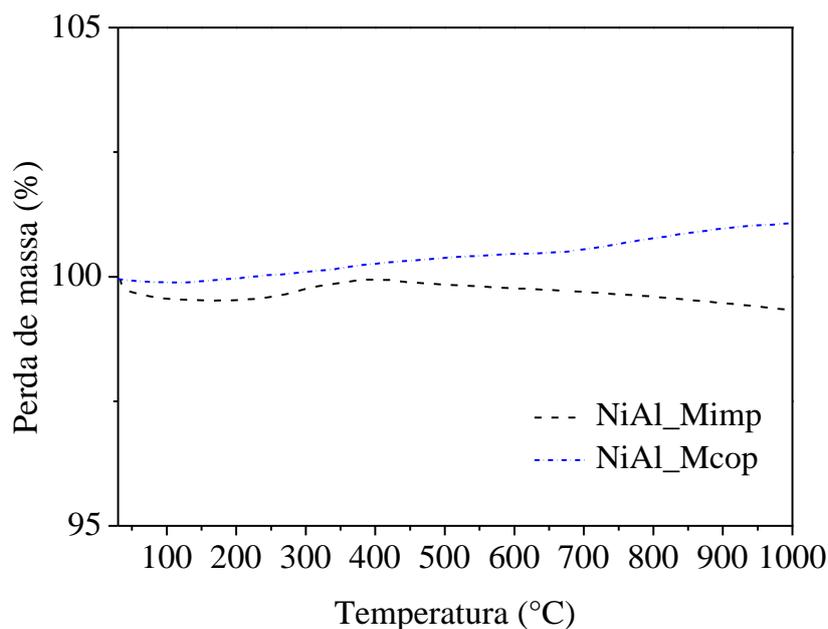
		Composição elementar (%m/m)							
		O	Si	Mg	Al	Ni	Ce	La	Zr
<b>NiAl</b>	Área 1	37,44	6,76	2,18	18,94	34,69	-	-	-
	Área 2	39,66	6,68	2,19	14,47	37,00	-	-	-
	Área 3	43,53	6,54	2,05	19,74	28,14	-	-	-
	Área 4	36,19	6,46	2,31	15,65	39,39	-	-	-
	Área 5	43,65	6,42	2,06	22,09	25,78	-	-	-
<b>NiCeAl</b>	Área 1	42,07	3,37	1,13	25,64	20,28	7,50	-	-
	Área 2	37,42	0,64	0,03	25,87	26,19	9,85	-	-
	Área 3	37,59	0,49	0,0	24,17	28,29	9,46	-	-
	Área 4	38,11	2,96	0,93	23,77	24,64	9,58	-	-
	Área 5	37,61	1,86	0,52	24,54	24,80	10,67	-	-
<b>NiCeLaAl</b>	Área 1	40,46	4,03	1,30	22,62	15,01	13,37	3,22	-
	Área 2	37,24	2,65	0,79	20,10	17,70	17,19	4,33	-
	Área 3	37,20	5,31	1,62	20,70	16,49	15,12	3,56	-
	Área 4	37,99	1,38	0,23	21,85	18,77	15,82	3,95	-
	Área 5	35,74	2,28	0,36	21,58	20,21	15,43	4,40	-
<b>NiCeZrAl</b>	Área 1	39,12	4,27	1,43	17,56	21,16	12,32	-	4,13
	Área 2	35,72	4,48	1,40	18,34	21,80	14,82	-	3,44
	Área 3	39,49	8,13	2,73	17,10	16,94	12,56	-	3,04
	Área 4	33,37	4,95	1,70	17,25	21,87	17,50	-	3,35
	Área 5	36,79	4,51	1,36	19,58	18,60	15,56	-	3,60

## Apêndice E- Análise Termogravimétrica dos catalisadores em pó e monolíticos pós testes

As Figuras abaixo apresentam a análise termogravimétrica das amostras de catalisador monolítico maceradas após 24 h de reação (Figura E.1) e 90 h de reação (Figura E.2).

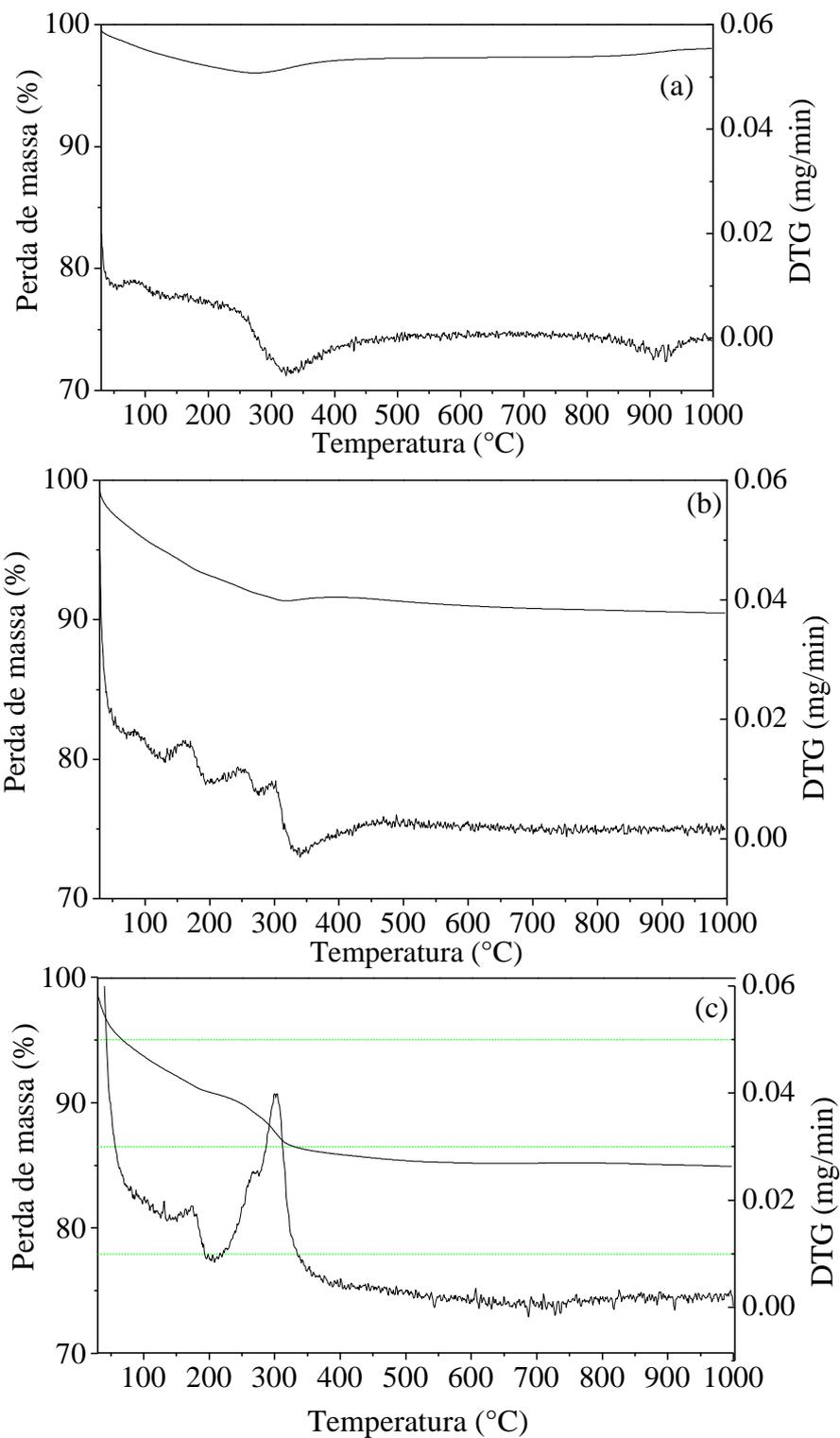


**Figura E.1-** Análise Termogravimétrica dos catalisadores monolíticos após 24 h de reação. Condições: P:1 atm; T: 800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 3; GHSV: 225 L/(h.g<sub>cat</sub>).



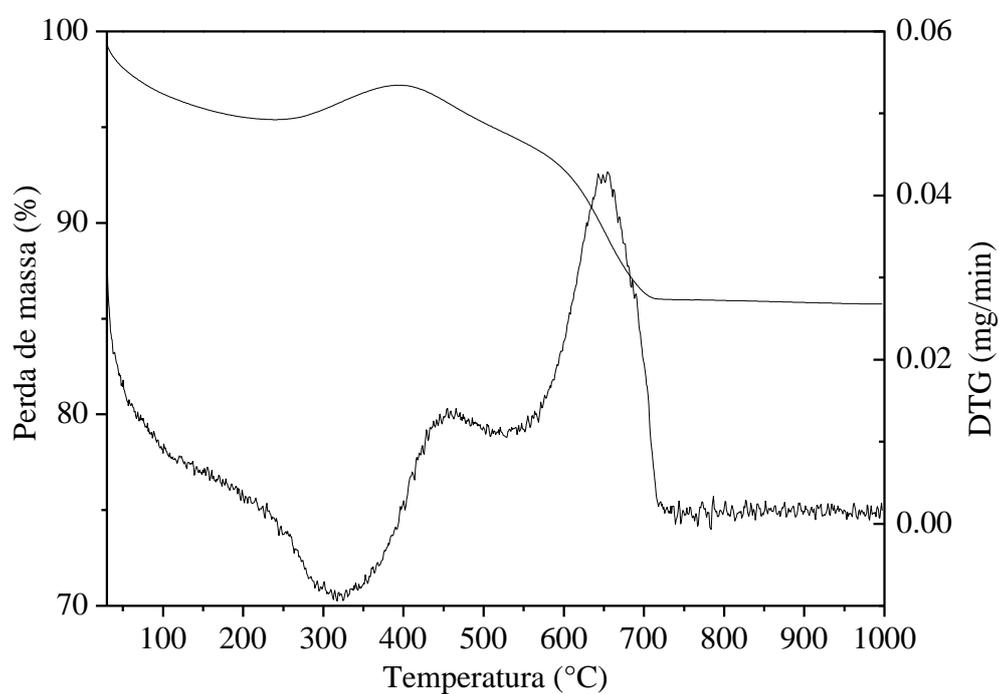
**Figura E.2-** Análise Termogravimétrica dos catalisadores monolíticos usados após 90 h de reação. Condições: P:1 atm; T: 600 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 3; GHSV: 450 L/(h.g<sub>cat</sub>).

A Figura E.3 apresenta as curvas TG-DTG para os catalisadores em pó Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após 24 h de reação.



**Figura E.3-** Curvas TG-DTG dos catalisadores em pó usados: NiAl\_Pcit (a); NiAl\_Pimp (b); NiAl\_Pcop (c). Condição: P:1 atm; T: 800 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>: 3; GHSV: 225 L/(h.g<sub>cat</sub>)

A Figura E.5 apresenta a curva TG-DTG para o catalisador em pó NiAl\_Pimp após 90 h de reação.



**Figura E.4-** Curva TG-DTG de NiAl\_Pimp após 90 h de reação. Condição: P:1 atm; T: 600 °C; H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>:1; GHSV: 900 L/(h.g<sub>cat</sub>)