



CATALISADORES VICTOR TEIXEIRA: DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE
CARBETOS BIMETÁLICOS E TRIMETÁLICO DE NÍQUEL, MOLIBDÊNIO E
TUNGSTÊNIO NA REAÇÃO DE REFORMA SECA DE METANO.

Renato Dias Barbosa

Tese 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 Barboza Passos

Neuman Solange de Resende

Henrique Poltronieri Pacheco

Rio de Janeiro

Março de 2022

CATALISADORES VICTOR TEIXEIRA: DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE
CARBETOS BIMETÁLICOS E TRIMETÁLICO DE NÍQUEL, MOLIBDÊNIO E
TUNGSTÊNIO NA REAÇÃO REFORMA SECA DE METANO.

Renato Dias Barbosa

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 A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Prof. Fabio Barboza Passos, D.Sc.
Dra. Neuman Solange de Resende, D;Sc.
Prof. Henrique Poltronieri Pacheco, D.Sc.

Examinada por: Prof. Henrique Poltronieri Pacheco, D.Sc.
Prof. Fabio Barboza Passos, D.Sc.
Dra. Neuman Solange de Resende. D.Sc.
Profa. Vera Maria Martins Salim. D.Sc.
Profa. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.
Prof. Pedro Augusto Arroyo, D.Sc.
Dr. Antônio Marcos Fonseca Bidart, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2022

Barbosa, Renato Dias

Catalisadores Victor Teixeira: Desenvolvimento e Avaliação de Carbetos Bimetálicos e Trimetálico de Níquel, Molibdênio e Tungstênio na Reação de Reforma Seca de Metano / Renato Dias Barbosa. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2022.

BB238s, 139 p.:il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fabio Barboza Passos

Neuman Solange de Resende.

Henrique Poltronieri Pacheco

Tese (doutorado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Química, 2022.

Referências Bibliográficas: p. 129-135.

1. Ni-Mo₂C. 2. Ni-WC. 3. Ni-Mo_xW_{1-x}C. 4. Reforma de Metano com CO₂. I. Passos, Fabio Barboza, orient. II. De Resende, Neuman Solange, orient. III. Pacheco, Henrique Poltronieri, orient. IV. Título.

*“... emancipate yourselves from mental slavery,
none but ourselves can free our minds ...”*
(Garvey, M. M., 1933; apud Marley, B., 1980)

*Dedico este trabalho à
posteridade; aos sobreviventes da
COVID19, àqueles que, de alguma
maneira, possam ser beneficiados pelo
conhecimento aqui adquirido.*

Agradecimentos

Muito obrigado a todos que contribuíram para a concretização deste trabalho. Tal como na filosofia Ubuntu, acredito que “sou quem sou, porque somos todos nós, pois ninguém é alguém sem outro alguém”. Agradeço aos amigos do NUCAT, alunos e professores da UFRJ, funcionários da equipe técnica, administrativa, manutenção, segurança e limpeza, que direta ou indiretamente, contribuíram em meu processo de aprendizado e desenvolvimento pessoal, tornando menores as dificuldades dessa jornada. Em especial, agradeço ao Antônio Macarrão e a Maria Auxiliadora, que sempre colaboraram nas resoluções dos problemas técnicos e operacionais. Para a Dorinha, minha gratidão vai além do profissional, pois é grande amiga e incentivadora também de meus sucessos pessoais, tal como em meu processo de abandonar o tabagismo (de 1998 a 29/06/2017) e chegada ao SENAI CETIQT.

Meu eterno agradecimento ao Prof. Dr. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, coordenador do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ (ou apenas Victor, como ele preferia ser chamado), amigo querido e “desorientador”, que faleceu precocemente em decorrência de complicações de cirurgia cardíaca († 03/08/2018). Victor foi o grande mentor e contribuiu significativamente desde a idealização do trabalho, proporcionando as condições para sua realização, instigando minha curiosidade científica e acompanhando grande parte do desenvolvimento da pesquisa.



Agradeço à Dra. Neuman Solange de Resende, ao Prof. Fabio Barboza Passos e ao Prof. Henrique Pacheco, que prontamente se dispuseram a me orientar na finalização do trabalho e que muito contribuíram para a publicação do artigo. Ao Dr. Antônio Bidart e sua equipe da Petrobras, responsáveis pelo pedido de patente do catalisador NiMoW aplicado no processo de reforma a vapor (INPI: BR 10 2020 006833 4). Gratidão aos queridos professores, Fabio Toniolo, Vera Salim, José Carlos Pinto, Frederico Tavares, Príamo Melo Junior e Gabriel Ferreira pelo apoio, conselhos e incentivo. Agradeço ao PEQ/COPPE/UFRJ, CNPq, CAPES e PETROBRAS pelo financiamento e suporte proporcionado.

Serei eternamente grato à minha amada família, aos meus pais Norival e Terezinha, à minha avó Maria “Aparecida”, aos meus irmãos Marcelo e Camila; obrigado por fazer parte da minha vida, pela convivência harmoniosa, pelo ambiente amoroso e pelo incentivo a lutar pelos meus sonhos e ideais. Agradeço pelos exemplos incansáveis de garra, pelos esforços inabaláveis para que eu tivesse uma vida confortável, além da melhor educação possível, me proporcionando assim oportunidades para sonhar com um futuro melhor. São vocês, minha família, os grandes responsáveis por minha formação pessoal e profissional. Agradeço à minha amada companheira Nathalia, sempre me incentivando, suportando meu destempero e acalmando meu coração nos momentos mais difíceis. Finalmente quero agradecer à presença inexplicável de energia que rege o universo, que, como por um acaso, nos permite realizar questionamentos complexos e tamanhas façanhas tecnológicas, algumas vezes reconhecido como Deus, Jesus, Jehovah, Buda, Allah, Guaraci, Olorun, Oxalá, Ganesha etc. Muito obrigado pela oportunidade de concluir esse doutorado.

Resumo da tese apresentada ao PEQ/COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CATALISADORES VICTOR TEIXEIRA: DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE CARBETOS BIMETÁLICOS E TRIMETÁLICO DE NÍQUEL, MOLIBDÊNIO E TUNGSTÊNIO NA REAÇÃO DE REFORMA SECA DE METANO.

Renato Dias Barbosa

Março/2022

Orientadores: Fabio B. Passos, Neuman S. de Resende, Henrique P. Pacheco

Carbetos bi e trimetálico (NiMo, NiW e NiMoW) foram sintetizados, caracterizados e avaliados como catalisadores na reforma seca de metano - DRM ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$), empregando cargas reacionais com diferentes razões molares (CH_4/CO_2 iguais a 1,5; 1,0 e 0,67), simulando as composições de reservas de gás natural contaminadas com CO_2 ou do biogás. A aplicação do carbeto trimetálico NiMoW em DRM é inédita na literatura e os carbetos de NiMo e NiW, pouco investigados, foram utilizados para comparação. Os precursores dos catalisadores, sintetizados por coprecipitação, apresentaram baixa cristalinidade por se tratarem de hidróxidos de níquel lamelares turbostráticos, intercalados com oximetalatos de molibdênio e/ou tungstênio. Estes foram ativados por Temperatura Programada de Carburacão resultando em estruturas policristalinas Ni-Mo₂C, Ni-WC e Ni-Me_xC (sendo Me = Mo+W, $x = 1-2$). Embora os carbetos bimetalicos desativem em algumas situações (Ni-Mo₂C por oxidação, se $\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 1$; Ni-WC por deposição de carbono, se $\text{CH}_4/\text{CO}_2 \geq 1$), o carbeto trimetálico NiMoW mostrou-se ativo, estável e versátil, mesmo quando empregadas cargas de diferentes razões molares de CH_4/CO_2 . As atividades e estabilidades desses catalisadores em DRM mostraram-se associadas a ciclos contínuos de oxidação/carburacão, nos quais o carbeto promove a ativação do CO_2 ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^*$) que pode conduzir à sua oxidação ($\text{Me}_2\text{C} + 5\text{O}^* \rightarrow 2\text{MeO}_2 + \text{CO}$; $\text{MeC} + 3\text{O}^* \rightarrow \text{MeO}_2 + \text{CO}$); o níquel (Ni^0) promove a decomposição do CH_4 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}^* + 2\text{H}_2$) e o carbono sólido formado conduz à (re)carburacão dos óxidos ($2\text{MeO}_2 + 5\text{C}^* \rightarrow \text{Me}_2\text{C} + 4\text{CO}$; $\text{MeO}_2 + 3\text{C}^* \rightarrow \text{MeC} + 2\text{CO}$). Assim, o carbono pirolítico depositado sobre níquel, principal causa de desativação de catalisadores convencionais, nesses casos, desempenhou papel fundamental na manutenção da atividade catalítica, sendo responsável pela (re)carburacão carbotérmica do molibdênio e/ou tungstênio parcialmente oxidados pelo CO_2 .

Palavras-chave: Ni-Mo₂C, Ni-WC, Ni-Mo_xW_{1-x}C, Reforma de metano com CO_2

Abstract of the thesis presented to PEQ/COPPE/UFRJ as partial requirements necessary to obtain the title of Doctor of Science (D.Sc.)

VICTOR TEIXEIRA CATALYSTS: DEVELOPMENT AND EVALUATION OF BIMETALLICS AND TRIMETALLIC CARBIDES OF NICKEL, MOLIBDENIUM AND TUNGSTEN IN DRY REFORMING OF METHANE REACTION.

Renato Dias Barbosa

March/2022

Advisors: Fabio B. Passos, Neuman S. de Resende, Henrique P. Pacheco

Bi and trimetallic carbides (NiMo, NiW and NiMoW) were synthesized, characterized and evaluated as catalysts in dry reforming of methane - DRM ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$) employing reactional feed with different molar ratios ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.5; 1.0\text{ and }0.67$), simulating the compositions of natural gas reserves contaminated with CO_2 or biogas. The NiMoW trimetallic carbide application in DRM is unpublished in the literature and the carbides of NiMo and NiW, scantily investigated, were used in comparison. The catalyst precursors, synthesized by co-precipitation, presented low crystallinities due to their layered turbostratic nickel hydroxides, intercalated by oxometalates of molybdenum and/or tungsten. These precursors were activated by Temperature Programmed Carburization resulting in polycrystalline structures Ni-Mo₂C, Ni-WC e Ni-Me_xC (where Me = Mo+W, $x = 1-2$). Although bimetallic carbides deactivate in some situations (Ni-Mo₂C by oxidation, if $\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 1$; Ni-WC by carbon deposition, if $\text{CH}_4/\text{CO}_2 \geq 1$), the trimetallic carbide NiMoW proved to be active, stable and versatile, even when employed reactional feeds of different molar ratios. Activity and stability of these catalysts in DRM were linked to continuous cycles of oxidation/(re)carburization, where the carbide promotes the activation of carbon dioxide ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^*$) which may lead to their oxidation ($\text{Me}_2\text{C} + 5\text{O}^* \rightarrow 2\text{MeO}_2 + \text{CO}$; $\text{MeC} + 3\text{O}^* \rightarrow \text{MeO}_2 + \text{CO}$); nickel (Ni^0) promotes the methane decomposition ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}^* + 2\text{H}_2$) and the solid carbon formed could lead to oxide (re)carburization ($2\text{MeO}_2 + 5\text{C}^* \rightarrow \text{Me}_2\text{C} + 4\text{CO}$; $\text{MeO}_2 + 3\text{C}^* \rightarrow \text{MeC} + 2\text{CO}$). Thus, the pyrolytic carbon deposited over nickel metal sites, the main cause of conventional catalysts deactivation, in these cases, performed a fundamental role in the catalytic activity maintenance, being responsible for the carbothermic (re)carburization of Mo and/or W, partially oxidized by CO_2 .

Keywords: Ni-Mo₂C, Ni-WC, Ni-Mo_xW_{1-x}C, CO₂ methane reforming

Sumário

LISTA DE FIGURAS	6
1 - Introdução.....	17
2 - Revisão bibliográfica.....	20
2.1- Motivação e contexto	20
2.2 - Reforma de metano.....	22
2.3 - Reforma Seca de Metano - DRM	32
2.3.1 - Considerações termodinâmicas da reação de DRM	34
2.3.2 - Catalisadores aplicados ao processo de DRM.....	36
2.3.3 - Carbetos de metais de transição aplicados em DRM.....	38
2.4 - Resenha precedente dos catalisadores NiMo, NiW e NiMoW	44
2.4.1 - Hidróxidos Duplos Lamelares	48
3 - Materiais e métodos.....	51
3.1 - Materiais utilizados.....	51
3.1.1 - Gases	51
3.1.2 - Reagentes	51
3.2 - Metodologia de síntese dos catalisadores.....	52
3.2.1 - Síntese dos precursores dos carbetos de NiMoW, NiMo e NiW	52
3.2.2 -Ativação dos precursores - Síntese dos carbetos	55
3.3 - Caracterização	55
3.3.1 - Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).....	55
3.3.2 - Análises em temperatura programada	56
3.3.2.1 - Decomposição à Temperatura Programada (TPDec)	57
3.3.2.2 - Carburação à Temperatura Programada (TPC).....	57
3.3.2.3 - Oxidação à Temperatura Programada (TPO)	58
3.3.3 - Difractometria de raios X (DRX)	58
3.3.4 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	59
3.3.5 - Fisissorção de Nitrogênio na temperatura do N ₂ líquido.....	60

3.3.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
3.3.7 – Espectroscopia Raman	61
3.4 - Avaliação catalítica.....	61
3.4.1 – Avaliação da influência da temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1, T = 800 \text{ }^\circ\text{C}, P = 1 \text{ atm}$).	63
3.4.2 – Avaliação da influência do tempo de isoterma na temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMoW na reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1, T = 800 \text{ }^\circ\text{C}, P = 1 \text{ atm}$).	65
3.4.3 – Avaliação da influência da composição da carga reacional ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,50; 1,00 \text{ e } 0,60$) sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de reforma seca de metano ($T = 800 \text{ }^\circ\text{C}, P = 1 \text{ atm}$).	66
3.4.4 – Avaliação da influência da composição dos precursores NiMo, NiW ou NiMoW sobre a atividade catalítica de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1, T=800 \text{ }^\circ\text{C}, P=1\text{atm}$)	67
4 - Resultados e discussão	68
4.1 - Síntese dos precursores.....	68
4.2 – Caracterização dos precursores	71
4.2.1 - Composição química elementar.....	71
4.2.2 – Difractometria de raios X (DRX).....	71
4.2.3 – Decomposição à temperatura programada (TPDec)	74
4.2.4 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	76
4.2.5 - Volumetria de nitrogênio (BET-BJH)	79
4.2.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	82
4.2.7 - Carburação à temperatura programada com mistura CH_4/H_2	88
4.3 - Caracterização dos catalisadores.....	90
4.3.1 - Influência da temperatura final de carburação (650, 750, 850 $^\circ\text{C}$) sobre a estrutura cristalina de NiMo, NiW e NiMoW, antes e após reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1, T = 800 \text{ }^\circ\text{C}, P = 1 \text{ atm}$).	90

4.3.2 - Influência do tempo de isoterma na temperatura final carburação (850 °C) sobre as fases cristalinas de NiMoW, antes e após reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ atm}$)	96
4.3.3 - Influência da composição da carga reacional (razões CH_4/CO_2 iguais a 1,5; 1,0 e 0,60) sobre as fases cristalinas e espécies de carbono nas amostras NiMo, NiW e NiMoW (carburadas a 850 °C por 2 h), antes e após reação de reforma seca de metano ($T = 800 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ atm}$)	99
4.3.4 - Influência da composição - NiMo, NiW e NiMoW - sobre as propriedades físico-químicas e texturais dos catalisadores carburados a 850 °C por 2 h – caracterizações complementares.	104
4.4 - Avaliação catalítica – Reação de reforma seca de metano	113
4.4.1 - Influência da temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ atm}$).....	113
4.4.2 - Influência do tempo de isoterma na temperatura final carburação sobre a atividade catalítica de NiMoW na reforma seca de metano ($T = 800 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ atm}$)	117
4.4.3 - Influência da composição da carga reacional sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de reforma seca de metano ($T = 800 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ atm}$).....	119
4.4.4 - Influência da composição - NiMo, NiW e NiMoW- sobre a atividade catalítica na reação de reforma seca de metano ($T = 800 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ atm}$) - catalisadores carburados a 850 °C por 2 h – considerações finais	124
5 – Conclusões	127
6 – Sugestões para trabalhos futuros.....	128
7 – Referências bibliográficas	129
9 – Anexos.....	136
9.1 – Pedido de patente	136
9.2 – Artigo Publicado	138
9.3 – Resultados que deram errado	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Conversão de CH ₄ no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura e da razão CO ₂ /CH ₄ – P = 1 atm e n _(CH₄+CO₂) = 2 mol (adaptado de NIKOO e AMIN, 2011).....	35
Figura 2: Conversão de CO ₂ no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura e da razão CO ₂ /CH ₄ – P = 1 atm e n _(CH₄+CO₂) = 2 mol (adaptada de NIKOO e AMIN, 2011).....	35
Figura 3: Razão de H ₂ /CO no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura e da razão CO ₂ /CH ₄ – P = 1 atm e n _(CH₄+CO₂) = 2 mol (adaptada de NIKOO e AMIN, 2011).....	35
Figura 4: Efeito da pressão em: A) conversão de reagentes e distribuição de produtos no equilíbrio termodinâmico para CH ₄ /CO ₂ = 1, T = 900 °C; B) deposição de carbono em função da temperatura de operação (adaptado de Nikoo e Amin, 2011).	40
Figura 5: Representação da curva Volcano de atividade em HDS pela variação da energia associada ao sistema catalítico (adaptado de STANISLAUS, MARAFI e RANA; 2010).....	46
Figura 6: Estrutura da hidrotalcita de molibdato de níquel e amônio	49
Figura 7: Aparato experimental utilizado para a precipitação dos precursores.	54
Figura 8: Esquema da unidade multipropósito (reprodução de FEITOSA, 2011).....	56
Figura 9: Esquema da unidade de avaliação catalítica (reprodução de OLIVEIRA, 2016).	62
Figura 10: Procedimento de carburação “ <i>in situ</i> ” e reação – avaliação da influência da temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de reforma seca de metano (CH ₄ /CO ₂ =1, T=800 °C e P=1 atm).....	64
Figura 11: Procedimento de carburação ex situ e passivação – avaliação da influência da temperatura final de carburação de NiMo, NiW e NiMoW.....	64
Figura 12: Procedimento de carburação ex situ e passivação - avaliação da influência do tempo de isoterma sobre a atividade catalítica de NiMoW na reação de reforma seca de metano (CH ₄ /CO ₂ = 1, T = 800 °C e P = 1 atm).	65

Figura 13: Procedimento de reativação das amostras carburadas/passivadas <i>ex situ</i> - avaliação da influência do tempo de isoterma sobre a atividade catalítica de NiMoW na reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).....	66
Figura 14: Solução A na síntese NiMoW – tempo inicial (I), 60 min (II) e 120 min (III).....	68
Figura 15: Solução B na síntese NiMoW – apenas níquel (I), níquel + molibdênio (II)	68
Figura 16: Sistema reacional utilizado para a precipitação dos precursores	69
Figura 17: Variação de coloração e turbidez durante a precipitação de NiMoW	69
Figura 18: Suspensão NiMoW ao final da reação (I) e precipitado NiMoW seco (II).....	69
Figura 19: valores de temperatura e pH - síntese de NiMo (I), NiW (II) e NiMoW (III).....	70
Figura 20: DRX - NiMo, NiW e NiMoW, secos a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (N_2).....	72
Figura 21: DRX – compostos termicamente instáveis em NiMow e NiW, secas a $120\text{ }^\circ\text{C}$	72
Figura 22: Perfis de formação de H_2O , NH_3 e N_2 obtidos durante calcinação ($300\text{ }^\circ\text{C}$) dos precursores NiMo, NiW e NiMoW (secos a $120\text{ }^\circ\text{C}$).....	75
Figura 23: FTIR – NiMoW, NiMo e NiW (KBr), secos a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$	76
Figura 24: FTIR – NiMo, NiW e NiMoW – ampliação da região 1750 a 1250 cm^{-1}	78
Figura 25: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras.....	80
Figura 26: Distribuição de volume de poros por diâmetro das amostras	80
Figura 27: Micrografias de MEV - NiMo (seco $120\text{ }^\circ\text{C}$) - magnificação de 2000 X.....	83
Figura 28: Micrografias de MEV - NiMo (seco $120\text{ }^\circ\text{C}$) - magnificação de 5000 X.....	83

Figura 29: Micrografias de MEV - NiMo (seco 120 °C) - magnificação de 10000 x.....	83
Figura 30: Micrografias de MEV - NiMo (calcinado 300 °C) – magnificações de 2000, 5000 e 10000 x, respectivamente.	84
Figura 31: Micrografias de MEV - NiW (seco 120 °C) - magnificação de 2000 x.....	84
Figura 32: Micrografias de MEV - NiW (seco 120 °C) - magnificação de 10000 x.....	85
Figura 33: Micrografias de MEV - NiW (seco 120 °C) - magnificação de 20000 x.....	85
Figura 34: Micrografias de MEV - NiW (calcinado 300 °C) – magnificações de 2000, 5000 e 10000 x, respectivamente.....	86
Figura 35: Micrografia de MEV - NiMoW (seco 120 °C) - magnificação de 2000 x.....	86
Figura 36: Micrografia de MEV - NiMoW (seco 120 °C) - magnificação de 10000 x.....	86
Figura 37: Micrografia de MEV - NiMoW (seco 120 °C) - magnificação de 20000 x.....	87
Figura 38: Micrografias de MEV - NiMoW (calcinado a 300 °C) – magnificações de 2000, 10000 e 20000 x, respectivamente	87
Figura 39: Perfis de Carburacão a Temperatura Programada com CH ₄ /H ₂ .	89
Figura 40: DRX - Influência da temperatura de carburacão sobre as fases cristalinas - precursor NiMo carburado nas temperaturas 650, 750 e 850 °C, com isoterma de 2 h.	91
Figura 41: DRX - Influência da temperatura de carburacão sobre as fases cristalinas - precursor NiW carburado nas temperaturas 650, 750 e 850 °C com isoterma de 2 h.	91
Figura 42: DRX - Influência da temperatura de carburacão sobre as fases cristalinas - precursor NiMoW carburado nas temperaturas 650, 750 e 850 °C.....	92
Figura 43: DRX - NiMo carburado nas temperaturas: (A e B) 650 °C; (C e D) 750 °C; (E e F) 850 °C, respectivamente, antes e após 20 h de DRM (CH ₄ /CO ₂ =1, T = 800 °C e P = 1 atm).	94

Figura 44: DRX - NiW carburado nas temperaturas: (A e B) 650 °C; (C e D) 750 °C; (E e F) 850 °C, respectivamente, antes e após 20 h de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).....	95
Figura 45: DRX amostra NiMoW carburada nas temperaturas de (A e B) 650 °C, (C e D) 750 °C, (E e F) 850 °C, respectivamente, antes e após 20 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).	95
Figura 46: DRX - Influência do tempo de isoterma na temperatura final de carburação nas fases cristalinas - NiMoW carburado a 850 °C com isotermas: zero (A), 2 (B) ou 4 (C) h.....	97
Figura 47: DRX – amostra NiMoW carburada a 850 °C, empregando isotermas de 0, 2 e 4 h, antes e após 16 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm)	98
Figura 48: DRX – Influência da composição da carga reacional – antes e após 20 h de reação de DRM empregando diferentes razões CH_4/CO_2 ($T = 800$ °C e $P = 1$ atm) Amostra NiMo carburada a 850 °C por 2 h.....	99
Figura 49: DRX – Influência da composição da carga reacional – antes e após 20 h de reação de DRM empregando diferentes razões CH_4/CO_2 ($T = 800$ °C e $P = 1$ atm) Amostra NiW carburada a 850 °C por 2 h.	100
Figura 50: DRX – Influência da composição da carga reacional – antes e após 20 h de reação de DRM empregando diferentes razões CH_4/CO_2 ($T = 800$ °C e $P = 1$ atm) Amostra NiMoW carburada a 850 °C por 2 h.....	100
Figura 51: Espectroscopia Raman - NiMo carburada a 850 °C por 2 h – antes a após 20h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).	102
Figura 52: Espectroscopia Raman - NiW carburada a 850 °C por 2 h – antes a após 20h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).	102
Figura 53: Espectroscopia Raman - NiMoW carburada a 850 °C por 2 h – antes a após 20h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).....	103
Figura 54: DRX – amostras NiMo (A e B), NiW (C e D) e NiMoW (E e F), carburadas a 850 °C empregando isotermas de 2 h, respectivamente, antes e após 20 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).....	104
Figura 55: Micrografias de MEV – amostra NiMo carburada a 850 °C – ampliações de 20.000, 50.000 e 100.000 x	105

Figura 56: Micrografias de MEV – amostra NiW carburada a 850 °C – magnificações de 20.000, 50.000 e 100.000 x	105
Figura 57: Micrografias de MEV – amostra NiMoW carburada a 850 °C – magnificações de 20.000, 50.000 e 100.000 x	106
Figura 58: Isotermas BET e distribuição de poros – influência da composição do precursor - NiMo, NiW e NiMoW carburadas a 850 °C por 2 h	106
Figura 59: TPC com CH ₄ /He, precursores NiMo, NiW e NiMoW (calcinado a 300 °C).....	108
Figura 60: DRX das amostras NiMo, NiW e NiMoW após TPC com CH ₄ /He.	109
Figura 61: TPO com CO ₂ , amostras NiMo, NiW e NiMoW, carburadas a 850 °C por 2 h.....	109
Figura 62: TPO em TGA/DSC - NiMo carburada a 850 °C por 2 h – respectivamente, antes a após 20 h de reação DRM (CH ₄ /CO ₂ = 1, T = 800 °C e P = 1 atm).....	110
Figura 63: TPO em TGA/DSC - NiW carburada a 850 °C por 2 h – respectivamente, antes a após 20 h de reação DRM (CH ₄ /CO ₂ = 1, T = 800 °C e P = 1 atm).....	110
Figura 64: TPO em TGA/DSC - NiMoW carburada a 850 °C por 2 h – respectivamente, antes a após 20 h de reação DRM (CH ₄ /CO ₂ = 1, T = 800 °C e P = 1 atm).....	110
Figura 65: Influência da temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMo na reação de reforma seca de metano (CH ₄ /CO ₂ = 1, T = 800 °C, P = 1 atm) – amostras carburadas nas temperaturas de 650, 750 e 850 °C com isoterma de 2 h.	113
Figura 66: Influência da temperatura de carburação na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reforma seca de metano utilizando razão CH ₄ /CO ₂ = 1, T = 800 °C, P = 1 atm – amostra NiW carburada nas temperaturas de 650, 750 e 850 °C.	114
Figura 67: Influência da temperatura de carburação na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reforma seca de metano utilizando razão CH ₄ /CO ₂ = 1, T = 800 °C, P = 1 atm – amostra NiMoW carburada nas temperaturas de 650, 750 e 850 °C.....	114

Figura 68: Influência do tempo de isoterma (0, 2 e 4 h) na temperatura final de carburação (850 °C) sobre a conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reforma seca de metano com razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$ – amostra NiMoW.....	118
Figura 69: Influência da composição da carga reacional na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reação de DRM ($T = 800\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$) empregando diferentes razões CH_4/CO_2 – amostra NiMo carburada a 850 °C, empregando isoterma de 2 h.....	120
Figura 70: Influência da composição da carga reacional na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reação de DRM ($T = 800\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$) empregando diferentes razões CH_4/CO_2 – amostra NiW carburada a 850 °C, empregando isoterma 2 h.....	120
Figura 71: Influência da composição da carga reacional na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reação de DRM ($T = 800\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$) utilizando diferentes razões de CH_4/CO_2 - amostra NiMoW carburada a 850 °C, empregando isoterma de 2 h.....	121
Figura 72: Influência da composição do precursor NiMo, NiW e NiMoW, na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$) – amostras carburadas a 850 °C, empregando isotermas de 2 h.....	125
Figura 73: Avaliação catalítica na reforma a vapor de metano ($T = 850\text{ °C}$, $P = 20\text{ bar}$ e $\text{GHSV} = 36000\text{ h}^{-1}$) – Condição padrão (inicial e final) com excesso de vapor ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$); no período de desativação foi utilizado razão estequiométrica ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$).....	137
Figura 74: Prévia do artigo publicado (adaptado de BARBOSA <i>et al.</i> , 2021)	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição das misturas utilizadas na avaliação da influência da composição da carga reacional ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,50; 1,00$ e $0,60$) sobre a atividade catalítica na reação de reforma seca de metano ($T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$) – amostras NiMo, NiW e NiMoW carburadas na temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.	67
Tabela 2: Composição química obtida por FRX - amostras NiMo, NiW e NiMoW.	71
Tabela 3: Principais vibrações de FTIR - NiMo, NiW e NiMoW, reportadas na literatura.	77
Tabela 4: Fisissorção de N_2 – NiMo, NiW e NiMoW (secas a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$).	80
Tabela 5: Influência do tempo de isoterma (0, 2 e 4 h) na temperatura final de carburação ($850\text{ }^\circ\text{C}$) da amostra NiMoW sobre o tamanho de cristalito, antes e após 16 h de reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).	98
Tabela 6: Fisissorção de N_2 – NiMo, NiW e NiMoW (carburadas a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h).....	107
Tabela 7: Influência da temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$) – amostras carburadas nas temperaturas de 650, 750 e $850\text{ }^\circ\text{C}$ com isoterma de 2 h (resultados médios \pm desvio padrão - período entre 1,5 h até o final da reação $\approx 20\text{h}$).....	115
Tabela 8: Influência do tempo de isoterma na temperatura final de carburação na atividade catalítica de NiMoW na reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$) – amostra NiMoW carburada a $850\text{ }^\circ\text{C}$ com isotermas de zero, 2 ou 4 h (resultados médios \pm desvio padrão - período entre 1,5 h até o final da reação $\approx 16\text{h}$).	117
Tabela 9: Influência da composição da carga reacional ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,6; 1,0$ e $1,5$) sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de DRM ($T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$) – amostras carburadas a $850\text{ }^\circ\text{C}$ com isoterma de 2 h (resultados médios \pm desvio padrão - período entre 1,5 h até o final da reação $\approx 20\text{h}$).....	119
Tabela 10: Influência da composição do precursor NiMo, NiW e NiMoW sobre a atividade catalítica na reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$) – amostras carburadas a $850\text{ }^\circ\text{C}$, com isotermas de 2 h (resultados médios \pm desvio padrão - período entre 1,5 h até o final da reação $\approx 20\text{h}$).	125

1 - Introdução

O gás natural (GN), constituído majoritariamente por metano (70 a 98 % CH₄) e outros hidrocarbonetos (C₂-C₄), destaca-se entre as fontes fósseis de energia devido ao baixo impacto ambiental relativo e abundância (BRITISH PETROLEUM, 2018; CLARIDGE et al., 1998; IYER et al., 2003; LAVOIE, 2014). Entretanto, quando o GN está associado ao petróleo, especialmente em localizações remotas, os custos de purificação, compressão, armazenamento e transporte podem inviabilizar sua exploração. Por esses motivos, por vezes o GN é reinjetado nos poços, estimulando a recuperação de óleo (UFRJ - IBP, 2017) ou ainda queimado sem aproveitamento. Estima-se que, em 2019, tenham sido queimados 150 bilhões de m³ de GN (GGFR, 2020). Esse volume representa, por exemplo, mais de 4 vezes o consumo brasileiro no mesmo ano, que foi de 35,8 bilhões de m³ (BRITISH PETROLEUM, 2020).

Por vezes, é desejável que o GN seja transformado em produtos líquidos de mais fácil transporte e o armazenamento diretamente na fonte produtora, por meio de Tecnologias Gás-Líquido GTL (*Gas to Liquid*) (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995). A reforma do GN, representado aqui por metano, pode ser considerada a etapa inicial da tecnologia GTL e, nesse contexto, podem ser destacadas: a Reforma a Vapor de Metano (SRM – *Steam Reforming of Methane*; CH₄ + H₂O → CO + 3H₂); a Reforma Seca de Metano (DRM – *Dry Reforming of Methane*; CH₄ + CO₂ → 2CO + 2H₂) e a Oxidação Parcial de Metano (POM – *Partial Oxidation of Methane*; CH₄ + 1/2O₂ → CO + 2H₂). O gás de síntese (H₂ + CO) – produzido pelas reformas de metano, ou por gaseificação e pirólise de materiais carbonáceos (carvão e biomassa) – é o intermediário mais importante para produção de hidrogênio molecular (H₂), amônia, ureia, e combustíveis sintéticos, tais como hidrocarbonetos líquidos por reações de síntese de Fischer-Tropsch, metanol, dimetil éter (alternativa promissora para substituir o diesel) e outros produtos de interesse petroquímico (ARORA; PRASAD, 2016; CHENG; HUANG, 2010; CLARIDGE et al., 1998; DE OLIVEIRA, 2016; IYER et al., 2003, 2004; NIKOO; AMIN, 2011; SHAO et al., 2005, 2009; TEIXEIRA DA SILVA, 2016; YAO et al., 2016).

Os catalisadores tradicionalmente empregados pela indústria nos processos de reforma de GN são, em geral, compostos por níquel (Ni⁰) suportado em diferentes substratos (Al₂O₃, SiO₂, SiC, ZrO₂, MgO etc); a literatura ensina que os catalisadores compostos por metais nobres suportados (Ru, Rh, Ir, Pd, Pt; 5 % em Al₂O₃)

apresentam também elevada atividade catalítica. No entanto, o principal obstáculo industrial a ser superado nesses processos continua a ser o desenvolvimento de catalisadores adequados, de baixo custo, com alta atividade catalítica, boa condutividade térmica, alta resistência mecânica e estabilidade por longos períodos de campanha, sendo capazes de resistir às desativações decorrentes da sinterização nas elevadas temperaturas de operação (700 a 900 °C) e, principalmente, à deposição de carbono (coqueamento).

Os carbetos de molibdênio (β -Mo₂C) e tungstênio (α -WC) despontam como catalisadores alternativos para a reforma de metano, sendo economicamente viáveis e apresentando atividades catalíticas comparáveis à de metais nobres (Ru > Rh > β -Mo₂C > Ir > α -WC) quando utilizados a pressões elevadas (p = 8 bar); no entanto, quando utilizados a pressão atmosférica os carbetos desativam rapidamente em decorrência de oxidação (CLARIDGE et al., 1998; YORK et al., 1996, 1997a). Assim, a adição de Ni ou Co aos carbetos (β -Mo₂C, α -WC) têm sido apontada como alternativa por aumentar sua resistência à oxidação (CHENG; HUANG, 2010; DE OLIVEIRA, 2016; IYER et al., 2003; SHAO et al., 2005, 2009; YAO et al., 2016). Por outro lado, quando o catalisador Ni-Mo₂C foi aplicado em DRM, utilizando mistura reacional com razão não estequiométrica (CH₄/CO₂ ≠ 1), ocorreu desativação (DE OLIVEIRA, 2016).

Não foram registrados estudos prévios avaliando a sensibilidade do catalisador Ni-WC à variação da composição da carga reacional, tal como o exposto para o catalisador Ni-Mo₂C. Nesse sentido, poderia a combinação dos carbetos de molibdênio e tungstênio, promovidos por níquel (NiMoW), ampliar a atividade catalítica e resistência à desativação destes em relação aos pares bimetálicos (NiMo e NiW)? A aplicação do catalisador NiMoW carburado na reforma de metano segue inédita na literatura.

Dado o exposto, o objetivo desta tese foi o desenvolvimento de catalisadores adequados à DRM, utilizando a combinação de níquel, molibdênio, tungstênio e carbono. Foram avaliadas, além das atividades catalíticas e estabilidades, sua versatilidade e robustez para operarem em condições adversas, como razão de reagentes não equimolar (CH₄/CO₂≠1), desafio potencial para os demais catalisadores reportados na literatura. Os objetivos específicos desse trabalho, necessários para a obtenção do objetivo principal, foram:

1) Síntese dos precursores mássicos NiMo, NiW e NiMoW por coprecipitação. Foram avaliados parâmetros de síntese (em relação ao que foi previamente

reportado na literatura), tais como o efeito da lavagem do precipitado sobre a possível lixiviação dos metais e o tempo de envelhecimento sobre a cristalinidade final do precursor;

2) Ativação dos catalisadores, por Temperatura Programada de Carburacão, empregando diferentes parâmetros de síntese, tais como temperaturas finais de carburacão e tempos de isoterma na temperatura final de carburacão. Buscou-se ampliar a compreensão sobre como tais fatores influenciam nas propriedades texturais e fases ativas dos carbetos, visando a maximizar as áreas específicas e as atividades catalíticas desses compostos multimetálicos;

3) Avaliação da atividade catalítica dos compostos NiMoW, NiMo e NiW, ativados sob a forma de carbeto, na reação de DRM, operada a pressão atmosférica, avaliando os efeitos da variação da composição da carga de reagentes sobre a estrutura do catalisador e sua atividade catalítica, seletividade e estabilidade;

4) Caracterização das diferentes propriedades físicas e químicas, dos precursores e catalisadores carburados, antes e após os testes catalíticos, por meio de técnicas avançadas de espectroscopia e de microscopia, entre outros.

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram-se promissores, os catalisadores compostos por carbetos mistos de NiMo, NiW e NiMoW apresentando atividade catalítica e versatilidade quando aplicados em DRM. Constatou-se a capacidade desses catalisadores de operar de maneira estável, mantendo atividades significativas durante o período analisado (até 20 h), com diferentes composições de mistura reacional CH_4/CO_2 .

2 - Revisão bibliográfica

2.1- Motivação e contexto

Embora as reais causas permaneçam controversas, as mudanças climáticas globais despertam a atenção da comunidade científica internacional, especialmente nos últimos 50 anos. Pesquisadores alertam que os ciclos naturais de aquecimento e resfriamento do planeta podem estar sendo alterados, sugerindo, com 95 % de certeza, ser a atividade humana o fator determinante para essas mudanças (IPCC; PACHAURI; MEYER, 2014; MARENGO; SOARES, 2003). De fato, a década passada (2010-2019) foi a mais quente já registrada na história moderna, tendo a nova década iniciado entre os anos recordistas (NASA - GISS, 2021).

O crescimento populacional da espécie humana, associado aos estilos de vida e produção modernos (séculos XX e XXI), impulsionam a crescente demanda energética mundial, que por sua vez são acompanhados pelo aumento alarmante das concentrações dos gases do efeito-estufa na atmosfera (CH_4 , CO_2 , CO , NO_x e SO_x) (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). A concentração de CO_2 , por exemplo, continua aumentando significativamente desde a revolução industrial (séculos XVIII e XIX), saltando de 240 ppm, no período de pré-industrialização, para 415 ppm em janeiro de 2021 (IPCC, 2013; MA et al., 2017; NASA - NOAA, 2021). Somados, CO_2 e CH_4 , representam 75 % do total de efeito potencial de aquecimento dos gases estufa. Vale ressaltar que, embora o CH_4 tenha efeito potencial de aquecimento estimado em 84 vezes o do CO_2 , suas emissões representam apenas 15 % do total do efeito de aquecimento, enquanto o CO_2 representa 60 % (ARORA; PRASAD, 2016). Isso porque o CH_4 é emitido em menor quantidade e tem menor tempo de meia-vida. Assim, o uso racional dos gases estufa como reagentes, para obtenção de produtos com alto valor agregado, tem atraído crescente atenção da comunidade científica e industrial (ZHANG et al., 2018).

A matriz energética primária mundial é composta principalmente por fontes fósseis, petróleo (33,1 %), carvão mineral (27,0 %) e gás natural (24,2 %) contribuindo com mais de 84 % da demanda. O restante é representado por hidroelétrica (6,4 %), nuclear (4,3 %) e renováveis (5,0 %). O Brasil, por sua vez, apresenta uma matriz energética diferenciada, composta por petróleo (38,1 %), hidroelétrica (28,7 %), gás natural (10,4 %), renováveis (16,3 %), carvão mineral (5,3 %) e nuclear (1,1 %) (BRITISH PETROLEUM, 2020). Ressalta-se que, enquanto

as matrizes energéticas continuarem sendo predominantemente de origem fóssil, a tendência é que a concentração dos gases do efeito-estufa na atmosfera continue aumentando, o que por sua vez pode intensificar cada vez mais o efeito de aquecimento, podendo conduzir a temperaturas globais cada vez mais elevadas.

Um projeto colaborativo envolvendo Rússia, Estados Unidos e França estimou a composição atmosférica dos últimos 400 mil anos por meio da análise de bolhas de ar aprisionadas ao longo de 3623 metros de camada de gelo glacial Antártico (Vostok), formadas no decorrer de quatro eras glaciais. Concluiu-se que as variações de temperatura durante os 4 ciclos de glaciação e aquecimento estão fortemente correlacionadas com os aumentos das concentrações de CO₂ e CH₄ (PETIT et. al., 1999). Esses estudos alertam que os atuais níveis de CO₂ e CH₄ na atmosfera são os mais altos já registrados, embora não sejam apontadas evidências irrefutáveis de que as emissões antropogênicas de tais gases sejam as únicas, ou mesmo as principais, responsáveis pela tendência de aumento de temperatura.

Sejam as mudanças climáticas oriundas de causas antropogênicas ou naturais, a humanidade deve preparar-se para enfrentar tal ameaça, pois tendências mostram eventos climáticos extremos, tais como secas, tempestades, inundações, ondas de calor e de frio, com intensidades e frequências aumentadas (SALATI; DOS SANTOS; NOBRE, 2002). Tais alterações no ecossistema poderão resultar em mudanças na biodiversidade do planeta, impactando nas atividades socioeconômicas, ocasionando mudanças na produção agrícola e, conseqüentemente, forte impacto sobre a humanidade (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015).

Tratados internacionais visam a reduzir drasticamente as emissões de gases do efeito-estufa por meio de políticas públicas e grandes volumes de investimentos em melhorias de processos, aumento do uso de energias renováveis e estratégias de desenvolvimento sustentável. Por exemplo, o acordo de Paris (COP21 de 2015), conduzido por intermédio da Organização das Nações Unidas e firmado por 195 países, objetiva a redução do aquecimento global de modo a manter o aumento da temperatura, em relação ao período pré-industrialização, abaixo de 1,5 - 2 °C, nos próximos 25 anos (até 2040) (ONU-BRASIL, 2015).

Diante desse cenário de alerta, frente à ameaça das mudanças climáticas, intensificaram-se as buscas por fontes alternativas de energia, podendo se destacar: combustíveis livres de carbono, tal como o H₂; combustíveis com ultrabaixos teores de contaminantes, principalmente S e N - o que implica um aumento substancial na

demanda mundial por H_2 (empregado nos processos de hidrotratamentos nas refinarias); ainda nesse sentido, observam-se também interesse por hidrocarbonetos sintéticos obtidos por meio de Tecnologias Gás-Líquido GTL (*Gas to Liquid*) a partir de gás de síntese ($H_2 + CO$). Nesse contexto, buscando-se racionalmente ampliar a utilização das reservas mundiais de gás natural, sua conversão eficiente em outros produtos químicos de maior valor agregado é assunto de grande interesse industrial (CLARIDGE et al., 1998; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). Além disso, pensando na questão ambiental, existe um crescente interesse por processos que utilizem os gases do efeito estufa para a obtenção de produtos químicos de maior interesse. Dado o exposto, quer seja no contexto da crescente demanda industrial por hidrogênio molecular, na busca por fontes de energia limpa ou menos poluentes, quer seja na conversão de gás natural e outros hidrocarbonetos em produtos de maior valor agregado, destaca-se a relevância dos processos de reforma.

2.2 - Reforma de metano

A maior parte da produção industrial de hidrogênio molecular (H_2) passa pela etapa inicial de reforma catalítica do gás natural (e outras fontes de hidrocarbonetos, como a nafta de petróleo), a qual resulta na produção de gás de síntese ($H_2 + CO$). A composição do GN pode variar de região para região, de modo geral, é constituído majoritariamente de metano (CH_4 - 70 a 98 %; o mais estável hidrocarboneto do GN), juntamente a etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}); sendo marcante também a presença de CO_2 e H_2S em algumas localidades (ARMOR, 1999). Por exemplo, as reservas brasileiras localizadas em águas ultra profundas da recém-descoberta camada pré-sal podem apresentar altas concentrações de CO_2 , variando entre 10 a 45 %, podendo em alguns casos (campo de Jupiter) alcançar 79 % (ADOLFF et al., 2015; ROCHEDO et al., 2016; TEIXEIRA DA SILVA, 2016; UFRJ - IBP, 2017). Reservas de gás natural contendo altas concentrações de CO_2 são encontradas também em outras localidades do mundo, tal como, por exemplo, no campo D-Alpha, Indonésia, onde podem chegar a 71 % de CO_2 (HANIF; SUHARTANTO; GREEN, 2002).

Apesar de existir uma crescente demanda por GN, que apresenta potencial para diferentes aplicações, seja na combustão direta para produções de calor,

geração de energias elétrica e mecânica, seja em diferentes processos de reforma (LAVOIE, 2014), a localização remota de parte dos reservatórios em relação aos centros de consumo, somada aos altos custos de purificação, compressão, armazenamento e transporte, podem tornar sua exploração pouco atrativa economicamente (CLARIDGE et al., 1998). No entanto, devido à abundância de reservas de GN conhecidas, sua conversão eficiente e economicamente viável em produtos químicos com maior valor agregado ou em produtos líquidos de mais fácil transporte e armazenamento, diretamente na fonte produtora, é um assunto de grande interesse industrial, tendo sido estudado extensivamente nos últimos anos (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015).

Além do GN, o biogás, produzido pela decomposição anaeróbica de matéria orgânica na presença de bactérias metanogênicas, é composto majoritariamente por CH_4 (40-70 %) e CO_2 (30-60 %), sendo observada também a presença de traços de H_2 , NH_3 e H_2S (NIKOO; AMIN, 2011; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015), pode ser considerado uma fonte de metano renovável em potencial. Os resíduos sólidos urbanos, subaproveitados na maioria dos países em desenvolvimento, contém grande quantidade de matéria orgânica e são frequentemente dispostos em aterros. Esses aterros, principalmente os não sanitários, contribuem fortemente com emissões antropogênicas de metano e dióxido de carbono na forma de biogás. Estudos preveem que a população das cidades possa chegar a 4,3 bilhões de pessoas em 2025, produzindo aproximadamente 2,2 bilhões de toneladas de resíduos sólidos por ano (cerca de 1,42 kg por pessoa por dia) (HOORNWEG e BHADA-TATA, 2012; apud USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). O aproveitamento racional desses resíduos pode contribuir fortemente para produção renovável de biogás, fazendo-se necessários investimentos para captação, armazenamento e processamento desse gás.

A literatura ensina que quase todas as rotas de conversão de metano em outros produtos de maior valor agregado passam pela etapa de conversão inicial a gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Dentre outras aplicações, o gás de síntese pode ser purificado para obtenção de H_2 ou convertido em produtos de alto valor agregado, tais como amônia, ureia, metanol e dimetil éter (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015), além de combustíveis líquidos parafínicos (sintéticos), pela síntese de Fischer-Tropsch, utilizando, na maioria dos casos, catalisadores a base de Co, Fe e Ru (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).

Observam-se também estudos de rotas de conversão direta do metano em metanol, formaldeído e propanal, efetuadas por meio de reações oxidativas.

Entretanto, essas reações têm como inconvenientes apresentar baixos rendimentos e seletividades, além de serem processos muito caros. Uma das rotas de conversão direta mais promissora é o acoplamento oxidativo de metano a etano e eteno. Porém, essa rota apresenta limitação de rendimento em torno de 30 % (CLARIDGE et al., 1998), o que pode inviabilizar sua aplicação industrial. A reforma com recirculação química CLR (*chemical-looping reforming*) é uma tecnologia em desenvolvimento para oxidação parcial de metano que se utiliza de uma fonte de oxigênio sólido, reduzindo assim o custo de produção de um agente oxidante (O₂). Nesse processo, um fluxo de transportador de oxigênio (óxido metálico na forma de pó) circula continuamente entre dois reatores de leito fluidizado interconectados, reator de combustível ($\text{Me}_x\text{O}_y + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{Me}_x\text{O}_{y-1}$) e reator de ar ($\text{Me}_x\text{O}_{y-1} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Me}_x\text{O}_y$), sofrendo sucessivos ciclos de redução e oxidação. Os transportadores de oxigênio compostos por óxido de níquel suportado são os mais promissores, pois apresentam alta atividade, alcançando conversões próximas a 100 %; no entanto, tende à deposição de coque, fazendo-se necessária a utilização de CO₂ e H₂O para suprimir tal efeito (BARBOSA et al., 2016).

No contexto da produção industrial de gás de síntese, destaca-se o processo de Reforma a Vapor de Gás Natural, representado aqui por metano – sendo chamado Reforma a Vapor de Metano - **SRM** (*Steam Reforming of Methane* – **Reação 1**; que, desde seu desenvolvimento em 1926, permanece sendo a principal tecnologia comercial para produção de H₂ (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995; CLARIDGE et al., 1998; NIKOO; AMIN, 2011; SHAO et al., 2005). Além do **SRM** são também consolidadas as tecnologias de Reforma a Seco de Metano - **DRM** (*Dry Reforming of Methane* - **Reação 2**) e a Oxidação Parcial de Metano - **POM** (*Partial Oxidation of Methane* - **Reação 3**).



$$\Delta G = 210359 - 233,9 \times T \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$



$$\Delta G = 61770 - 67,32 \times T \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$



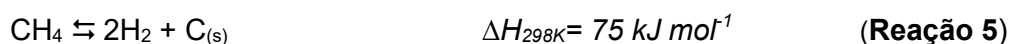
$$\Delta G = -653,9 + 369 \times T \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

Existem indícios de que o mecanismo reacional do processo POM (**Reação 3**) ocorra em duas etapas: iniciando com a oxidação completa do CH₄ (**Reação 4** - combustão), produzindo CO₂ e H₂O, com consecutiva liberação de calor; em seguida, reações secundárias entre o CH₄ não reagido com H₂O e CO₂ produzidos na primeira etapa, resultam no gás de síntese, conforme **Reações 1 e 2**, respectivamente (NGUYEN et al., 2015; SILVA et al., 2004).



Mesmo que a produção de gás de síntese seja termodinamicamente vantajosa no sistema que utiliza oxigênio puro (O₂), o impacto econômico da obtenção desse insumo é elevado, o que torna usual adicionar outro reagente oxidante (H₂O e/ou CO₂). Por isso, buscando-se ampliar a eficiência energética, têm sido desenvolvidas também as combinações dos mencionados processos de reforma de metano, tais como, por exemplo, a Reforma Autotérmica de Metano (SRM + POM ou DRM + POM) (LI et al., 2008) e a Reforma Tripla ou Combinada (DRM + SRM + POM) (ZOU et al., 2016). Dessa maneira, é possível aproveitar a energia liberada do processo POM para suprir parcialmente a demanda energética (calor) necessária para a condução dos processos endotérmicos de SRM e DRM. Apesar da composição do produto depender da mistura de reagentes utilizada nos processos combinados (CH₄, O₂, H₂O e CO₂), é possível a obtenção de diferentes razões H₂/CO, adequadas, por exemplo, aos processos de sínteses de amônia, de hidrocarbonetos por Fischer-Tropsch ou à produção de metanol.

Outras reações são termodinamicamente previstas e podem estar presentes no equilíbrio, afetando a seletividade dos produtos nos três processos de reforma (SRM, DRM e POM) e em suas combinações, sendo estas: a reação de decomposição de metano (**Reação 5**); reações de gaseificação do carbono pela água (**Reações 6 e 7**) ou pelo CO₂ (**Reação 8**, reação de Boudouard – sentido inverso), além da reação de deslocamento gás-água SHIFT (**Reação 9**, sentido inverso).



$$\Delta G^\circ = 2190 - 26.45 \times T \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$



$$\Delta G^\circ = -39810 + 40.87 \times T \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$



$$\Delta G^\circ = 166560 - 171,0 \times T \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$



$$\Delta G^\circ = 8545 - 7.84 \times T \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

É amplamente discutida na literatura a alta atividade catalítica dos metais nobres suportados (Rh, Pt, Pd, Ru e Ir); além desses, metais de transição, principalmente Ni, Co e Fe, também apresentam atividade considerável, sendo a atividade do níquel comparável à dos metais nobres (ZHANG et al., 2018). Os catalisadores compostos de níquel metálico (Ni^0) suportado em diferentes óxidos ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , MgO etc) são, tradicionalmente, os mais amplamente empregados pela indústria nos processos de reforma de metano (SRM, DRM e POM). Esses apresentam custo compatível e alta atividade catalítica; entretanto, são conhecidos por apresentarem desativações decorrentes de sinterização, envenenamento por enxofre e deposição de carbono (coque) (TEIXEIRA DA SILVA, 2016).

Na indústria, a configuração do processo de reforma pode variar, dependendo da composição da carga e do uso desejado para o gás rico em hidrogênio. Bharadwaj e Schmidt (1995) descrevem um exemplo de condição utilizada pela indústria para obtenção de gás de síntese a partir de gás natural, sendo usual a combinação dos diferentes processos, em etapas sucessivas, a saber (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995):

1) O reformador primário é composto por reatores tubulares, acondicionados em um forno aquecido por chama, onde a adição constante de energia é necessária de modo a suprir o calor para a altamente endotérmica reação de SRM. Podem ser empregados catalisadores compostos de $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, promovidos por K, Ca e Mg, os

quais promovem a gaseificação de carbono depositado. É operado em temperaturas em torno de 900 °C, com pressões da ordem de 15-30 atm, tempos de contato entre 0,5 e 1,5 s, utilizando excesso de vapor d'água para acelerar a remoção de carbono formado sobre os catalisadores ($H_2O/CH_4 = 2-6$). O primeiro estágio alcança conversões de metano da ordem de 90-92 % e produz uma mistura contendo H_2 , CO , CO_2 , H_2O e CH_4 ;

2) O produto do reformador primário é enviado a um segundo reator de reforma, onde é realizada a oxidação parcial do CH_4 não convertido com O_2 e H_2O sobre catalisadores compostos de $Ni/\alpha-Al_2O_3$. Operado em temperaturas da ordem de 1000 °C, em reatores refratários, onde o calor proveniente da reação exotérmica pode ser aproveitado para produção de vapor, por exemplo;

3) As duas etapas posteriores (etapas 3 e 4) são utilizadas para ajustar a razão H_2/CO da mistura de gás de síntese, por meio de reações catalíticas exotérmicas de deslocamento gás-água (*SHIFT*), utilizando tempos de contato superiores a 1 s. O primeiro reator de deslocamento gás-água (etapa 3) é operado a 400 °C utilizando catalisador de óxido de ferro/cromo;

4) Na quarta etapa, um segundo reator de deslocamento gás-água é operado a 200 °C utilizando catalisador de cobre.

Se o objetivo for a obtenção de hidrogênio molecular de elevada pureza, é altamente recomendado o tratamento da mistura de gás de síntese rica em H_2 , proveniente do processo de reforma, por meio da reação deslocamento gás-água (*SHIFT*). Com isso, além de aumentar a quantidade de hidrogênio, na presença de excesso de vapor d'água, ocorre também a transformação de CO em CO_2 , o que facilita etapas posteriores de separação e purificação. A mistura de gases proveniente dos reatores *SHIFT*, enriquecida de hidrogênio, pode então ser purificada por diferentes metodologias, tais como a adsorção a pressão modulada (*PSA – Pressure Swing Adsorption*), destilação fracionada, criogênica ou ainda separação por membranas permeáveis a hidrogênio (NASCIMENTO, 2010).

O hidrogênio molecular (H_2) é um insumo químico essencial em uma extensa gama de processos, desde a indústria de fertilizantes, passando pela metalurgia e chegando a refinarias de petróleo, onde desempenha papel indispensável nos processos de hidrotreatamento (HDT). Os processos de HDT visam à remoção de heteroátomos (principalmente S e N) de hidrocarbonetos presentes em diferentes frações do petróleo, como, por exemplo, as que compõem combustíveis como gasolina e diesel. A demanda mundial por combustíveis de qualidade, com baixos

teores de contaminantes continua crescente, ao passo que a qualidade dos óleos processados pelas refinarias decresce (GONZÁLEZ-CORTÉS et al., 2014). Este desafio tem atraído a atenção da comunidade científica nas últimas décadas e implica em um incremento substancial da demanda mundial por hidrogênio usado nos processos de HDT (STANISLAUS; MARAFI; RANA, 2010). O hidrogênio é o primeiro e mais leve elemento da tabela periódica e constitui cerca de 75 % de toda a massa do universo. Apesar de sua abundância, existem poucas reservas naturais conhecidas de sua forma molecular (H_2), permanecendo predominantemente combinado a outros elementos nas formas de água e hidrocarbonetos (não renováveis de origem fósseis - petróleo, gás natural e carvão mineral; ou renováveis de origem vegetal – biomassa, álcool e biogás). O H_2 pode ser considerado uma forma de armazenamento de energia livre de carbono, cuja combustão completa resulta em água ($2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + \text{calor}$). Além disso, destaca-se por ser energeticamente denso, posto que a energia contida em 9,5 kg de H_2 é equivalente a 25 kg de gasolina (MA et al., 2017), motivo pelo qual tem sido usado em propulsores de foguetes espaciais (SANTOS; SANTOS, 2005). Observa-se seu uso também em células a combustível, na qual a energia química contida no H_2 pode ser convertida em energia elétrica com eficiência superior à dos motores de combustão interna (VILLULLAS; TICIANELLI; GONZÁLEZ, 2002). Dessa maneira, o H_2 poderá contribuir para a descentralização e diversificação da matriz energética.

O H_2 pode ser classificado de acordo com sua pegada de carbono, quando obtido por meio de eletrólise de água, com energia obtida a partir de fontes renováveis, recebe a denominação hidrogênio verde. Por outro lado, quando obtido a partir de combustível fóssil, principalmente por reforma a vapor de gás natural, é chamado hidrogênio cinza. Existem ainda processos que efetuam a captura e estocagem geológica do CO_2 coproduzido na produção de hidrogênio cinza, reduzindo a pegada de carbono, recebendo a denominação hidrogênio azul.

Recentemente, o hidrogênio foi apontado pelo Bank of América como herói da transição para a rede de energia zero carbono, deixando de ser uma previsão futurística para o ano 2050 e passando a protagonizar os grandes investimentos e projetos do setor de energia (BRIGGS, MARTYN; ISRAEL, HAIM; KALNS-TIMANS, LAUMA; TRAN, FELIX; DAS, PINAKI; HANANIA, 2020). Como exemplo dessa tendência, tem-se a empresa americana Air Products (uma das líderes mundiais de produção de hidrogênio cinza), que firmou recentemente uma parceria para expansão de sua produção de H_2 verde com a Thyssenkrupp (uma das líderes mundiais da tecnologia de eletrólise de água) (REINHARDT, 2020). No entanto,

especialistas da Tertúlia energia, afirmam que a tecnologia de hidrogênio verde ainda é considerada imatura para aplicação em larga escala, demanda grandes investimentos em energia renovável (solar / eólica) e não produz volume contínuo de gás (intermitente), o que resulta na elevação do custo do gás produzido, estimado de duas a três vezes mais caro do que o hidrogênio azul (TERTÚLIA ENERGIA, 2020).

Mais recentemente, em dezembro de 2020, buscando soluções para viabilizar a redução das emissões de carbono envolvidas na produção de hidrogênio cinza, as empresas Haldor Topsoe e Aker Carbon Capture, firmaram um acordo de cooperação para o completo desenvolvimento da tecnologia de produção de hidrogênio azul. A Haldor Topsoe é a líder mundial em tecnologia para produção de hidrogênio cinza, a Aker Carbon Capture é detentora da tecnologia de adsorção por amina, juntas estão determinadas a conduzir a transição tecnológica para baixas emissões de carbono. O objetivo dessa parceria é desenvolver tecnologia de custo compatível para captura e armazenamento de CO₂ oriundo do processo de reforma a vapor. A União Europeia prevê investimentos da ordem de 11 bilhões de euros, visando a adaptar, antes de 2030, metade de suas plantas de H₂ existentes para a captura e armazenamento de CO₂ (RAVN, SVEND; HEBERT, AMY; LUNDEGGARD, 2020).

Observa-se também uma possibilidade para ampliação da pegada renovável, por meio do coprocessamento de materiais renováveis em processos que utilizam, tradicionalmente, matérias primas não renováveis, o que representa também uma alternativa viável para reduzir a pegada de carbono.

Apesar dos processos SRM, DRM e POM serem tecnologias industrialmente maduras, permanece o interesse econômico na otimização destes. Uma estratégia bastante utilizada é o aprimoramento dos catalisadores, de modo que apresentem, dentre outras características, um menor custo de obtenção, uma maior atividade catalítica, melhor transferência de calor, resistência mecânica; alta estabilidade térmica e tempo de vida razoavelmente longo, com menor propensão à desativação, causada pela sinterização da fase ativa, formação de coque ou envenenamento por enxofre ou cloretos.

A formação de coque decorrente, principalmente, da reação de decomposição de metano (**Reação 5**), pode resultar em diminuição de atividade catalítica, perda de carga e culminando com entupimento do leito (YORK et al., 1997a). Por isso, a resistência à formação de coque pode ser considerada como a propriedade mais importante dos catalisadores de reforma de metano. A maneira mais simples de se

ampliar a resistência dos catalisadores de níquel à formação de coque, seja suprimindo a formação ou promovendo a gaseificação de carbono, continua a ser introduzir pequenas quantidades de certos aditivos (K; 0,2-2 % WO_3 ; 0,2-5 % MoO_3 ; 3-15 % de óxidos de U, La ou Ce), (BOROWIECKI; GOŁEBIOWSKI, 1994). Existe também uma extensa literatura utilizando catalisadores a base de níquel metálico suportado, promovidos por metais alcalinos, alcalinos terrosos ou metais nobres em baixos teores. Se por um lado tais formulações podem reduzir a deposição de carbono em condições ideais, por outro podem continuar suscetíveis à desativação por oxidação ou deposição de carbono quando a carga reacional de alimentação não está na razão estequiométrica. Além disso, esses catalisadores costumam ser sensíveis ao envenenamento por enxofre e compostos de enxofre podem ser naturalmente encontrados no gás natural ou no biogás, principais fontes de metano disponíveis.

Menos discutido na literatura é o efeito negativo sobre a atividade catalítica, provocado pelo baixo grau de redução dos óxidos de níquel suportados. Usualmente depositados em suportes refratários de baixa área específica ($< 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), os catalisadores de níquel passam por uma etapa de ativação no início de sua campanha, dentro do próprio reator de reforma, por meio do emprego de agentes redutores (hidrogênio, amônia, metanol, gás natural e outros) em temperaturas elevadas. Durante esse procedimento, as espécies de óxido de níquel são reduzidas a níquel metálico, o qual é responsável pela elevada atividade destes catalisadores. Um baixo grau de redução dos óxidos compromete a atividade do catalisador na reforma, especialmente no topo dos reatores tubulares, onde a temperatura pode ser relativamente mais baixa, o que desfavorece a redução do níquel durante a etapa de ativação. Outros fatores, relacionados à natureza do suporte e interação deste com o metal, podem também influenciar no grau de redução da fase ativa.

A literatura científica ensina que, além de apresentar elevada atividade catalítica na reforma de metano, os catalisadores suportados a base de metais nobres (Rh, Pt, Pd, Ru e Ir) apresentam maior resistência à deposição de carbono em relação aos comerciais compostos por níquel. Embora os metais nobres sejam menos suscetíveis a sinterização e ao envenenamento por enxofre (em comparação aos metais de transição), por serem raros, inviabilizam, do ponto de vista econômico, sua aplicação em escala industrial (TEIXEIRA DA SILVA, 2016).

Comparativamente, os três processos de reforma (SRM, DRM e POM) apresentam vantagens e desvantagens intrínsecas. O SRM é o processo mais amplamente utilizado industrialmente e pode ser considerado vantajoso quando o

objetivo é a produção de hidrogênio molecular ou amônia ($H_2/CO \cong 3$); entretanto, se analisadas as necessidades dos processos de síntese de metanol ou Fischer-Tropsch, por exemplo, essa razão de gás de síntese é demasiada (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). Além disso, SRM é intensamente endotérmico e necessita de excesso de vapor d'água superaquecido (H_2O/CH_4 entre 2,5 a 3,5 para gás natural, ou preferencialmente entre 1,5 e 5,0), de modo a promover a gaseificação do carbono depositado na forma de coque sobre os catalisadores, o que também contribui para a desativação, por sinterização da fase ativa. Segundo BOROWIECKI e GOLEBIEWSKI (1994), devido ao alto custo de produção de vapor, existe uma tendência, de cunho econômico, em reduzir a quantidade de vapor utilizada, o que pode, simultaneamente, suprimir a remoção do carbono por gaseificação. Este fato mostra claramente a constante necessidade do desenvolvimento e aperfeiçoamento dos catalisadores de reforma, possibilitando operarem continuamente em condições cada vez menos favoráveis.

A razão de produtos do processo POM ($H_2/CO \cong 2$), por sua vez, é adequada para a produção de hidrocarbonetos pesados e nafta (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). Do ponto de vista termodinâmico, a reação exotérmica POM mostra-se mais eficiente energeticamente; é também altamente seletiva e rápida (menor tempo de contato, milissegundos) (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995). Os elevados valores de taxa de reação observados com POM tornam o projeto do processo mais compacto, possibilitando a produção de gás de síntese *in- loco* para aplicação em células a combustível (BOULLOSA-EIRAS et al., 2011). Entretanto, apresenta grandes desvantagens, como por exemplo: operar em temperaturas mais elevadas (superiores ao processo SRM), necessitando de catalisadores mais estáveis e resistentes à sinterização; o fato de operar em temperaturas superiores faz necessário também um controle mais rigoroso do processo, evitando-se a oxidação completa do metano; o fato de necessitar de oxigênio puro acarreta em custos adicionais de manutenção e operação de uma planta criogênica para obtenção desse insumo (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). A utilização industrial do processo POM é reportada por SHAH e GARDNER (2014). Segundo os autores, existem algumas plantas operando nos Estados Unidos e a empresa Shell utiliza tal processo para produção de gás de síntese, em ao menos duas plantas: PearlGLT (Catar) e Bintulu (Malásia). Nesses casos, o gás de síntese obtido é convertido em hidrocarbonetos líquidos combustíveis por Fischer-Tropsch (DE OLIVEIRA, 2016; SHAH; GARDNER, 2014).

O processo de DRM, por sua vez, embora produza gás de síntese com baixa razão de produtos ($H_2/CO \cong 1$), quando comparado com SRM ($H_2/CO \cong 3$) e POM ($H_2/CO \cong 2$), apresenta potencial para aplicação industrial, sendo a razão de produtos adequada para produção de diferentes compostos oxigenados tal como metanol, hidrocarbonetos líquidos por meio da síntese de Fischer-Tropsch (CHENG; HUANG, 2010; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015) e também dimetil éter (ARBAG et al., 2013). A mistura entre dimetil éter e metanol apresenta alto número cetano, com excelentes propriedades de combustão, de fácil transporte e armazenamento, se mostrando promissor como combustível automotivo e potencial substituto para o diesel (NIKOO; AMIN, 2011). O gás de síntese obtido por DRM pode ser considerado também para armazenamento de energia solar e/ou nuclear por meio de sistemas de transmissão de energia química (CETS – do inglês *chemical energy transmission system*), em que a energia armazenada na forma de gás de síntese pode ser liberada pela reação de DRM no sentido inverso (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). Apesar de ser endotérmico, DRM pode ser considerado sustentável e ambientalmente benéfico devido ao fato de utilizar como insumo dois gases de alto impacto no efeito-estufa - CH_4 e CO_2 (CHENG; HUANG, 2010; IYER et al., 2004; NIKOO; AMIN, 2011; ROOHI; ALIZADEH; FATEHIFAR, 2016; SHAO et al., 2005). Dentre as vantagens da reforma seca em relação aos demais processos de reforma do metano (SRM e POM), está a possibilidade de utilização do gás natural contaminado de CO_2 diretamente da fonte produtora, sem a necessidade de purificação (CHENG; HUANG, 2010; IYER et al., 2004; TEIXEIRA DA SILVA, 2016; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). Outra vantagem seria a possibilidade de utilização de biogás, proveniente de digestão anaeróbia de biomassa, sem a necessidade de remoção de CO_2 . O processo DRM possibilita também a utilização do reciclo de processos de Fischer-Tropsch, os quais podem conter CH_4 e CO_2 (IYER et al., 2003). Por fim, estima-se que os custos de operação possam ser reduzidos em até 20 % em relação aos demais processos de reforma (IYER et al., 2004).

2.3 - Reforma Seca de Metano - DRM

O primeiro relato científico da reação de DRM (**Reação 2**) foi realizado por Fischer e Tropsch em 1928 (YORK et al., 2007; DE OLIVEIRA, 2016). Desde então,

ao longo de quase um século, numerosos estudos foram publicados na literatura, explorando as melhores condições reacionais e demonstrando a viabilidade de diversos catalisadores para a reação. A cinética geral da reação de DRM é semelhante ao SRM, no entanto, apresenta maior potencial de formação de carbono sobre os catalisadores (KOROBITSYN; BERKEL; CHRISTIE, 2000). Apesar do processo de DRM apresentar maturidade para aplicação industrial, permanece ainda pouco empregado em larga escala. Entretanto, nos casos em que as fontes de hidrocarboneto já contenham concentrações consideráveis de dióxido de carbono, tal como em determinados campos de gás natural ou no biogás, o processo de DRM pode se tornar mais economicamente viável para sua valorização, considerando a redução significativa nos custos de purificação prévia dos hidrocarbonetos e produção de outro agente oxidante (O_2 ou vapor d'água).

Foram observados ao menos dois processos industriais que fazem uso da reação de DRM, os chamados CALCOR e SPARG (ARORA; PRASAD, 2016; BRADFORD; VANNICE, 1998). Ambos são conduzidos em reatores tubulares aquecidos por chama, similares ao utilizados para DRM, em altas temperaturas de operação (de até 1000 °C) e pressões entre 1 e 20 bar (KOROBITSYN; BERKEL; CHRISTIE, 2000). O processo Calcor, desenvolvido pela Caloric Anlagenbau GmbH na década de 1980, é operado em alta temperatura e baixa pressão e pode utilizar CO_2 reciclado, por exemplo, recuperado do gás de combustão do reformador, por um sistema de adoçamento por amina (remoção de gás ácido). Calcor produz gás de síntese com baixa razão H_2/CO (0,42), para, ao final de operações de separação, obter-se CO com elevada pureza. (KOROBITSYN; BERKEL; CHRISTIE, 2000; TEUNER; NEUMANN; VON LINDE, 2001). O monóxido de carbono é um importante reagente industrial, utilizado para produção de diversos produtos e intermediários, tais como ácidos orgânicos, fosgênio ($COCl_2$), policarbonatos e químicos para agricultura. Devido à sua alta toxicidade, o transporte de CO pressurizado é limitado, necessitando que sua produção ocorra próxima à sua utilização (MAROTO-VALER; SONG; SOONG, 2002; TEUNER; NEUMANN; VON LINDE, 2001).

O processo SPARG (do inglês **Sulfur PAssivated ReforminG**), foi desenvolvido pela Haldor-Topsoe e demonstrado com sucesso em escala comercial, produzindo gás de síntese com razão H_2/CO entre 0,6 e 1,0; para isso, emprega catalisadores de níquel passivados por enxofre, com o objetivo de reduzir a deposição de carbono. Essa passivação envolve a adição contínua de pequenas quantidades de H_2S à carga reacional, de maneira a manter a superfície do catalisador com níveis em torno de 40 a 50 % da saturação máxima, o que parece

bloquear a formação e crescimento de espécies de carbono na superfície e, apesar de reduzir a taxa de reação, a atividade é mantida suficientemente alta. Observa-se ainda, como alternativa, a utilização da combinação da reforma seca com a reforma a vapor, possibilitando o controle da composição dos produtos (elevação da razão H_2/CO , frequentemente entre 1 e 2), além da minimização da deposição de carbono, mais favorecida no processo DRM (ARORA; PRASAD, 2016).

2.3.1 - Considerações termodinâmicas da reação de DRM

Estudos termodinâmicos indicam que a reação de DRM não ocorre espontaneamente em temperaturas abaixo de $645\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta G^\circ = 61.770 - 67,32 \times T \text{ kJ mol}^{-1}$) (ARORA; PRASAD, 2016). Apesar da estequiometria da reação de DRM (**Reação 2**) se utilizar de quantidades iguais de reagentes ($CH_4 + CO_2$) para produzir quantidades iguais de produtos ($2H_2 + 2CO$; $H_2/CO = 1$), observa-se na prática que a razão de produtos é deslocada pela presença de reações paralelas ($H_2/CO < 1$). Na temperatura de operação de DRM (da ordem de $800\text{ }^\circ\text{C}$) a reação de deslocamento gás-água (**Reação 9**) ocorre no sentido inverso e afeta diretamente a razão H_2/CO ; as reações de decomposição de metano (**Reação 5**) e gaseificação do carbono pelo CO_2 (reação de Boudouard, sentido inverso - **Reação 8**) podem, respectivamente, afetar a deposição e remoção de carbono na superfície do catalisador (ABDOLLAHIFAR *et. al.*, 2016), apresentando-se significativas na faixa de 633 a $750\text{ }^\circ\text{C}$ (USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). A presença dessas reações paralelas pode ainda causar alteração na composição de reagentes CH_4/CO_2 ao longo de leitos catalíticos longitudinais. Tais reações paralelas (**Reações 5, 8 e 9**) mostram-se significativas e determinantes na seletividade global do processo DRM (BARROSO-QUIROGA; CASTRO-LUNA, 2010). Devido a essas limitações termodinâmicas, existe a necessidade de que a reação de DRM seja operada a altas temperaturas.

Os efeitos da temperatura de operação, a pressão atmosférica, sobre as conversões CH_4 , CO_2 e razão de produtos H_2/CO no equilíbrio termodinâmico podem ser observados nas **Figuras 1-3** (adaptadas de NIKOO; AMIN, 2011):

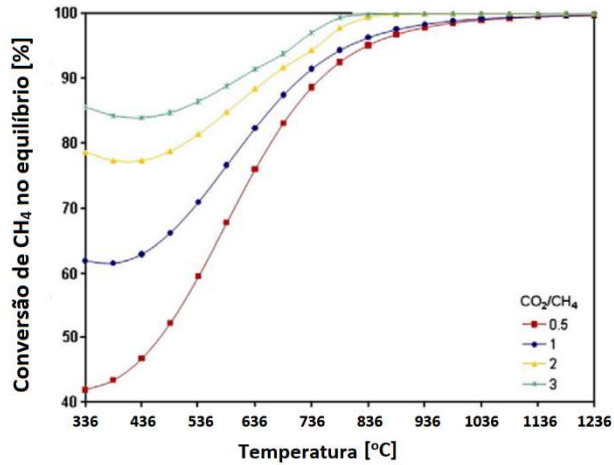


Figura 1: Conversão de CH₄ no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura e da razão CO₂/CH₄ – P = 1 atm e n_(CH₄+CO₂) = 2 mol (adaptado de NIKOO e AMIN, 2011).

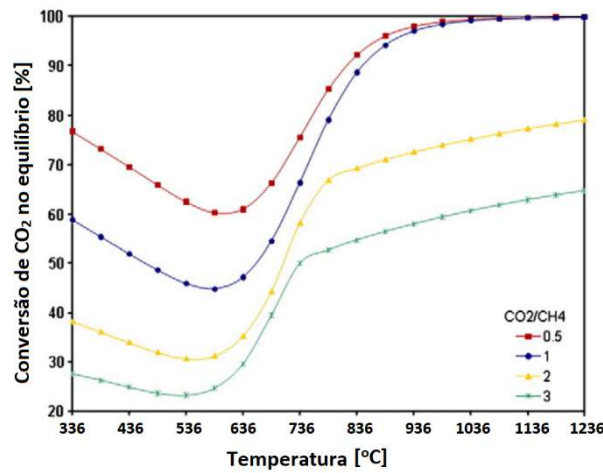


Figura 2: Conversão de CO₂ no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura e da razão CO₂/CH₄ – P = 1 atm e n_(CH₄+CO₂) = 2 mol (adaptada de NIKOO e AMIN, 2011).

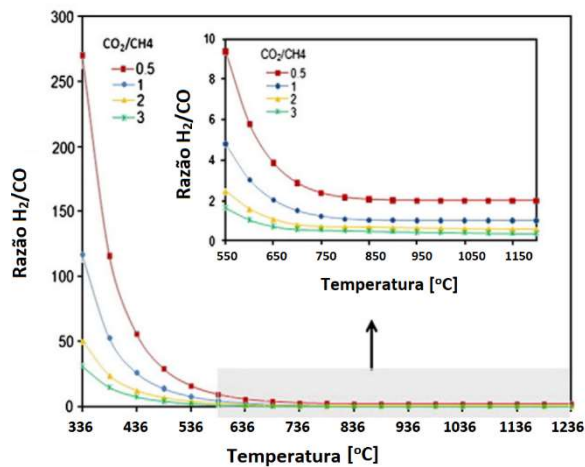


Figura 3: Razão de H₂/CO no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura e da razão CO₂/CH₄ – P = 1 atm e n_(CH₄+CO₂) = 2 mol (adaptada de NIKOO e AMIN, 2011).

2.3.2 - Catalisadores aplicados ao processo de DRM

As comunidades científica e industrial moveram grandes esforços no desenvolvimento de catalisadores adequados ao processo de reforma seca de metano. Observa-se nas numerosas publicações que os catalisadores são, em geral, compostos por metais suportados em óxidos refratários, obtidos após ativação dos respectivos precursores, os quais podem se apresentar em uma grande variedade de arranjos estruturais, tais como espinélios, perovskitas, hidrotalcitas, pirocloro e outros (ARORA; PRASAD, 2016). Buscando categorizar essas investigações, observa-se que se concentram em dois principais grupos, aqueles ditos a base de metais nobres (Rh, Pt, Pd, Ru, Ir) e também do grupo dos catalisadores a base de metais de transição (principalmente Co, Fe e Ni), com destaque para os catalisadores a base de níquel.

Os catalisadores compostos por metais nobres (Rh, Pt, Pd, Ru, Ir), suportados nos mais variados substratos (alumina - Al_2O_3 , zircônia - ZrO_2 , magnésia - MgO , titânia - TiO_2 , céria - CeO_2 e carbetto de silício - SiC) foram exaustivamente investigados em DRM (BRADFORD; VANNICE, 1998). A literatura mostra que, para os diferentes metais nobres suportados em alumina (5 % $\text{Me}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) existe a seguinte ordem no padrão de atividade catalítica: $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Pt}$ (HOU et al., 2006; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015). Os resultados revelam que os metais nobres, além de apresentarem elevada atividade são relativamente estáveis (com exceção de Pd e Pt, que sofrem desativação por sinterização) e resistentes à deposição de carbono (com exceção da Pt). Contudo, tais catalisadores são suscetíveis ao envenenamento por enxofre (TEIXEIRA DA SILVA, 2016) e, devido a sua escassez e elevado custo, são, do ponto de vista econômico, inviáveis para aplicação em larga escala (CHENG; HUANG, 2010; NIKOO; AMIN, 2011; TEIXEIRA DA SILVA, 2016; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015; YORK et al., 1997a). Como agravante, existe o risco de que a aplicação industrial, em larga escala, de catalisadores à base de metal nobre, possa exaurir suas reservas mundiais em poucas décadas. Ainda no trabalho de HOU e colaboradores (2006), foi constatado que os metais não nobres, Ni e Co, apresentam elevadas atividades em DRM, comparáveis às de metais nobres (HOU et al., 2006; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015).

Dos metais não nobres, os catalisadores de níquel metálico são os mais amplamente estudados, suportados em diferentes materiais, tais como alumina (Ni/Al₂O₃), magnésia (Ni/MgO), céria (Ni/CeO₂), zircônia (Ni/ZrO₂), lantânia (Ni/La₂O₃) e zeólitas (TEIXEIRA DA SILVA, 2016). Do ponto de vista industrial, os catalisadores de níquel suportado são considerados os mais adequados devido ao seu custo relativamente reduzido e sua elevada atividade (ABDOLLAHIFAR et al., 2016). Entretanto, as desvantagens observadas nesses catalisadores são as desativações devido à sinterização das partículas (causada entre outros fatores pela alta temperatura de operação), o envenenamento por enxofre e a deposição de carbono sobre a superfície catalítica. A contínua deposição de carbono, decorrente da decomposição de metano, conduz à perda de atividade por obstrução dos sítios ativos, culminando no entupimento do leito catalítico (CHENG; HUANG, 2010; DE OLIVEIRA, 2016; IYER et al., 2004; SHAO et al., 2005; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015; YORK et al., 1997a, 1997b). Com isso, faz-se necessário o seu aprimoramento contínuo, buscando ampliar sua atividade catalítica e estabilidade (ARORA; PRASAD, 2016).

Algumas das estratégias propostas para superar o problema de deposição de carbono, nos catalisadores de níquel, são a combinação de diferentes suportes (CeO₂, ZrO₂, MgO, MgAl₂O₄ etc), a adição de espécies promotoras (metais nobres, alcalinos, alcalinos terrosos etc) ou ainda a passivação parcial com enxofre (CHENG; HUANG, 2010; DE OLIVEIRA, 2016; SHAO et al., 2005; USMAN; WAN DAUD; ABBAS, 2015; YORK et al., 1997a). Também é recorrente na literatura a sua utilização combinada a outros elementos, do tipo LaNi_{1-x}Ru_yO_{3-z}, Rh-Ni/γ-Al₂O₃, Rh-Ni/MgAl₂O₄, 0,5%Pt-10%Ni/Al₂O₃, 0,2%Pt-15%Ni/Al₂O₃, NiRh/CeO₂-ZrO₂, LaNi_{0.95}Rh_{0.05}O₃ e Pd/Ni/MCM-41, com ganhos em resistência à sinterização e deposição de carbono (TEIXEIRA DA SILVA, 2016). Observa-se também a tendência do uso de excesso de oxidante na mistura reacional com o intuito de promover a gaseificação do carbono (YORK et al., 1997a).

A temperatura de operação do processo de reforma seca de metano (800-1000 °C) torna a sinterização das partículas de níquel praticamente inevitável, pois está acima de sua temperatura Tammann (≅ 600 °C) (DEBEK et al., 2017; KROLL; SWAAN; MIRODATOS, 1996). A temperatura Tammann, que corresponde a aproximadamente metade da temperatura de fusão, é considerada a temperatura em que os átomos, em estado sólido, adquirem energia suficiente para se movimentarem, o que pode propiciar a sinterização das partículas. Além disso, nessas altas temperaturas o fenômeno conhecido como *Ostwald Ripening* pode

contribuir significativamente para a sinterização, devido ao fato que partículas maiores são termodinamicamente mais favoráveis.

Outro ponto a ser ressaltado é que os catalisadores tradicionais, em geral, não são estáveis quando a razão CH_4/CO_2 da carga é maior do que 1, apresentando deposição de carbono. Além disso, tanto os catalisadores de níquel quanto os de metais nobres desativam irreversivelmente na presença de enxofre (ARMOR, 1999; PRITCHARD et al., 2004), composto que, muitas vezes, está presente na forma de H_2S , tanto no GN quanto no biogás (GAILLARD; VIRGINIE; KHODAKOV, 2017; TEIXEIRA DA SILVA, 2016). Dessa maneira, torna-se necessário o desenvolvimento de catalisadores, não apenas ativos, estáveis e resistentes à deposição de carbono, como também ao envenenamento por enxofre (TEIXEIRA DA SILVA, 2016).

2.3.3 - Carbetos de metais de transição aplicados em DRM

É notório o fato dos carbeto de metais de transição apresentarem, em uma série de reações de interesse industrial, atividades catalíticas semelhantes à de metais nobres (LEVY; BOUDART, 1973; YORK et al., 1997b). Soma-se a isso, o fato dos precursores desses materiais serem relativamente baratos e abundantes, viabilizando sua aplicação industrial em larga escala (SHAO et al., 2005). O molibdênio, por exemplo, custa até 2000 vezes menos que a platina (YORK et al., 1996). Além do custo relativamente reduzido, observa-se como vantagem que, mesmo quando utilizados na presença de enxofre, os carbeto mostram-se resistentes, ao contrário dos metais nobres, que sofrem forte desativação por envenenamento (OYAMA, 1992; PRITCHARD et al., 2004).

Com base nisso, Malcolm L. H. Green e seus colaboradores avaliaram, nas reações de reforma de metano (reformas a vapor, seca e oxidação parcial), o uso de diversos carbeto (Mo_2C , WC, W_2C , NbC_x , VC_x , TaC_x e outros), nas formas mássica e suportada (BRUNGS; YORK; GREEN, 1999; CLARIDGE et al., 1998; YORK et al., 1996, 1997b). Os autores observaram que os carbeto de molibdênio ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$) e tungstênio ($\alpha\text{-WC}$) foram os mais eficientes, obtendo conversões e rendimentos similares aos preditos pela termodinâmica. Tais catalisadores não apresentaram formação significativa de coque e foram estáveis (> 140 h), quando utilizadas pressões elevadas (8 bar) e razão estequiométrica de reagentes ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$). Estudos em condições diferenciais (conversão < 10 %) mostraram que a atividade catalítica, base mássica, de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ é equiparável à do Iridio (5 % Ir/ Al_2O_3), que é

sabidamente ativo nas reformas seca e a vapor. Assim, foi estabelecida a seguinte ordem de atividade relativa dos catalisadores em relação ao TOF (*turnover frequency*): Ru > Rh > Ir \approx Mo₂C > WC > Pd > Pt (YORK et al., 1997a).

Apesar de ativos e estáveis na reforma seca de metano, operada a pressões elevadas (P = 8 bar), os carbetos de molibdênio (β -Mo₂C) e tungstênio (α -WC) transformam-se em óxidos inativos (MoO_x e WO_x), quando utilizados a pressão atmosférica, devido à oxidação causada por CO₂, H₂O ou O₂ (YORK et al., 1997b, 1997a). Mesmo quando diferentes teores de carbeto de molibdênio foram suportados em alumina (Mo₂C/Al₂O₃), sua utilização na reação de reforma seca de metano (T = 650-850 °C, P = 1 atm) resultou em uma rápida desativação devido à oxidação do carbeto pelo CO₂ (ROOHI; ALIZADEH; FATEHIFAR, 2016).

Apesar dos resultados interessantes e pioneiros do grupo de Green e colaboradores (BRUNGS; YORK; GREEN, 1999; CLARIDGE et al., 1998; YORK et al., 1996, 1997b), foram observados indícios de que seus trabalhos tenham sido conduzidos em condições regidas por limitações difusionais à transferência de massa e calor, utilizando catalisadores de Mo₂C com alta área específica e provavelmente contendo excesso de carbono superficial (LAMONT; THOMSON, 2005).

Se por um lado, nas condições operacionais de reforma, a presença de CO₂ e H₂O pode causar oxidação dos carbetos Mo₂C e WC, por outro lado, a presença CH₄ (em menor extensão) e, principalmente, de H₂ e CO, pode contribuir para a manutenção da atividade dos carbetos, promovendo a recarburação. É possível que, em condições de limitação por transferência de massa, altas pressões parciais de produtos (H₂ e CO) na camada superficial dos catalisadores (carbetos Mo₂C e WC) sirvam de proteção contra a oxidação. Já em condições cinéticas, sem limitações por transferência de massa, deve ocorrer a oxidação dos carbetos, mesmo quando utilizadas razões estequiométricas de reagentes (LAMONT; THOMSON, 2005).

Como agravante, a observada estabilidade obtida pelo grupo de Green (BRUNGS; YORK; GREEN, 1999; CLARIDGE et al., 1998; YORK et al., 1996, 1997b) sob elevadas pressões (P \cong 8 atm) tem como desvantagem deslocar o equilíbrio no sentido contrário à formação de produtos, reduzindo a conversão de reagentes (CH₄ + CO₂ \rightleftharpoons 2H₂ + 2CO), o que está também em acordo com o princípio de *Le Chatelier* (aumentada a pressão, sem alteração de temperatura, o equilíbrio se desloca no sentido de menor volume). Nikoo e Amin (2011) mostraram que o efeito da pressão, além de diminuir a conversão de reagentes, conduz a uma maior deposição de carbono na superfície catalítica, conforme mostra a Figura 4.

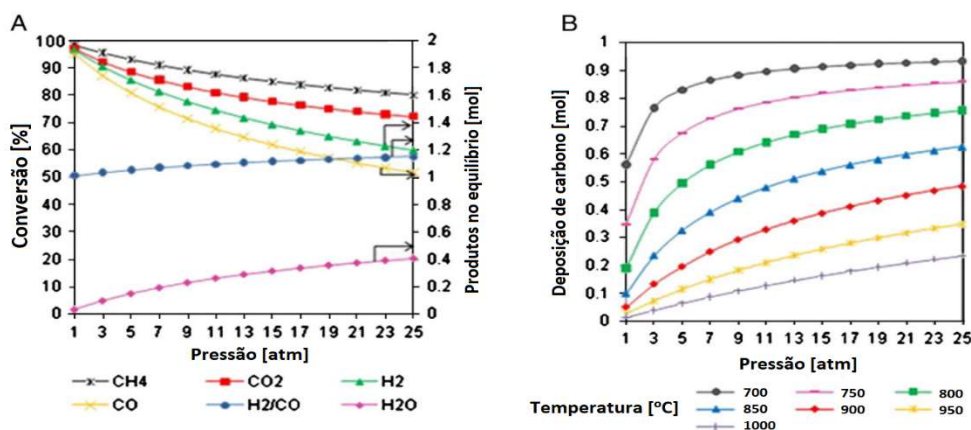


Figura 4: Efeito da pressão em: A) conversão de reagentes e distribuição de produtos no equilíbrio termodinâmico para CH₄/CO₂ = 1, T = 900 °C; B) deposição de carbono em função da temperatura de operação (adaptado de Nikoo e Amin, 2011).

A atividade dos carbeto Mo₂C e WC pode ser mantida constante também recirculando parte do produto efluente do reator, ou ainda pela adição de CO ou H₂ à carga de reagentes, de modo a obter uma determinada “razão de estabilidade” (R_s - equação 1) descrita inicialmente pelo grupo de William J. Thomson e colaboradores (DARUJATI; LAMONT; THOMSON, 2003; LAMONT; THOMSON, 2005).

$$R_s = \frac{P_{H_2} + P_{CO}}{P_{CO_2} + P_{H_2O}} \quad (\text{Equação 1})$$

Darujati e colaboradores constataram que o Mo₂C apresenta estabilidade quando utilizada uma razão de estabilidade maior que 0,8. (DARUJATI; LAMONT; THOMSON, 2003). LaMont e Thomson (2005), por sua vez, observaram que seria necessária $R_s > 1,8$ para obtenção da estabilidade. Em seu estudo cinético, entretanto, na reação de reforma seca de metano utilizando β -Mo₂C, os autores utilizaram R_s igual a 3, garantindo que não ocorresse desativação por oxidação do carbeto (LAMONT; THOMSON, 2005).

A literatura mostra também estudos realizados com o intuito de avaliar os efeitos promotores da adição de um segundo metal, em geral níquel (Ni) ou cobalto (Co), na manutenção das estruturas dos carbeto de molibdênio (Mo₂C) ou tungstênio (WC) e de suas atividades catalíticas de reforma de metano, quando da operação em pressão atmosférica. As equipes de Iyer (2003) e Shao (2005) avaliaram o sistema Co₆W₆C em DRM, a pressão atmosférica; foi observado que a estrutura inicialmente presente é cataliticamente inativa até que se decomponha, quando da exposição à mistura de reagentes (CH₄/CO₂ = 1), na temperatura de

850 °C. O resultado da decomposição é uma mistura de fases (Co + WC + C_(s)), que desempenha o papel de um catalisador ativo e estável na reação. Foi observada alta atividade catalítica específica, superior à de outros catalisadores reportados na literatura, especialmente quando operados em altas temperaturas, da ordem de 900 °C (IYER et al., 2003; SHAO et al., 2005). Entretanto, estudos visando a determinar a presença ou não de efeitos de limitação difusionais por transferência de massa, inter ou intrapartícula, não foram apresentados.

As combinações de níquel ou cobalto com o carbeto de molibdênio (Ni-Mo₂C e Co-Mo₂C) mostraram-se vantajosas quando comparados ao carbeto de molibdênio puro (β -Mo₂C), resultando em catalisadores mais ativos e estáveis na reforma seca de metano a 850 °C, mesmo sob pressão atmosférica (CHENG; HUANG, 2010). Os resultados de atividade obtidos revelam que a incorporação do cobalto ao molibdênio apresentou o melhor desempenho quando empregada uma razão atômica Co/Mo = 0,4 (Co_{0,4}Mo_{0,6}C_x). Com relação à combinação Ni e Mo, a melhor atividade catalítica foi observada para a razão atômica Ni/Mo = 0,2 (Ni_{0,2}Mo_{0,8}C_x). Segundo os autores, razões superiores de Ni/Mo e Co/Mo acabam por diminuir o efeito promotor facilitando a segregação das fases e razões inferiores acabam por permitir a oxidação do carbeto de Mo₂C, resultando em uma atividade catalítica reduzida.

Em estudo realizado por Zhang e colaboradores (2011), o catalisador Ni-Mo₂C foi obtido *in situ* a partir de um precursor NiMoO_x, empregando a técnica de temperatura programada de carburação - TPC, utilizando misturas de CH₄/H₂ ou CH₄/CO₂ (até então inédita na literatura). Os autores mostraram ser possível utilizar como mistura carburante a mesma mistura reagente da reação de reforma seca (CH₄/CO₂ = 1) e que a atividade observada foi semelhante à da amostra carburada com a mistura CH₄/H₂. Com base nos resultados, os autores propuseram um mecanismo cíclico de oxidação / recarburação do carbeto, no qual o Mo₂C seria responsável por ativar o CO₂ (CO₂ → CO + 1/2O₂) oxidando-se (MoO_x) e o níquel (Ni⁰) responsável por decompor o CH₄ (CH₄ → C_(s) + 2H₂); posteriormente, o óxido de molibdênio seria recarburado autotermicamente pelo carbono depositado sobre os sítios de Ni⁰ (ZHANG et al., 2011). Nesse caso, entretanto, para que o catalisador permaneça ativo e estável durante longos períodos de campanha, é necessário que as taxas de consumo de CO₂ e de CH₄ (não medidas pelos autores) sejam iguais.

O efeito da adição de Ni ao β -Mo₂C foi avaliado na reação de DRM, a pressão atmosférica, também por SHI e colaboradores (2012). Quando testado o catalisador Ni/Mo de razão 1:1, observou-se a sua desativação, decorrente da formação de

carbono na superfície; ao passo que, quando testada a razão 1:3, a desativação foi devido à oxidação do carbeto de molibdênio. Observaram ainda que o catalisador apresentou estabilidade na reação de reforma seca de metano quando utilizado na razão ótima (Ni/Mo = 1:2), devido ao estabelecimento de um processo cíclico e contínuo de oxidação-recarburação. Os autores atribuíram a uma bifuncionalidade, em que os sítios metálicos de níquel promovem a dissociação do metano e os sítios de carbeto de molibdênio promovem a ativação do CO₂ (SHI et al., 2012). Desta maneira, supondo a ocorrência do mecanismo proposto, as taxas de oxidação / recarburação devem ser iguais para que o catalisador mantenha sua atividade constante. Nesse caso, a taxa de recarburação está diretamente relacionada à taxa de dissociação do metano sobre os sítios de níquel metálico.

Oliveira (2016) estudou a atividade de catalisadores mássicos compostos por carbetos de molibdênio (β -Mo₂C) promovidos por níquel na reforma seca de metano. Os catalisadores de composição Ni_{0,2}:Mo_{0,8}, foram obtidos a partir de quatro diferentes precursores: 1) óxido de molibdênio comercial; 2) óxido de molibdênio nanoestruturado em bastões (sintetizado pelo autor), ambos óxidos de molibdênio foram impregnados, ao ponto úmido, com solução aquosa de nitrato níquel; 3) óxido bimetalico coprecipitado (NiMoO_x); 4) mistura física de NiO e MoO₃. Para efeitos comparativos, foram avaliados também um catalisador comercial de níquel (Ni 1G SMR CENPES - Benchmarking) e dois carbetos puros de molibdênio (β -Mo₂C), obtidos a partir da carburação dos óxidos de molibdênio comercial e nanoestruturado. Os resultados da avaliação catalítica na reforma seca de metano mostraram que o catalisador de níquel metálico apresentou desativação por deposição de carbono, que os carbetos de molibdênio puros desativam devido à oxidação e que, quando utilizada a combinação Ni-Mo, a morfologia do precursor tem forte influência sobre a atividade catalítica. A amostra mais ativa e estável foi a composta por Ni_{0,2}MoO_x, preparada por coprecipitação, a qual apresentou maior atividade quanto maior a temperatura de reação (850 °C). A amostra preparada por impregnação ao ponto úmido de níquel em suporte de óxido de molibdênio nanoestruturado em bastões foi aplicada também em DRM com variação da razão molar de reagentes na alimentação (CH₄/CO₂ iguais a 0,67; 1,0 e 1,5). Entretanto, quando a razão de reagentes na alimentação foi alterada, ocorreu o fenômeno de oxidação de carbeto de molibdênio à MoO₂ e MoO₃, os quais acabam por reduzir a atividade do catalisador após longos períodos (DE OLIVEIRA, 2016).

YAO e colaboradores (2016) avaliaram carbetos de NiMo e NiW, na reforma seca de metano (T = 800 °C e P = 1 atm). Os catalisadores foram obtidos a partir da

carburação de diferentes precursores, preparados por coprecipitação, com razões Ni:Me iguais a 1:2, 1:9 e 1:21 (Me = Mo ou W). Os resultados mostram que, com exceção do Ni-Mo₂C (1:21), os catalisadores foram ativos e estáveis durante o período avaliado (12 h), apresentando conversões de reagentes próximas ao equilíbrio termodinâmico previsto. Os autores apontam a oxidação do Mo₂C a MoO₂, observada por técnicas espectrométricas de raios X (DRX e XPS), como a principal causa da desativação do catalisador Ni-Mo₂C (1:21). Analisando-se, por difratometria de Raios X, os tamanhos de cristalitos, antes e após os testes catalíticos, foi constatado que os catalisadores compostos por Ni-Mo₂C apresentaram maior tendência à sinterização do que os compostos por Ni-WC. Os autores supõem que catalisador Ni-WC seja mais estável do que Ni-Mo₂C, possivelmente, por apresentar maior estabilidade da estrutura cristalina (YAO et al., 2016). Entretanto, pode se observar nos difratogramas de Raios X apresentados uma maior tendência à formação de carbono sobre os catalisadores Ni-WC, em relação aos catalisadores Ni-Mo₂C. Dessa maneira, se utilizados durante longos períodos de reação, é possível que ocorra desativação causada pela inacessibilidade aos sítios catalíticos ou por obstrução do leito, decorrentes da contínua formação de carbono.

YAO e colaboradores (2016), observaram ainda que, quando submetidos a aquecimento sob vazão de CO₂ (Temperatura Programada de Oxidação - TPO-CO₂), os carbetos de molibdênio e tungstênio transformam-se em óxidos (β -Mo₂C \rightarrow MoO₂ ou α -WC \rightarrow W₁₈O₄₉). Porém, quando são aquecidos sob vazão de CH₄ (Temperatura Programada de Redução - TPR-CH₄), os óxidos de molibdênio e tungstênio (MoO₃ e WO₃) são completamente carburados, resultando em Mo₂C e WC. Tendo em vista que tais carbetos (Mo₂C e WC) só apresentam estabilidade na reforma seca de metano quando utilizados sob pressão, parece razoável afirmar que, em baixas pressões, o processo de oxidação pelo CO₂ seja favorecido em relação à recarburização pelo CH₄. Sendo o níquel considerado o catalisador de reforma mais promissor, além de ser reconhecido como o metal não nobre mais efetivo para dissociação de metano, é possível que esse metal disponibilize o carbono essencial para a recarburização dos óxidos de molibdênio e tungstênio (YAO et al., 2016).

Assim, os resultados da literatura para sistemas níquel-carbeto sugerem que: o Ni⁰ é responsável pela dissociação do CH₄, produzindo H₂ e C_(s); e o carbeto responsável pela ativação do CO₂. Dessa forma, o carbono formado sobre o níquel pode ser considerado o responsável pela recarburização autotérmica dos óxidos, após oxidação pelo CO₂, mantendo-se um ciclo contínuo de oxidação/carburização (MeO_x/MeC_y) (DE OLIVEIRA, 2016; SHI et al., 2012; ZOU et al., 2016).

Apesar de ainda não ser empreendida vasta aplicação industrial da reforma DRM, observa-se um número significativo de publicações científicas, dentre artigos, dissertações de mestrado e teses de doutorado, que abordam diferentes aspectos do processo, tais como: desenvolvimento de catalisadores (composição, métodos de preparação e ativação), parâmetros reacionais (composição da carga, WHSV, temperatura e pressão), tipos de reatores e combinações com outros processos de reforma (ARORA; PRASAD, 2016).

Embora existam grandes avanços no desenvolvimento de catalisadores para DRM, persiste a necessidade do desenvolvimento de catalisadores mais versáteis a conversão de razões de reagentes diferentes da razão estequiométrica ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 \neq 1$) e/ou resistentes à desativação, seja por sinterização, deposição de carbono ou envenenamento por enxofre. Operar com diferentes razões de reagentes é importante, especialmente, devido às reações paralelas envolvidas no processo, o que pode ocasionar naturalmente uma variação nessa razão de reagentes ao longo do leito catalítico, geralmente dispostos em reatores tubulares (comprimento muito maior que o diâmetro).

A combinação de níquel com molibdênio, ativado na forma de carbetos ($\text{Ni-Mo}_2\text{C}$), mostra-se interessante por apresentar alta atividade na reação de reforma seca, estabilidade e baixo custo em relação ao de metais nobres, no entanto deixa a desejar por não suportar operar sob condições de razão de reagentes não equimolar ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 \neq 1$). A combinação de níquel com tungstênio é ainda pouco explorada na literatura pertinente e, além disso, não foram encontrados relatos prévios empregando o sistema trimetálico NiMoW ativado sob a forma carburada, nem sua aplicação na reação DRM.

2.4 - Resenha precedente dos catalisadores NiMo, NiW e NiMoW

Os metais de transição, amplamente empregados em uma grande variedade de reações de interesse industrial, apresentam atividade catalítica em seus diferentes estados de oxidação, tanto na forma metálica (Me^0) quanto nas formas iônicas, quando combinados a não metais em: sulfetos, nitretos, fosfetos, carbetos e óxidos. Catalisadores bimetálicos, compostos de Ni ou Co combinados a W ou Mo, ativados sob a forma de sulfetos, são tradicionalmente utilizados pela indústria petroquímica

em hidrotratamentos e hidroconversões (**HidroDesSulfurização** - HDS, **HidroDesNitrogenação** - HDN, **HidroCraqueamento Catalítico** – HCC), entre outros processos. A literatura ensina o uso de teores metálicos da ordem de 1-4 % de Ni e Co; 8-16 % Mo; 12-25 % de W; suportados em alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), sílica, sílica-alumina e zeólitas, com áreas específicas da ordem de 100 a 300 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (CERVANTES-GAXIOLA et al., 2012; DA SILVA, 2005; PECORARO; CHIANELLI, 1981). Esses apresentam alta atividade para remoção de enxofre em compostos como mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofeno e benzotiofeno, possibilitando a obtenção de diesel com níveis de enxofre na faixa de 500 a 1000 ppm; entretanto, são pouco ativos na remoção de compostos refratários de dibenzotiofenos (DBT), por exemplo, com grupos alquila nas posições 4 e 6, em relação ao enxofre (4,6-DMDBT) (MENDOZA-NIETO; ROBLES-MÉNDEZ; KLIMOVA, 2015). Os catalisadores do tipo $\text{Co-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são ativos principalmente em reações de HDS, enquanto os do tipo $\text{Ni-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ são ativos em HDS, HDN, saturação parcial de aromáticos (DEMMIN; EXXON-MOBIL, 2000). Os do tipo $\text{Ni-WS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, embora menos utilizados, mostram vantagens na transformação de compostos de tipo DBT e DMDBT (CERVANTES-GAXIOLA et al., 2012). Os compostos ditos refratários, DBT's e DMDBT's, tendem a estar presentes em maiores quantidades nas frações de óleo mais pesadas (diesel e óleo combustível), devido aos seus pontos de ebulição estarem nas mesmas faixas de temperatura ($PE_{\text{DBT}} = 221 \text{ }^\circ\text{C}$, $PE_{4,6\text{-DMDBT}} = 366 \text{ }^\circ\text{C}$) (STANISLAUS; MARAFI; RANA, 2010). Ainda que apresentem alta atividade inicial, a desativação dos catalisadores bimetálicos suportados compromete sua durabilidade, tendo sido reportado como problema em potencial, principalmente quando do uso destes em cargas pesadas, contendo alto teor de asfaltenos e metais (DA SILVA, 2005). Além disso, os convencionais catalisadores bimetálicos suportados não apresentam atividade suficiente de HDS para obtenção de diesel com baixíssimos níveis de enxofre ($< 15 \text{ ppm de S}$) sobre condições normais de operação. Para tal requerem condições de operação extremas, tais como alta temperatura, baixa velocidade espacial e alta pressão parcial de hidrogênio. Condições extremas de operação geralmente conduzem a uma rápida desativação dos catalisadores, acarretando em rendimento reduzido e tempos de campanha mais curtos (STANISLAUS; MARAFI; RANA, 2010).

Muitos trabalhos foram realizados propondo diferentes composições e configurações, objetivando o desenvolvimento de catalisadores para HDT mais ativos e duráveis. Estudos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) foram usados para avaliar a possível ação de catalisadores

trimetálicos compostos por sulfetos de tungstênio e molibdênio, promovidos por níquel ou cobalto. Os resultados (**Figura 5**) mostraram que catalisadores de MoW promovidos por Co não apresentam atividade superior em HDS, em relação aos tradicionais CoMo e CoW suportados em alumina. Entretanto, foi observado que catalisadores MoW promovidos por Ni seriam mais ativos em reações de HDS de compostos refratários como dibenzotiofenos (DBT), o que está de acordo também com a estabelecida curva Volcano de energia dos metais de transição sulfetados (MENDOZA-NIETO; ROBLES-MÉNDEZ; KLIMOVA, 2015).

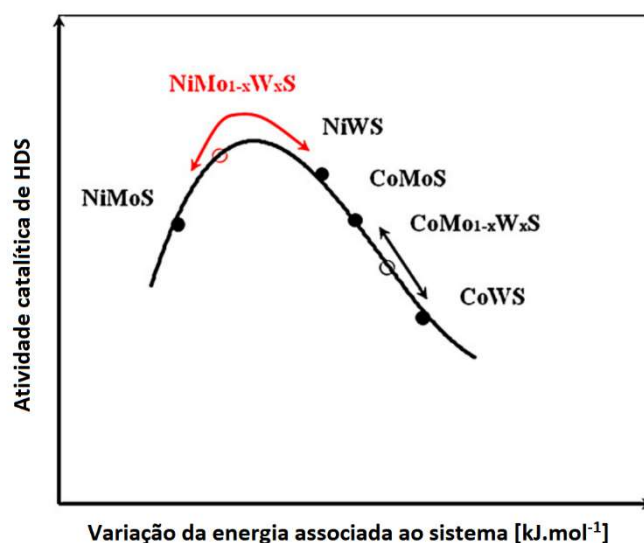


Figura 5: Representação da curva Volcano de atividade em HDS pela variação da energia associada ao sistema catalítico (adaptado de STANISLAUS, MARAFI e RANA; 2010).

O catalisador trimetálico Nebula (do inglês **New Bulk Activity**), produzido pela Exxon-Mobil, faz parte de uma geração de catalisadores que, empregado no processo HDT, é capaz de remover enxofre de compostos refratários. É um composto trimetálico mássico, ativado como sulfeto (S-NiMoW), descrito pela patente como sendo $[(X)_b(Mo)_c(W)_dO_z]$, em que X é um metal não nobre do grupo VIII, com razão $b/(c+d)$ contendo preferencialmente Ni no intervalo entre 0,75 a 1,5; preferencialmente com razões equimolares de Mo e W (DEMMIN; EXXON-MOBIL, 2000). Nebula foi reportado como sendo, ao menos, três vezes mais ativo do que os tradicionais bimetálicos suportados (MENDOZA-NIETO; ROBLES-MÉNDEZ; KLIMOVA, 2015). Entretanto, esse catalisador apresenta baixa área específica ($10-60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e por ser um composto mássico mantém alto teor de metal ativo inacessível, acarretando em custos mais elevados quando comparado a catalisadores suportados (CERVANTES-GAXIOLA et al., 2012).

A metodologia de preparação do Nebula, intitulada por decomposição na temperatura de ebulição (*boiling decomposition*), descreve a síntese a partir dos sais

de nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, heptamolibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e meta-tungstato de amônio $[(\text{NH}_4)_5 \cdot \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$. Segundo a referida patente, o procedimento para a obtenção do precursor do catalisador NiMoW consiste na dissolução, em água, dos sais de nitrato de níquel, molibdato de amônio e meta-tungstato de amônio, de modo a obter solução com razões atômicas $\text{Ni}/(\text{Mo}+\text{W}) = 1$, em que $\text{Mo}/\text{W} = 1$ ($\text{Ni}:\text{Mo}:\text{W} = 2:1:1$). O pH da solução contendo os três íons metálicos é ajustado ($\text{pH} = 10$) pela adição de solução aquosa concentrada de hidróxido de amônio. Posteriormente, a solução homogênea resultante é aquecida e mantida na temperatura de ebulição, sob refluxo e agitação por 3 h. A precipitação do produto desejado é promovida pelo deslocamento do pH de 10 para 7. Ao atingir pH igual a 7, o aquecimento é cessado e a suspensão contendo o precipitado é filtrada a frio, o precipitado lavado com água e posteriormente seco em estufa, dando origem ao precursor na forma amoniacal denominado $\text{NH}_4\text{-NiMoW}$ (DEMMIN; EXXON-MOBIL, 2000).

Da Silva (2005) realizou em seu estudo, a síntese, ativação, caracterização e avaliação catalítica de sulfetos trimetálicos mássicos (NiMoW-S) na reação de HDS de tiofeno, utilizando como referência de comparação um catalisador comercial $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para tal, baseou-se no método de síntese de coprecipitação anteriormente descrito pela patente NEBULA, substituindo o meta-tungstato de amônio por para-tungstato de amônio $[(\text{NH}_4)_{10} \cdot \text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ (DA SILVA, 2005). O catalisador obtido apresentou características semelhantes às descritas na patente NEBULA e a atividade em HDS de tiofeno observada foi superior ao catalisador de referência. Da Silva (2005) estabelece ainda as melhores condições para a calcinação do precursor $\text{NH}_4\text{-NiMoW}$, ativação e reação, entre outros.

A referida patente revela que os catalisadores trimetálicos NEBULA partem do princípio da formação de estruturas do tipo hidróxidos duplos lamelares (LDH, do inglês *layered double hydroxide*). A estrutura de referência é o molibdato de níquel e amônio, formado por lâminas compostas por hidróxido de níquel ligadas e ânions molibdato posicionados nas galerias entre as lamelas (LEVIN; SOLED; YING, 1996). No catalisador NEBULA, quando o molibdênio é parcialmente substituído por tungstênio, ocorre a formação de uma fase parcialmente amorfa e, quando da decomposição/sulfetação, culminam em um catalisador mais ativo em HDT em comparação ao material contendo apenas NiMo (DEMMIN; EXXON-MOBIL, 2000).

2.4.1 - Hidróxidos Duplos Lamelares

Os LDHs despertaram grande interesse científico, devido a seu potencial em aplicações diversas, tais como precursores para catalisadores, adsorventes, trocadores de ânions, condutores iônicos, tecnologias de separação por membranas, filtração, liberação controlada de ânions, materiais eletroativos e fotoativos (RIVES, 2002; RIVES; ANGELES ULIBARRI, 1999; VAYSSE et al., 2002).

Em catálise observa-se seu uso como hidróxido e seus derivados, em reações de hidrogenação, polimerização, reforma a vapor, catalisadores básicos e como suporte para catalisadores (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Os LDHs são também conhecidos como estruturas do tipo hidrotalcita, em referência a uma classe de argilas minerais aniônicas de estrutura lamelar (WANG et al., 2017).

A hidrotalcita é um mineral composto por hidroxicarbonato de magnésio e alumínio $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, foi descoberta na Suécia em torno de 1842, ocorre na natureza na forma de placas folheadas e contorcidas ou massas fibrosas. Outras argilas minerais de diferentes composições, entre estas a chamada piroaurita, composta de hidroxicarbonato misto de magnésio e ferro, foram posteriormente reconhecidas como sendo isoestruturais com a hidrotalcita, por apresentarem semelhanças isomórficas. No ano de 1970, surge a primeira patente, referenciando a estrutura do tipo hidrotalcita como um excelente precursor para a preparação de catalisadores de hidrogenação (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

A fórmula geral para os LDHs é descrita como $[\text{Me}^{2+}_{(1-x)}\text{Me}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, consistem em um empilhamento de lâminas (lamelas) do tipo brucita $[\text{Me}(\text{OH})_2]^-$, em que cátions divalentes (Me^{2+}) podem ser parcialmente substituídos por cátions trivalentes (Me^{3+}) de raio iônico semelhante. Estas substituições geram cargas positivas nas lamelas, que são compensadas pelos ânions interlamelares (A^{n-}) tais como OH^- e NO_3^- (GUO et al., 2001).

Moléculas de água também estão presentes nesses espaços entre as lamelas, contribuindo para a estabilização da estrutura, criando uma rede de ligações de hidrogênio entre os hidróxidos das lamelas e os ânions interlamelares (VAYSSE et al., 2002). As moléculas de H_2O apresentam-se fracamente ligadas, possibilitando sua remoção sem comprometimento da estrutura (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

LEVIN, SOLED e YING, (1996) mostram que o molibdato de níquel e amônio (composto de referência do catalisador trimetálico Nebula) é um composto lamelar, apresentando fases mistas de hidróxidos metálicos metaestáveis. Sua estrutura é trigonal com célula unitária hexagonal e fórmula molar $[(\text{NH}_4)\text{H}_{2x}\text{Ni}_{3-x}\text{O}(\text{OH})(\text{MoO}_4)_2]$, em que $0 \leq x \leq 3/2$, com razão Ni/Mo, variando de 0,75 a 1,5. As lamelas são formadas por hidróxido de níquel octaédricos e tetraedros de molibdato. Entre essas lamelas existem íons de amônio (NH_4^+). A representação da estrutura pode ser vista na Figura 6.

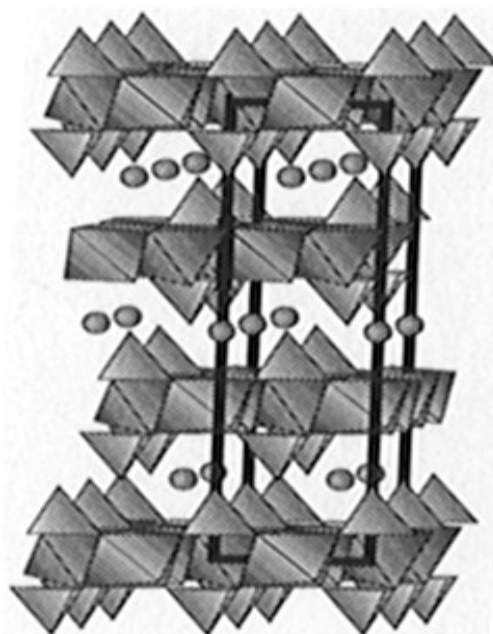


Figura 6: Estrutura da hidrotalcita de molibdato de níquel e amônio (adaptado de LEVIN, SOLED e YING, 1996)

CHEN e colaboradores (2014) observam que a estrutura lamelar do tipo hidrotalcita desempenha papel fundamental na atividade catalítica dos catalisadores NEBULA. Nesse trabalho, os autores preparam estruturas do tipo hidrotalcita, substituindo parcialmente o Ni por Zn na estrutura do catalisador ($\text{Ni}_x\text{Zn}_y\text{MoW}$). Observou-se que o catalisador obtido apresenta atividade superior ao catalisador comercial de referência $\text{CoNiMoW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, produzido pela SINOPEC, quando testado na reação de HDS de 4,6-DMDBT (CHEN et al., 2014).

As propriedades mais interessantes dos óxidos obtidos pela calcinação dos HDLs são: alta área específica; propriedades básicas; formação de mistura homogênea com pequenos tamanhos de cristalito; estabilidade térmica; apresentam efeito memória, permitindo a reconstrução da estrutura original do tipo hidrotalcita,

sob condições amenas, quando expostos a tratamento térmico na presença de água e ânions (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Tendo em vista que os cátions se encontram altamente dispersos na estrutura dos HDLs, catalisadores obtidos por meio da decomposição térmica destes, normalmente apresentam alta dispersão de sítios metálicos (RIVES; ANGELES ULIBARRI, 1999; WANG et al., 2017).

Uma grande variedade de hidróxidos metálicos pode ser combinada na formação das lamelas $[\text{Me}^{2+}_{(1-x)}\text{Me}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}$, sendo observados, por exemplo (FORANO et al., 2006):

Cátion monovalente (Me^{1+}): Li;

Cátions divalentes (Me^{2+}): Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Cd;

Cátions trivalentes (Me^{3+}): Sc, Y, V, Ce, Cr, Mn, Fe, Ni, Ag, Au, Al, Ga e In;

Cátions tetravalentes (Me^{4+}): Zr, Pd e Sn.

Pode ser observada também uma grande variedade de combinações de elementos formando ânions de compensação das lamelas $[\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, como por exemplo (FORANO et al., 2006):

Haletos (F, Cl, Br, I): F^- , Cl^- , Br^- e I^- .

Ânions orgânicos (C): CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO}^-$, PPS, PVS etc.

Complexos metálicos (Cr, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Cu e Zn): $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$

Oxi-ânions não metálicos (B, C, Si, N, P, As, O, S, Se, Te, Cl): OH^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , BO_3^{3-} , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ etc.

Oximetalatos (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re) - VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , $\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{12-}$, $\text{W}_{12}\text{O}_{29}^{6-}$ etc.

Uma vantagem apresentada pelos precursores com estruturas lamelares é que estes resultam em óxidos mistos com elevada área específica, devido ao fato de produzirem compostos voláteis durante a calcinação, que podem gerar porosidade e elevar a área específica final obtida (AMAYA et al., 2015).

3 - Materiais e métodos

3.1 - Materiais utilizados

3.1.1 - Gases

Hélio (He) (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza);

Hidrogênio (H₂) (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza);

Nitrogênio (N₂) (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza);

Metano (CH₄) (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza);

Dióxido de Carbono (CO₂) (LINDE GASES LTDA, 99,995 % de pureza);

Mistura 30 % v/v N₂/He (LINDE GASES LTDA);

Mistura 5 % v/v CO/He (LINDE GASES LTDA);

Mistura 0,5 % v/v O₂/N₂ (LINDE GASES LTDA).

3.1.2 - Reagentes

Nitrato de níquel P.A. hexahidratado (≥97,0 %) [Ni(NO₃)₂.6H₂O] (VETEC);

Heptamolibdato de amônio (≥ 99,0 %) [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4(H₂O)] (FLUKA);

Para-tungstato de amônio (99,99 %) [(NH₄)₁₀W₁₂O₄₁.5(H₂O)] (ALDRICH);

Óxido de tungstênio (VI) (≥ 99,0 %) [WO₃] (ALDRICH);

Óxido de molibdênio (VI) (≥99,5 %) [MoO₃] (ALDRICH);

Hidróxido de amônio (30-32 %) P.A. [NH₄OH] (VETEC);

3.2 - Metodologia de síntese dos catalisadores

Os carbetos de NiMo, NiW e NiMoW foram obtidos por meio da carburação de seus respectivos precursores, sintetizados por coprecipitação, a partir de soluções aquosas amoniacais homogêneas contendo os íons de níquel, molibdênio e tungstênio, com razões atômicas específicas (Ni:Mo:W=2:1:1, Ni:Mo=1:1 e Ni:W=1:1). A metodologia utilizada foi adaptada do procedimento descrito por Da Silva (2005), empregado na obtenção do precursor do catalisador NiMoW-S, que por sua vez teve origem na síntese do catalisador comercial NEBULA, descrita na patente WO 00/42119 (DA SILVA, 2005; DEMMIN; EXXON-MOBIL, 2000). Os precursores bimetálicos NiMo e NiW foram obtidos com metodologia análoga à utilizada para síntese do precursor trimetálico NiMoW, utilizando concentração de íons metálicos e variação de pH semelhantes.

3.2.1 - Síntese dos precursores dos carbetos de NiMoW, NiMo e NiW

Precursor trimetálico – NiMoW. Uma solução (“A”) foi obtida adicionando-se para-tungstato de amônio (9,7 g), hidróxido de amônio (150 mL, 30-32 % m/m) e água (150 mL) em um béquer de 500 mL. A suspensão formada (pH \cong 13) foi mantida sob agitação magnética vigorosa e aquecimento por indução, na temperatura de 90 °C, por 2 h, até a completa dissolução do sal de tungstênio. Uma segunda solução (“B”) foi preparada, em béquer de 100 mL, pela dissolução de nitrato de níquel (21,5 g) e molibdato de amônio (6,5 g) em água (30 mL) e mantida sob agitação magnética vigorosa por 5 min, na temperatura ambiente (25 °C), até a completa dissolução dos sais de níquel e molibdênio. Uma terceira solução (“C”) foi obtida vertendo-se a solução B sobre a solução A, seguida pela adição de hidróxido de amônio (120 mL, 30-32 % m/m) para ajuste de pH (pH \cong 10).

Precursor bimetálico - NiMo. Uma solução (“A₁”) foi preparada, em béquer de 500 mL, dissolvendo-se nitrato de níquel (21,5 g) em água (50 mL) e hidróxido de amônio (50 mL, 30-32 % m/m). Essa foi mantida sob agitação magnética vigorosa por 5 min, na temperatura ambiente (25 °C), até a completa dissolução do sal de níquel. Uma segunda solução (“B₁”) foi obtida, em béquer de 500 mL, pela dissolução de molibdato de amônio (13,0 g) em água (130 mL), sendo mantida sob agitação por 5 min, na temperatura ambiente (25 °C), até a completa dissolução do sal de

molibdênio. Uma terceira solução (“C₁”) foi preparada vertendo-se a solução B sobre a solução A, seguida pela adição de hidróxido de amônio (120 mL, 30-32 % m/m) para ajuste de pH (pH \cong 10).

Precursor bimetálico - NiW. Uma solução (“A₂”) foi obtida, em béquer de 500 mL, adicionando-se para-tungstato de amônio (9,7 g), hidróxido de amônio (120 mL, 30-32 % m/m) e água (150 mL). A suspensão inicialmente formada (pH \cong 13) foi mantida sob agitação magnética vigorosa e aquecimento por indução, na temperatura de 90 °C, por 2 h, até a completa dissolução do sal de tungstênio. Uma segunda solução (“B₂”) foi preparada, em béquer de 100 mL, pela adição de nitrato de níquel (10,8 g) e água (30 mL), mantida sob agitação magnética vigorosa por cinco min, na temperatura ambiente (25 °C), até a completa dissolução do sal de níquel. Uma terceira solução (“C₂”) foi obtida, vertendo-se a solução B sobre a solução A, seguida da adição de hidróxido de amônio (120 mL, 30-32 % m/m) para ajuste de pH (pH \cong 10).

Coprecipitação dos precursores. O procedimento empregado na etapa de coprecipitação foi individualmente aplicado a cada uma das três soluções precursoras (“soluções-mãe”) anteriormente descritas. O aparato experimental utilizado, esquematizado na **Figura 7**, consiste em um balão de vidro com duas bocas e fundo redondo (1 L), um condensador, um banho termostatizado, uma cuba de vidro contendo óleo de silicone e uma placa de aquecimento com agitação magnética.

Cada uma das soluções foi transferida para o balão e a este foi acoplado o condensador, responsável pelo refluxo. Pelo casco desse condensador foi mantida circulação de água na temperatura de 20 °C, com o auxílio do banho termostatizado. O balão foi posicionado e mantido parcialmente imerso na cuba contendo óleo de silicone, aquecida por indução (T \cong 120 °C). O conteúdo do balão e o óleo de silicone condido na cuba foram mantidos, sob agitação vigorosa, com o auxílio de barras magnéticas cilíndricas revestidas de teflon. Os valores de pH foram aferidos com o auxílio de um potenciômetro eletrônico (pHmetro), a cada 30 min, em temperatura próxima a ambiente, retirando-se periodicamente alíquotas de 5 mL, as quais foram posteriormente reincorporadas ao meio reacional.

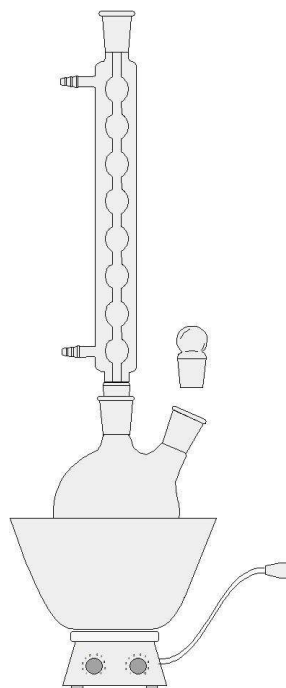


Figura 7: Aparato experimental utilizado para a precipitação dos precursores.

Transcorridas 3 h, o sistema de refluxo foi removido do balão reacional. O balão reacional foi mantido sob aquecimento e agitação, até que, após ter sido atingido o pH final igual a 7, o aquecimento foi suprimido com a remoção do banho de silicone. A suspensão resultante foi mantida sob agitação, em temperatura ambiente ($T \cong 25 \text{ }^\circ\text{C}$), por um período de aproximadamente 15 h. O sólido precipitado foi separado por filtração a vácuo, em funil de buchner, utilizando filtro de papel quantitativo. O precipitado obtido foi seco em estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, por um período de aproximadamente 24 h.

Calcinação dos precursores

Os precursores foram submetidos a tratamento térmico de calcinação sob atmosfera inerte para promover a remoção de água, amônia e nitratos remanescentes da síntese. Para tal, amostras dos precursores NiMoW, NiMo e NiW, de aproximadamente 1,0 g, foram acondicionadas em reatores de quartzo e, sob vazão de 150 mL min^{-1} de N_2 , aquecidas a uma taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $300 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo na temperatura final por 1 hora. As condições de calcinação dos precursores foram baseadas nos melhores resultados previamente obtidos por (DA SILVA, 2005).

3.2.2 -Ativação dos precursores - Síntese dos carbetos

A ativação dos catalisadores NiMoW, NiMo e NiW foi conduzida utilizando a técnica de Carburacão à Temperatura Programada – TPC. Foram avaliadas diferentes temperaturas finais de carburacão (650, 750, 850 °C), diferentes tempos de isoterma na temperatura final (zero, 2 e 4 h), mantendo-se constantes a taxa de aquecimento (2,5 °C min⁻¹), composição de mistura carburante 20 % CH₄/H₂ e WHSV (500 mg / 150 mL min⁻¹). Tendo em vista que os carbetos são sabidamente materiais pirofóricos, quando necessária exposição ao ar atmosférico, para a realização de sua caracterização, as amostras foram previamente passivadas sob vazão de mistura 0,5 % O₂/N₂ (10 mL min⁻¹), conforme procedimentos descritos detalhadamente na **seção 3.4**.

3.3 - Caracterização

Os precursores e catalisadores carburados nas diferentes condições foram caracterizados, antes e após as avaliações catalíticas, utilizando-se de diferentes técnicas, das quais se pode destacar:

3.3.1 - Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química elementar mássica das amostras foi determinada com o auxílio da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX). Esse método permitiu a determinação semiquantitativa da composição mássica de amostras por meio de uma análise rápida e de baixo custo.

Para tal, foi utilizado de um espectrômetro de raios X modelo RIX3100 da Rigaku, operando com um tubo de raios X de 4 kW (150 mA) com ânodo de ródio. Porções de 350 mg de amostra foram prensadas em pastilhas finas com 10 mm de diâmetro, utilizando pressões da ordem de 3-4 ton m⁻².

3.3.2 - Análises em temperatura programada

As técnicas de análise em temperatura programada (decomposição, redução, oxidação, carburação e dessorção) foram utilizadas como ferramentas qualitativas e quantitativas de identificação, relacionando características e propriedades das amostras com a temperatura e atmosfera às quais estão submetidas.

Estes ensaios foram conduzidos em uma unidade de avaliação multipropósito, que possibilita uma diversidade de caracterizações, tais como as técnicas a temperatura programada, fisissorção de N_2 e quimissorção de CO. A unidade multipropósito utilizada é composta por um painel seletor e controlador de gases, ligado em série a um reator e a um espectrômetro de massas. Uma representação esquemática simplificada da unidade multipropósito utilizada pode ser observada na **Figura 8**, apresentada a seguir:

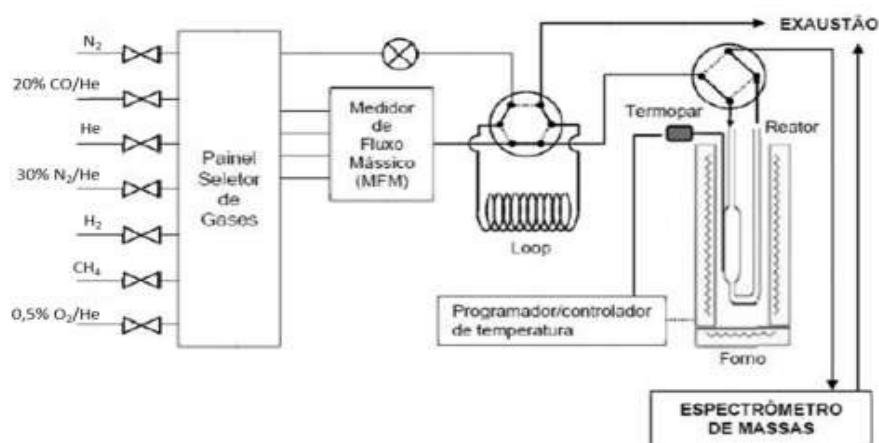


Figura 8: Esquema da unidade multipropósito (reprodução de FEITOSA, 2011).

O controle de vazão dos gases é realizado por um controlador de fluxo mássico (modelo 247, com 4 canais da MKS) e/ou volumes em pulso (loop de 2,39 mL), podendo ser utilizados diferentes gases (puros e em misturas). Foi utilizado um reator de quartzo em formato de "U", acondicionado em forno tubular com controlador/programador de temperatura (modelo TH 90DP-201-000 da THERMA), possibilitando o aquecimento a altas temperaturas (1000 °C), com taxas programáveis. Os diferentes experimentos e análises foram sondados e analisados *on line*, com o auxílio de um espectrômetro de massas (modelo QME 200 da Pfeiffer Vacuum), possibilitando o monitoramento dos diferentes sinais (m/z) de íons,

representativos de diferentes espécies gasosas, presentes nas misturas reacionais e produzidas nas reações.

3.3.2.1 - Decomposição à Temperatura Programada (TPDec)

Os ensaios de TPDec foram realizados na unidade multipropósito anteriormente descrita, sob atmosfera inerte, para determinação dos gases produzidos durante o processo de calcinação dos precursores (decomposição térmica) em função da temperatura a qual estão submetidos.

Para tal, porções de 500 mg das amostras foram aquecidas, sob vazão de 75 mL min⁻¹ de He, da temperatura ambiente até 300 °C, a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, permanecendo isotermicamente na temperatura final por 1 hora. Os gases efluentes do reator foram analisados por espectrometria de massas, acompanhando-se a produção de H₂O [m/z = 18 (100 %), 17 (21 %)], NH₃ [m/z = 17 (100 %) e 16 (80 %)], N₂ [m/z = 28 (100 %)], NO [m/z = 30 (100 %)], e N₂O [m/z = 44 (100 %)].

3.3.2.2 - Carburacão à Temperatura Programada (TPC)

Os ensaios de TPC com mistura de CH₄/H₂ e CH₄/He foram realizados na unidade multipropósito anteriormente descrita, para obtenção dos perfis de carburacão e determinação das temperaturas de carburacão dos catalisadores. Para tal, foram utilizadas porções de 100 mg de amostra dos precursores previamente calcinados a 300 °C sob vazão de N₂. Estas foram secadas *in situ* a 150 °C por 1 hora, sob vazão de 50 mL min⁻¹ de He, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

TPC com mistura CH₄/H₂: Após secagem da amostra, aguardou-se o resfriamento natural do sistema para, então, trocar o fluxo de He pela mistura carburante 20 % v/v CH₄/H₂ (100 mL min⁻¹).

TPC com CH₄/He: Após a etapa de secagem da amostra e o resfriamento do sistema, a vazão de He foi trocada por 100 mL min⁻¹ de mistura 50 % v/v CH₄/He.

Em seguida, após a estabilização dos sinais do espectrômetro de massas, para cada caso, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 900 °C,

a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹. Por espectrometria de massas foram analisadas as produções de H₂O (m/z = 18) e CO (m/z = 28).

3.3.2.3 - Oxidação à Temperatura Programada (TPO)

Os ensaios de TPO foram realizados para a obtenção dos perfis de oxidação dos catalisadores carburados, antes e após 20 h de reação.

TPO com CO₂ em unidade multipropósito: 100 mg de amostra dos catalisadores carburados (passivados) foram aquecidos, da temperatura ambiente até 900 °C, a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹, sob vazão de 100 mL min⁻¹ de mistura 50 % CO₂/He. Os gases efluentes do reator foram analisados por espectrometria de massas, acompanhando-se a produção de CO (m/z = 28).

TPO com O₂ em balança termogravimétrica: amostras dos catalisadores carburados, antes da reação e após 20 h de reação, foram aquecidas a uma taxa de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 1000 °C, sob vazão de 100 mL min⁻¹ de mistura 20 % O₂/N₂. Foi utilizada uma balança termogravimétrica com calorimetria diferencial de varredura (TGA/DSC), modelo STA7300, da marca Hitachi, que possibilitou acompanhar a variação de massa e fluxo de calor em função da temperatura.

3.3.3 - Difratomia de raios X (DRX)

As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas a partir dos difratogramas de raios X, obtidos em difratômetro modelo Miniflex da Rigaku, radiação CuK α ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$), variando-se o ângulo de difração 2θ de forma contínua, a uma velocidade de 2° min⁻¹, a um passo de 0,05°, no intervalo de 2° < 2θ < 90°.

A identificação qualitativa das fases foi realizada com o auxílio do software Jade-5, que possibilitou a comparação dos difratogramas obtidos com fichas cristalográficas padrão catalogadas no ICDD (do inglês *The International Centre for*

Diffraction Data), contidas no banco de dados PDF (do inglês *Powder Diffraction Files*).

O Software Jade-5 possibilitou também o cálculo da dimensão dos cristalitos presentes, relacionando as larguras dos picos de difração a meia altura com a equação de Scherrer.

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Equação 2

Em que:

τ : dimensão média dos cristalitos na direção (h k l) escolhida [Å];

K: constante relacionada ao formato das partículas [usualmente = 0.94, esfera];

λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética [Cu K α = 1.54056 Å];

θ : ângulo de incidência da radiação (metade do ângulo de difração 2 θ /2) [radianos];

β : largura do pico a meia altura, descontada influência instrumental. Sendo $\beta^2 = B^2 - b^2$, sendo B = FWHM e b = alargamento instrumental, calculado com padrão de CeO₂ (b = 0,1333 radianos).

O método de Rietveld poderá ser aplicado para refinamento das estruturas cristalinas. Com o auxílio do software FULLPROF SUITE, será possível o cálculo dos parâmetros de rede das estruturas cristalinas presentes nos catalisadores, permitindo a quantificação mássica das fases, a determinação da existência de defeitos e da formação de soluções sólidas.

3.3.4 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de FTIR foi utilizada para identificação e determinação de características estruturais, da natureza dos grupamentos moleculares presentes nos precursores dos catalisadores. Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Spectrum 100, da marca Perkin Elmer, operado na região do infravermelho

médio (4000-400 cm^{-1}), utilizando detector DTGS. As amostras foram empastilhadas com KBr, utilizando diluição 100:1 (100 mg KBr para 1 mg de amostra), empregando pressões da ordem de 3-4 ton m^{-2} . Um total de 32 varreduras foram realizadas em cada amostra, com resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.5 - Fisissorção de Nitrogênio na temperatura do N₂ líquido

A análise das isotermas de adsorção/dessorção física de gases em sólidos representa o método padrão, tradicional e amplamente utilizado, para a investigação da natureza das superfícies e estruturas de poros de materiais porosos (SCHNEIDER, 1995; SING; IUPAC, 1982).

As medidas de área específica (S_g) e estimativas de diâmetro e volume de poros (P_d e P_v , respectivamente) foram realizadas com o auxílio da técnica de fisissorção de N₂ na temperatura do N₂ líquido (métodos BET e BJH), em equipamento ASAP 2020, da marca Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas a 110 °C sob vácuo.

3.3.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para analisar a morfologia dos materiais em diferentes ampliações (da ordem de 20.000 vezes). As micrografias foram obtidas nos seguintes equipamentos e condições: A) MEV da marca FEI Company, modelo Quanta200, instalado no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM/COPPE/UFRJ), utilizando detector de elétrons secundários (ETD), com voltagem de aceleração 30 kV, distância de trabalho WD 10,0 mm e diâmetro do feixe de elétrons SPOT 3,0; B) MEV da marca FEI Company, modelo Quanta400 FEG, instalado no Laboratório de Caracterização do Núcleo de Catálise (NUCAT/COPPE/UFRJ), utilizando detector de elétrons secundários (ETD), com tensão de aceleração 30 kV, distância de trabalho WD 10,1 mm e diâmetro do feixe de elétrons SPOT 3,0. Em ambos os casos, as

amostras foram previamente metalizadas, por plasma, com uma fina camada de ouro.

3.3.7 – Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman permite, em poucos segundos, obter informações químicas e estruturais de materiais orgânicos e inorgânicos, auxiliando sua identificação e foi utilizada para estudo das espécies de carbono presentes nas amostras NiMo, NiW e NiMoW, quando estas foram ativadas na forma de carbetos, antes e após sua avaliação catalítica. Utilizou-se de um espectrofotômetro modelo HR800UV da Horiba Jobin Yvon, equipado com laser vermelho de He-Ne (632 nm), detector CCD (resfriado a -70 °C). O foco do laser sobre as amostras foi realizado com o auxílio de um microscópio ótico modelo BX41, da Olympus, equipado com lentes com magnitudes de aumentos de 10, 50 e 100 vezes. Os espectros foram obtidos na região espectral de 1000 a 1800 cm^{-1} , com fenda 100 μm , filtro de densidade ótica D1, tempo de exposição 50 s e 3 repetições por passo.

3.4 - Avaliação catalítica

A avaliação catalítica dos carbetos de NiMo, NiW e NiMoW, na reação de DRM, foi conduzida em unidade composta por um painel de controle de gases, ligado em série a um reator e a um cromatógrafo a gás (esquema representativo Figura 9).

Foi utilizado um reator de quartzo em forma de “U”, operado a pressão atmosférica, acondicionado em forno tubular com controlador/programador de temperatura modelo TH 90DP-201-000 da THERMA, possibilitando o aquecimento a altas temperaturas, com taxas programáveis. As misturas de gases utilizadas como reagentes nos experimentos de avaliação catalítica (CH_4 , CO_2 e N_2) foram dosadas com o auxílio de um sistema regulador de fluxo mássico modelo E-75000-RDD da Bronkhorst. As composições das cargas de reagentes e produtos da reação foram determinadas com o auxílio de um cromatógrafo a gás modelo GC-2014 da Shimadzu, equipado com dois sistemas de separação e detecção: 1) Coluna de

separação capilar modelo Carboxen-1010 plot (30 m x 0,32 mm #35789-02A), da Supelco, utilizando arraste de hidrogênio, sendo a detecção realizada por FID e TCD; 2) Coluna de separação capilar, do tipo peneira molecular, modelo CP-Molsieve 5A (25 m x 0,53 mm #CP7538) da Varian, utilizando arraste de argônio e detecção realizada por TCD.

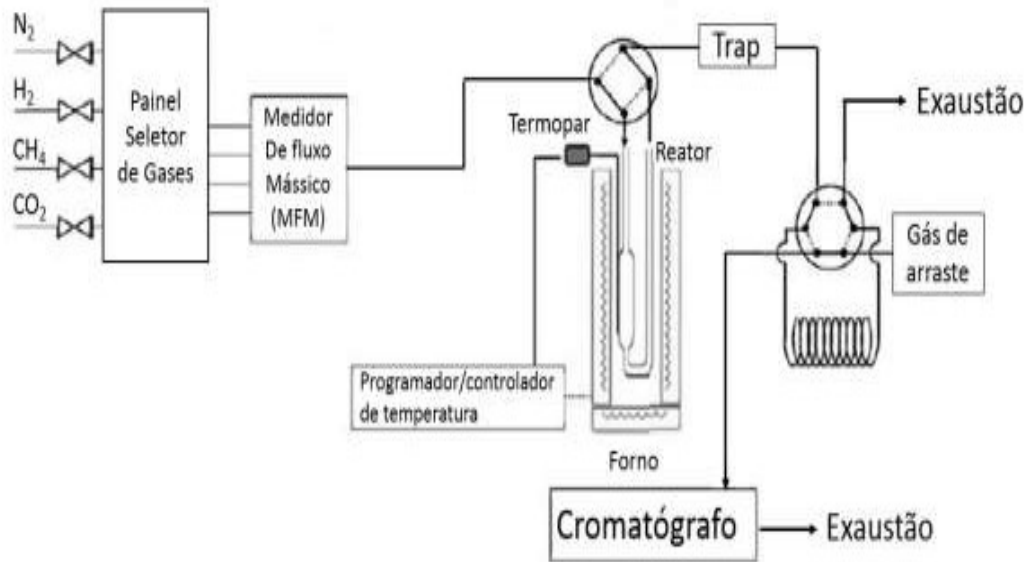


Figura 9: Esquema da unidade de avaliação catalítica (reprodução de OLIVEIRA, 2016).

O desempenho dos catalisadores foi avaliado em função da conversão de reagentes (X_{CH_4} e X_{CO_2}) a produtos, da razão entre as concentrações de produtos (H_2 e CO) na saída do reator e rendimento de hidrogênio.

$$X_{CH_4} \% = \frac{\eta_{CH_4\text{entrada}} - \eta_{CH_4\text{saída}}}{\eta_{CH_4\text{entrada}}} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$X_{CO_2} \% = \frac{\eta_{CO_2\text{entrada}} - \eta_{CO_2\text{saída}}}{\eta_{CO_2\text{entrada}}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{Razão } H_2/CO = \frac{\eta_{H_2\text{saída}}}{\eta_{CO\text{saída}}} \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{Rendimento } H_2 \% = \frac{\eta_{H_2\text{saída}}}{2 \cdot \left(\frac{\eta_{CH_4\text{entrada}} - \eta_{CH_4\text{saída}}}{\eta_{CH_4\text{entrada}}} \right)} \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

A fim de determinar a ocorrência de conversão térmica que possa mascarar ou interferir na avaliação catalítica, foi realizada uma reação “branco”, na ausência de catalisador, na condição padrão de análise, utilizando 500 mg de carvão de silício, na temperatura de 800 °C, a pressão atmosférica, com uma vazão total de 50 mL min⁻¹ e razão de reagentes CH₄/CO₂ = 1 (20 % de N₂ como padrão interno). O erro experimental associado à unidade de avaliação catalítica foi estimado em ± 2,2 %, calculado por meio da análise teste T- student (confiança de 95 %), a partir de experimentos em triplicata, empregando a amostra Ni-WC carburada a 850 °C, utilizando 50 mL min⁻¹ de mistura CH₄/CO₂ = 1 (20 % de N₂ como padrão interno), T = 800 °C e P = 1 atm.

3.4.1 – Avaliação da influência da temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de reforma seca de metano (CH₄/CO₂ = 1, T = 800 °C, P = 1 atm).

Para essa avaliação catalítica, as amostras foram inicialmente carburadas (*“in situ”*), por temperatura programada de carburação (TPC), utilizando porções de 500 mg dos precursores NiMo, NiW e NiMoW, previamente calcinados a 300 °C. Acondicionadas em reatores de quartzo (forma de U) e mantidas sob vazão de 150 mL min⁻¹ de mistura 20 % CH₄/H₂, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (30 °C) até a temperatura final (650, 750 ou 850 °C), a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹ e, mantidas isotermicamente na temperatura final por um período de 2 h. Em seguida, trocou-se a vazão de mistura carburante por gás inerte (50 mL min⁻¹ de N₂) e ajustou-se a temperatura para 800 °C. Uma vez estabilizada a temperatura, foi iniciada a avaliação de desempenho catalítico na reação de DRM, na temperatura de 800 °C, a pressão atmosférica (P = 1 atm), utilizando como carga reacional, mistura composta por 40 % CH₄, 40 % CO₂ e 20 % de N₂ (CH₄/CO₂ = 1), a uma vazão total de 50 mL min⁻¹. A reação foi periodicamente acompanhada por análise dos produtos por cromatografia gasosa, durante aproximadamente 20 h, sendo a primeira injeção realizada 10 min após o início e as demais a cada 1,5 h. O procedimento adotado para carburação (*in situ*) e avaliação catalítica das amostras pode ser observado no diagrama da **Figura 10**.

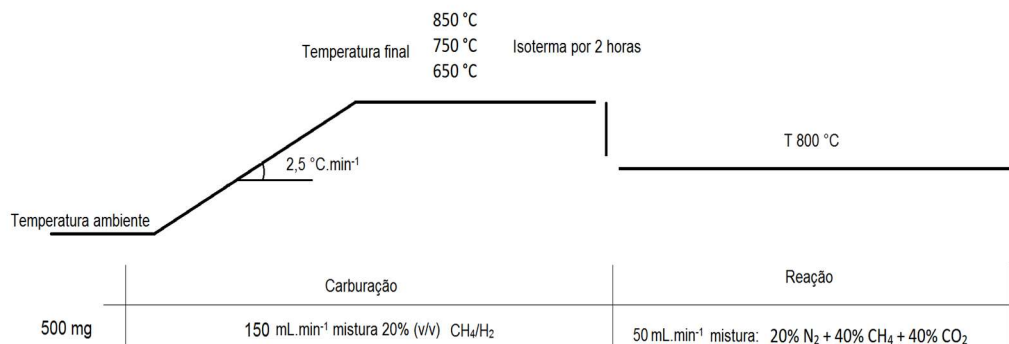


Figura 10: Procedimento de carburação “*in situ*” e reação – avaliação da influência da temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $T=800\text{ °C}$ e $P=1\text{ atm}$).

Devido ao conhecido caráter pirofórico dos carbetos, para a realização de algumas das caracterizações, os materiais recém carburados (*ex situ*) foram submetidos um procedimento de passivação, que cria uma fina camada de óxido metálico superficial, com a função de proteger os compostos contra oxidação. Para tal, após a conclusão da etapa de carburação, retirou-se o forno tubular e aguardou-se o resfriamento natural do sistema (reator com amostra), ainda sob vazão de mistura carburante. Em seguida, quando as amostras atingiram temperatura próxima do ambiente, foram submetidas a uma vazão de 10 mL min^{-1} de mistura 0,5 % O_2/N_2 , durante um período de 12-15 h (*overnight*). O procedimento adotado para carburação / passivação *ex situ* das amostras pode ser observado no diagrama da **Figura 11**:

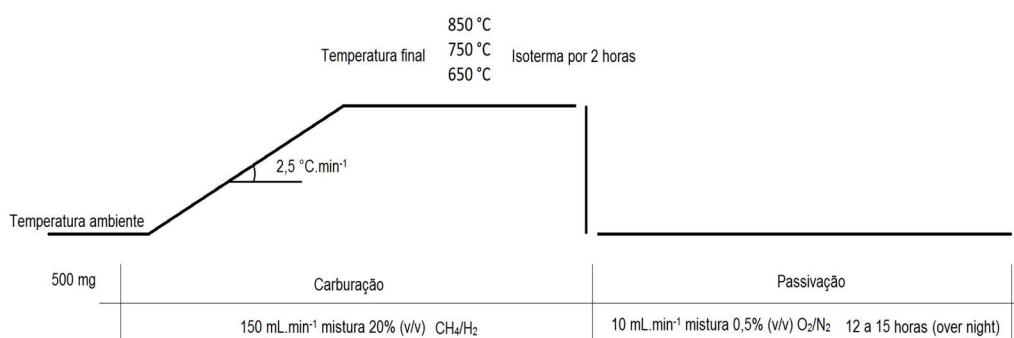


Figura 11: Procedimento de carburação *ex situ* e passivação – avaliação da influência da temperatura final de carburação de NiMo, NiW e NiMoW.

3.4.2 – Avaliação da influência do tempo de isoterma na temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMoW na reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$).

Para tal avaliação, foram carburadas (*ex situ*) porções de 500 mg do precursor NiMoW, previamente calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Acondicionadas em reatores de quartzo, as amostras foram mantidas sob vazão 150 mL min^{-1} de mistura 20 % CH_4/H_2 , sendo aquecidas da temperatura ambiente ($30\text{ }^\circ\text{C}$) até a temperatura final de $850\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e mantidas isotermicamente na temperatura final por diferentes períodos (zero, 2 e 4 h). Posteriormente, retirou-se o forno tubular utilizado e aguardou-se o resfriamento natural do sistema (reator com amostra), ainda sob vazão de mistura carburante. Devido ao caráter pirofórico dos carbetos, foi realizada a passivação superficial destes, de maneira idêntica ao anteriormente descrito na seção 4.4.1. O procedimento adotado pode ser observado no diagrama apresentado na Figura 12.

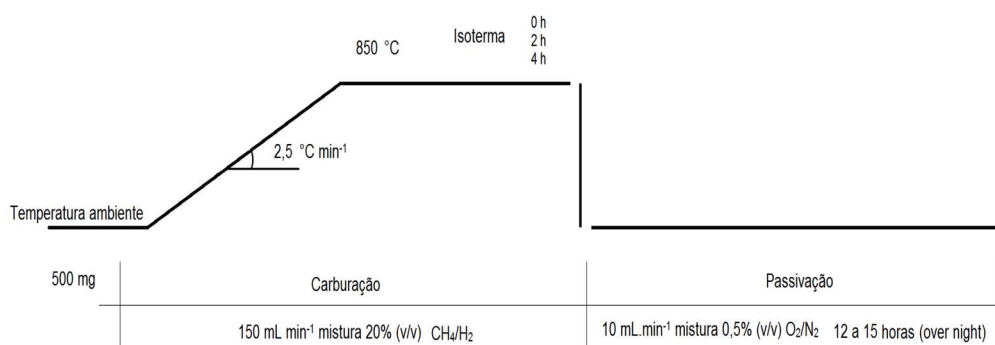


Figura 12: Procedimento de carburação *ex situ* e passivação - avaliação da influência do tempo de isoterma sobre a atividade catalítica de NiMoW na reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$).

A avaliação catalítica foi conduzida utilizando porções de aproximadamente 350 mg de amostra previamente carburada (*ex situ*) a $850\text{ }^\circ\text{C}$ e mantidas na temperatura final por diferentes períodos (zero, 2 ou 4 h). As amostras foram reativadas sob vazão de 30 mL min^{-1} de H_2 , sendo aquecidas da temperatura ambiente até $500\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Em seguida, foram aquecidas até $800\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, sob vazão de 50 mL min^{-1} de N_2 . O procedimento

adotado para reativação das amostras pode ser observado no diagrama apresentado na **Figura 13**.

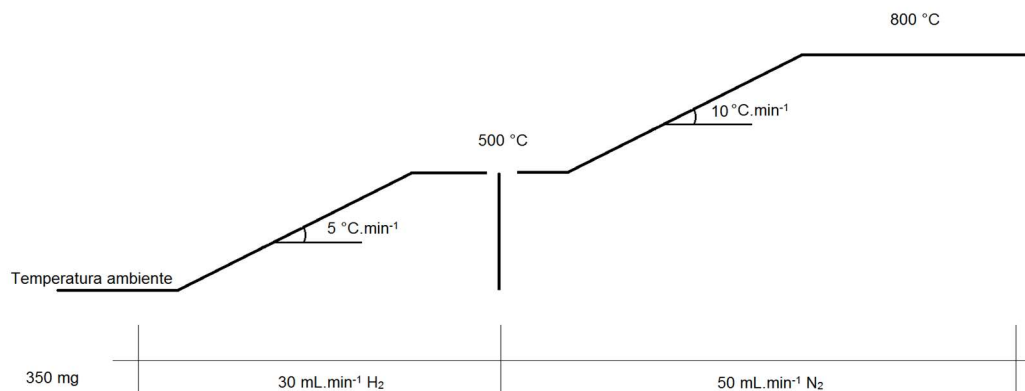


Figura 13: Procedimento de reativação das amostras carburadas/passivadas *ex situ* - avaliação da influência do tempo de isoterma sobre a atividade catalítica de NiMoW na reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ °C}$ e $P = 1\text{ atm}$).

Uma vez estabilizada a temperatura em 800 °C, a avaliação de desempenho catalítico na reação de DRM foi iniciada utilizando como carga reacional mistura composta por 40 % CH_4 , 40 % CO_2 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$) e 20 % de N_2 , a uma vazão total de 50 mL min^{-1} (pressão atmosférica). A reação foi periodicamente acompanhada por cromatografia gasosa, durante aproximadamente 15 h, sendo a primeira injeção realizada 10 min após o início da reação e as demais a cada 1,5 h.

3.4.3 – Avaliação da influência da composição da carga reacional ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,50$; 1,00 e 0,60) sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de reforma seca de metano ($T = 800\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$)

Para tal, porções de aproximadamente 500 mg dos precursores (previamente calcinados a 300 °C) foram carburadas por TPC, em reatores de quartzo (*in situ*), sob vazão 150 mL min^{-1} de mistura 20 % CH_4/H_2 , sendo aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura final de 850 °C, a uma taxa de 2,5 °C min^{-1} e mantidas na temperatura final por 2 h. O sistema foi posteriormente resfriado sob vazão 50 mL min^{-1} de N_2 , até a temperatura de 800 °C, na qual foram conduzidos os testes catalíticos. Foram utilizadas diferentes composições de carga de reagentes, variando-se as razões CH_4/CO_2 , mantendo-se uma vazão total de 50 mL min^{-1} , conforme descrito na **Tabela 1**.

Tabela 1: Composição das misturas utilizadas na avaliação da influência da composição da carga reacional ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,50; 1,00$ e $0,60$) sobre a atividade catalítica na reação de reforma seca de metano ($T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 1\text{ atm}$) – amostras NiMo, NiW e NiMoW carburadas na temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

Experimento	% CH_4^*	% CO_2^*	% N_2^*	$\text{CH}_4/\text{CO}_2^*$
1	48	32	20	1,50
2	40	40	20	1,00
3	30	50	20	0,60

%* = percentual teórico do gás na composição da mistura reacional
 $\text{CH}_4/\text{CO}_2^*$ = razão teórica entre metano e dióxido de carbono

Os produtos da reação foram analisados periodicamente por cromatografia gasosa, durante um período de aproximadamente 20 h, sendo a primeira injeção realizada 5 min após o início e as demais, a cada 1,5 h.

3.4.4 – Avaliação da influência da composição dos precursores NiMo, NiW ou NiMoW sobre a atividade catalítica de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T=800\text{ }^\circ\text{C}$, $P=1\text{atm}$)

Para tal, foram utilizadas porções de aproximadamente 500 mg dos precursores, previamente calcinados ($300\text{ }^\circ\text{C}$). As amostras foram carburadas in situ, por TPC, em reatores de quartzo, sob vazão de 150 mL min^{-1} de mistura 20 % CH_4/H_2 , sendo aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura final de $850\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $2,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e mantidas na temperatura final por 2 h. O sistema foi, posteriormente, resfriado, sob vazão de 50 mL min^{-1} de N_2 , até a temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$, na qual foram conduzidos os testes catalíticos na reação de reforma seca do metano. Foi utilizada como carga reacional, uma mistura composta de 40 % CH_4 , 40 % CO_2 e 20 % N_2 , com vazão total igual a 50 mL min^{-1} .

4 - Resultados e discussão

4.1 - Síntese dos precursores

Durante as sínteses dos precursores NiW e NiMoW, foi observado que o sal para-tungstato de amônio apresentou-se pouco solúvel em água, sendo necessária a adição de solução de hidróxido de amônio, aquecimento (80-90 °C) e agitação por 2 h para sua completa solubilização (Figura 14).



Figura 14: Solução A na síntese NiMoW – tempo inicial (I), 60 min (II) e 120 min (III)

Os sais de nitrato de níquel (utilizado para os três precursores: NiMo, NiW e NiMoW) e molibdato de amônio (utilizado para NiMo e NiMoW) apresentaram-se consideravelmente mais solúveis quando comparados ao para-tungstato de amônio, sendo necessários volumes muito menores de água para sua completa solubilização, de maneira rápida, mesmo em temperatura ambiente.



Figura 15: Solução B na síntese NiMoW – apenas níquel (I), níquel + molibdênio (II)

O nitrato de níquel solubilizado em água apresenta coloração verde e torna-se azul na presença de hidróxido de amônio (pH=10). As soluções de para-tungstato de amônio e de molibdato de amônio não apresentaram coloração (incolores).

O sistema reacional utilizado durante o processo de precipitação pode ser observado na Figura 16.



Figura 16: Sistema reacional utilizado para a precipitação dos precursores

No momento em que foi observada turbidez, seguida da mudança de coloração da solução de azul para ciano, foi considerado como início da precipitação, conforme demonstrado na Figura 17.



Figura 17: Variação de coloração e turbidez durante a precipitação de NiMoW

Após 3 h de aquecimento, o sistema de refluxo foi retirado do balão reacional. Quando a mistura atingiu pH próximo a 7, o aquecimento foi cessado, com a remoção do banho de glicerina. A suspensão resultante permaneceu sob agitação, em temperatura ambiente, por um período de aproximadamente 15 h. Em seguida, realizou-se a filtração, sob vácuo, em funil de bunker, utilizando filtro de papel quantitativo. O precipitado (sem lavagem) foi seco em estufa a 120 °C, por um período de aproximadamente 24 h (**Figura 18**).



Figura 18: Suspensão NiMoW ao final da reação (I) e precipitado NiMoW seco (II)

Os valores de pH, temperatura das soluções precursoras e temperatura do banho de silicone, medidos durante as sínteses das amostras NiMo, NiW e NiMoW, são apresentados na **Figura 19**.

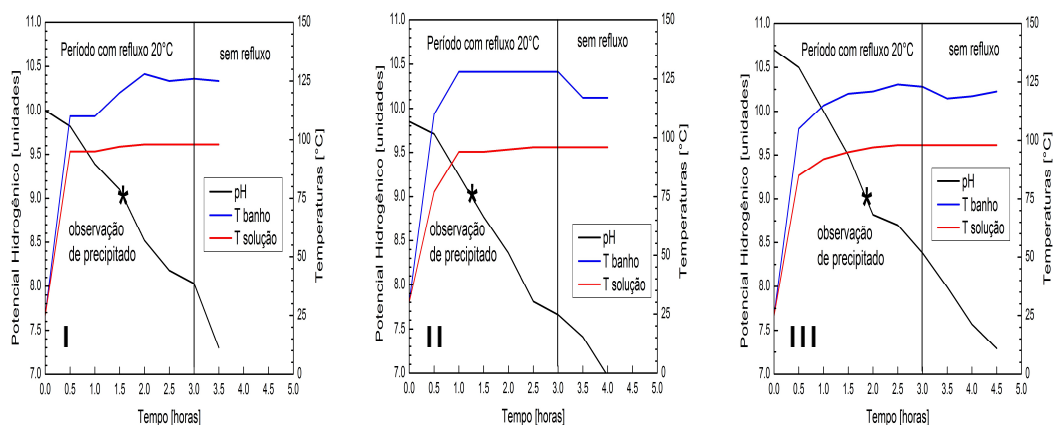


Figura 19: valores de temperatura e pH - síntese de NiMo (I), NiW (II) e NiMoW (III)

Durante o procedimento de precipitação, foi observado que as soluções precursoras permaneceram em temperaturas levemente inferiores a 100 °C. Apesar dos tempos para a observação de precipitado e dos tempos totais de síntese terem sido diferentes em cada um dos precursores, constatou-se o início da precipitação em pH próximo a 9 para as três amostras preparadas. As diminuições do valor pH das soluções estão associadas à liberação de NH_3 .

Durante a síntese do precursor trimetálico NiMoW, no momento da adição da solução contendo os íons de níquel e molibdênio ($\text{pH} \cong 3,5$) sobre a solução contendo os íons de tungstênio ($\text{pH} \cong 10,5$), foi observada a imediata formação de um precipitado de cor ciano ($\text{pH} \cong 6,0$). A esta suspensão foi adicionado um volume de 120 mL de solução de hidróxido de amônio, então foi observada a ressolubilização do precipitado inicialmente formado, resultando em uma solução límpida de cor azul ($\text{pH} \cong 10,7$). Já nas sínteses dos precursores NiMo e NiW, foi adicionado hidróxido de amônio à solução contendo níquel, elevando seu pH e resultando na mudança de coloração de verde para azul; desta maneira, quando misturadas as soluções (A e B), não foi observada a precipitação inicial como no caso do precursor trimetálico (NiMoW).

4.2 – Caracterização dos precursores

4.2.1 - Composição química elementar

Os resultados de FRX, apresentados na Tabela 2, mostram que os precursores NiMo, NiW e NiMoW, apresentam quantidade de níquel e razões molares Ni/(Mo+W) superiores às planejadas.

Tabela 2: Composição química obtida por FRX - amostras NiMo, NiW e NiMoW.

	NiMo	NiW	NiMoW
Ni [% molar]	70 (50*)	64 (50*)	72 (50*)
Mo [% molar]	30 (50*)	-	10 (25*)
W [% molar]	-	36 (50*)	18 (25*)
Ni/(Mo+W) [molar]	2,4 (1,0*)	1,8 (1,0*)	2,6 (1,0*)
Mo/W [molar]	-	-	0,6 (1,0*)

(*) – quantidade teórica ou valor desejado

Da Silva (2005) obteve resultados semelhantes aos deste trabalho para a amostra NiMoW e atribuiu a diferença entre as composições teórica (desejada) e real [Ni/(Mo+W)>1], tivesse sido ocasionada pela lixiviação de Mo e W durante a lavagem dos precipitados (DA SILVA, 2005), entretanto, como os resultados da **Tabela 2** foram obtidos para amostras que não foram lavadas, então essa hipótese foi descartada. Os resultados indicam que parte dos íons de Mo e/ou W não foi incorporada às estruturas dos compostos durante os processos de precipitação, permanecendo em solução após filtração.

4.2.2 – Difractometria de raios X (DRX)

Nos difratogramas de raios X das amostras NiMo, NiW e NiMoW, secos a 120 °C e calcinados a 300 °C (**Figura 20**), não foram observadas difrações características de fases cristalinas dos óxidos dos respectivos metais (NiO, MoO₃ e WO₃). A ausência dessas bandas de difração pode indicar que os precursores NiMo, NiW e NiMoW são compostos predominantemente por estruturas de baixa

crystalinidade (microcristalinas ou quase amorfas). Nas amostras NiMoW e NiW, secas a 120 °C, foram observados traços de fases cristalinas, que se mostraram termicamente instáveis, decompostas durante a calcinação a 300 °C. Tais fases são semelhantes entre si, apresentam baixa intensidade de difração, com difrações principais em $2\theta = 8, 11, 17$ e 29° . A comparação destas difrações, inicialmente observadas, com difrações semelhantes em dois padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*, PDF 18-0126 ammonium tungsten oxide hydrate e PDF 22-0506 ammonium nickel molybdenum hydrogen oxide hydrate) pode ser observada na **Figura 21**.

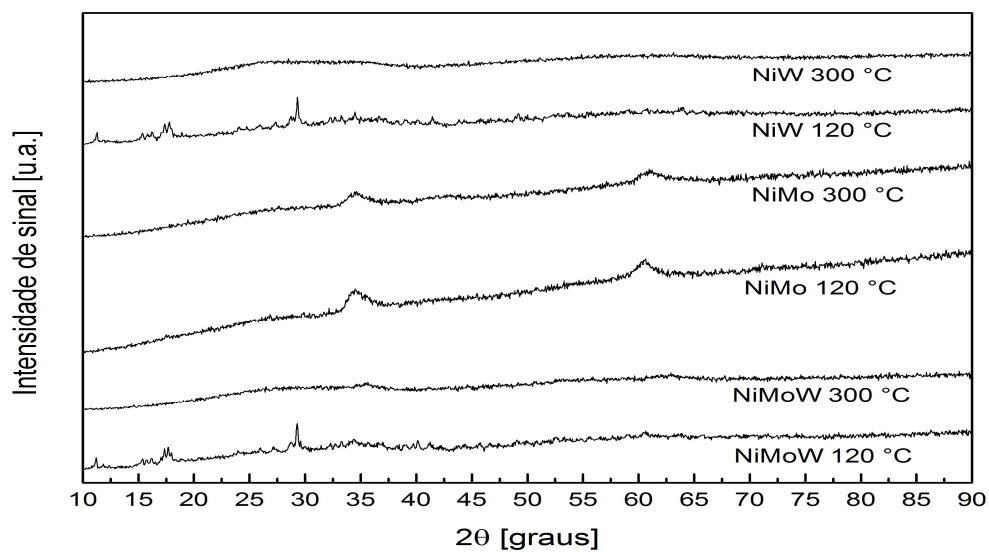


Figura 20: DRX - NiMo, NiW e NiMoW, secos a 120 °C e calcinados a 300 °C (N₂).

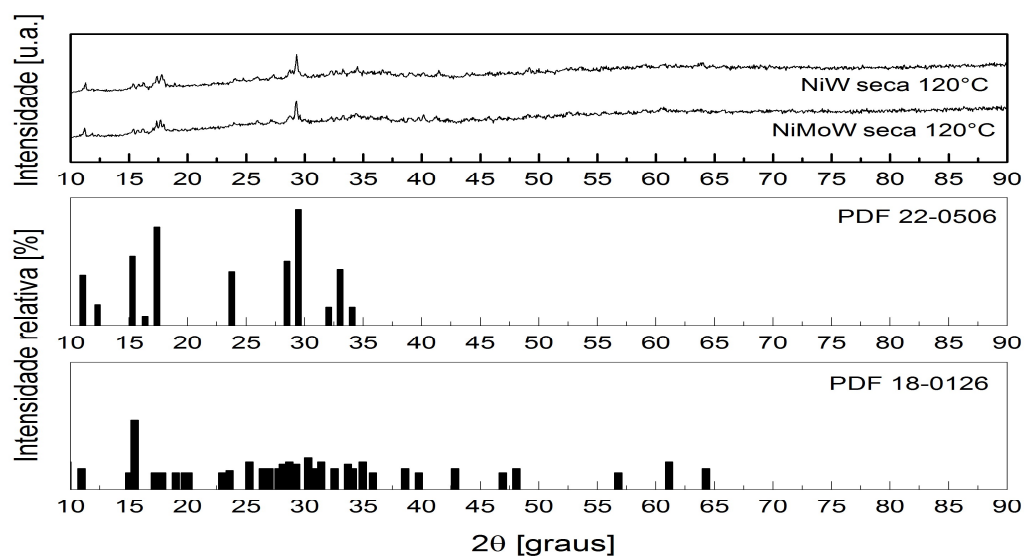


Figura 21: DRX – compostos termicamente instáveis em NiMow e NiW, secas a 120 °C

A baixa cristalinidade observada para as três amostras é comum em ligas, quando estão misturadas duas ou mais espécies atômicas de forma aleatória ou parcialmente aleatória. Nesse caso, o principal componente da desordem é químico e não estrutural, podendo os átomos ocupar posições semelhantes às de um material cristalino, entretanto, devido à maneira aleatória de ocupação, perde-se a ordem a longo alcance. Existem ainda materiais que exibem ordem de longo alcance, mas não são periódicos, podendo ser classificados como materiais intermediários entre os cristais e os desordenados: os quase cristais (CAPAZ, 2016).

A amostra NiMo apresenta indícios de ser a mais cristalina (em comparação com NiW e NiMoW), com picos de difração pouco intensos próximos a 34,5 e 60,5° (2θ), que podem estar associadas a formação de uma estrutura de hidróxido de níquel. Os difratogramas obtidos para a amostra NiMo apresentam semelhanças com os precursores obtidos por OLIVA e colaboradores (1982), os quais, segundo os autores, apresentaram estruturas de hidróxido de níquel com diferentes graduações de ordenação, que vão de quase amorfas, passando pela microcristalinidade até adquirirem alto grau de ordenação, a depender da metodologia de preparação (OLIVA *et. al.*, 1982).

Segundo a literatura, materiais sintetizados por coprecipitação a partir de soluções com baixo grau de supersaturação, em geral, resultam em precipitados com maior cristalinidade em comparação com os obtidos em condições de elevado grau de supersaturação. Isso se deve ao fato que em alta supersaturação a taxa de nucleação é maior que a taxa de crescimento de cristais, conduzindo a formação de grande quantidade de partículas de pequeno tamanho (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Tendo em vista que, no presente trabalho, os três precursores (NiMo, NiW e NiMoW) foram sintetizados a partir de soluções de concentrações semelhantes, a menor cristalinidade observada nas amostras NiMoW e NiW, calcinadas a 300 °C, pode ser, em parte, atribuída à inserção do tungstênio, que é supostamente responsável por distorções da estrutura do precipitado resultante. Tal efeito de distorção da estrutura de hidróxido lamelar, que culmina na menor cristalinidade observada, é reportado pela patente do catalisador Nebula (DEMMIN; EXXON-MOBIL, 2000).

Estudos cristalográficos revelam a existência de diferentes estruturas de hidróxidos de níquel lamelares. O beta-hidróxido de níquel(II) β -Ni(OH)₂, por exemplo, consiste em folhas (lamelas) paralelas de Ni(OH)₂ separadas por uma

grande diversidade íons interlamelares e água, que permanecem ligadas por meio de ligações covalentes de hidrogênio. O β -Ni(OH)₂ mostra-se cristalino e é isomórfico com a estrutura da brucita Mg(OH)₂ e outros minerais e hidróxidos lamelares (OLIVA et al., 1982). As estruturas do tipo brucita podem se empilhar, umas sobre as outras, em duas diferentes simetrias, romboédrica e hexagonal. A simetria romboédrica é encontrada principalmente na natureza; enquanto o polítipo hexagonal pode ser formado a partir da romboédrica em alta temperatura (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Outros hidróxidos de níquel(II), como por exemplo o alfa-hidróxido [α -Ni(OH)₂], apresentam excesso de íons interlamelares, resultando em materiais menos cristalinos. Essa menor cristalinidade observada em alguns desses hidróxidos pode ser atribuída à formação de uma estrutura turbostrática, em que os planos basais se apresentam randomicamente deslocados entre si, o que ocasiona um aumento do espaçamento entre planos (OLIVA et al., 1982).

Com base nos resultados de Putyera *et. al.* (1996), supõe-se que nos precursores sintetizados no presente trabalho (NiMo, NiW e NiMoW), possam apresentar as espécies WO_4^{2-} , $W_{12}O_{42}^{12-}$ e MoO_4^{2-} na forma de ânions de polioximetalato (POM) interlamelares. Putyera e colaboradores (1996, apud RIVES; ANGELES ULIBARRI, 1999) estudando a síntese de hidróxidos duplos lamelares (HDL) intercalados por polioximetalatos (POM) de molibdênio e tungstênio, mostraram como o pH de síntese influência nas espécies formadas por nucleação. Segundo esses autores, as espécies de oxitungstatos se comportam da seguinte maneira: WO_4^{2-} é estável em pH > 8, $W_{12}O_{42}^{12-}$ em pH 7,8 e $W_{12}O_{29}^{6-}$ em pH 5,7. Para as espécies de oximolibdatos, tem-se: MoO_4^{2-} é estável em pH > 7, enquanto $Mo_7O_{24}^{6-}$ em pH < 7.

4.2.3 – Decomposição à temperatura programada (TPDec)

Este estudo adicional foi conduzido para determinação dos gases formados durante o processo, tendo em vista as melhores condições de calcinação do precursor NiMoW reportadas por Da SILVA (2005).

Durante a calcinação das amostras NiMo, NiW e NiMoW a 300 °C em atmosfera de N₂, foram observados perfis de formação de produtos nas formas de H₂O (m/z = 18 e 17), NH₃ (m/z = 17 e 16), e N₂ (m/z = 28), apresentados na Figura 22.

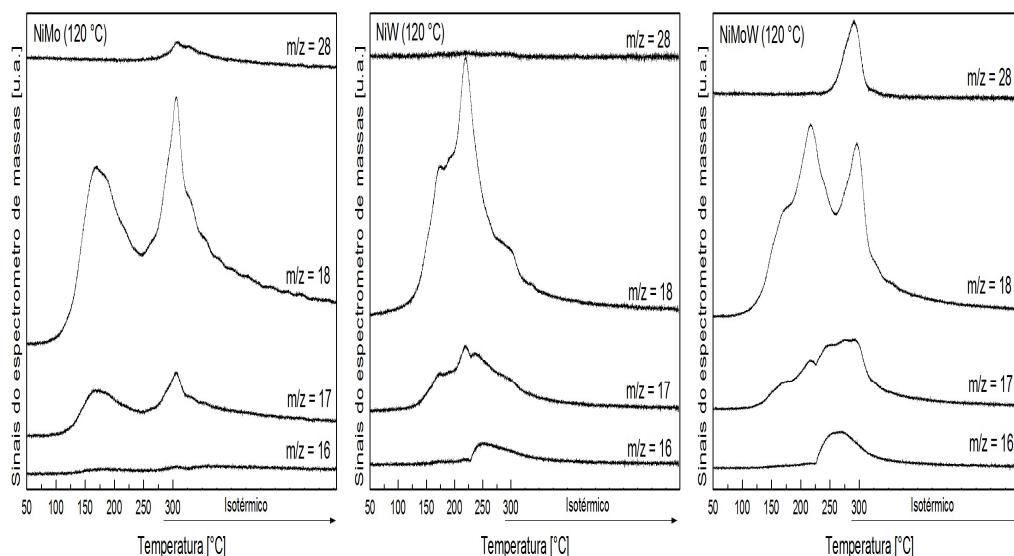


Figura 22: Perfis de formação de H₂O, NH₃ e N₂ obtidos durante calcinação (300 °C) dos precursores NiMo, NiW e NiMoW (secos a 120 °C).

A análise dos sinais de espectrometria de massas, obtidos durante a calcinação do precursor NiMo a 300 °C, revela que os principais íons liberados foram H₂O (m/z = 18 e 17) e N₂ (m/z = 28). O perfil do íon m/z 17, fragmento secundário do H₂O e principal fragmento representativo da NH₃, tem comportamento semelhante ao do m/z 18, principal fragmento do H₂O. O íon m/z 16, fragmento secundário da NH₃, não apresenta variações significativas e seu perfil não se assemelha ao m/z 17. Esses resultados indicam a possibilidade de que as espécies voláteis e íons interlamelares presentes na amostra NiMo sejam compostos principalmente por água e espécies nitrogenadas provenientes do nitrato.

A amostra NiW, por sua vez, apresentou liberações de H₂O (m/z = 18 e 17) e espécies amoniacais (m/z = 17 e 16), não sendo observadas as liberações de espécies nitrogenadas (m/z = 28). Nesse caso, o perfil do íon m/z 17, principal fragmento representativo da NH₃ e secundário do H₂O, apresenta contribuições do perfil de água (m/z = 18) além de amônia (m/z = 17 e 16). Esses resultados indicam a possibilidade de que as espécies voláteis e os íons interlamelares presentes na amostra NiW sejam principalmente compostos por água e amônia.

Já durante a calcinação da amostra NiMoW, ocorreram as liberações de H₂O (m/z = 18 e 17), NH₃ (m/z = 17 e 16) e N₂ (m/z = 28), provenientes da desidratação/decomposição de possíveis espécies presentes nas formas de oxihidróxido, amoniacais e nitrogenadas. Os perfis de formação de produtos (H₂O, N₂ e

NH₃) na amostra trimetálica NiMoW aparenta ser uma soma das contribuições dos perfis das amostras bimetálicas NiMo e NiW.

4.2.4 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A comparação dos espectros de FTIR (**Figura 23**) das amostras NiMo, NiW e NiMoW (secas a 120 °C e calcinadas a 300°C) com vibrações típicas reportadas na literatura (**Tabela 3**) permitiu identificar nas amostras a presença das espécies H₂O, OH⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺. A região de 3700-2700 cm⁻¹ abrange vibrações tipicamente associadas a deformações axiais (estiramentos) dos átomos de hidrogênio ligados a oxigênio, nitrogênio e carbono. Quando as bandas observadas nessa região (3700-2700) se apresentam alargadas e com fraca intensidade podem também estar relacionadas às vibrações harmônicas ou sobretons, que ocorrem em frequências de onda 2 vezes superior à de bandas fortes da região entre 1800–1300 cm⁻¹. Tal alargamento pode ainda ser ocasionado por ligações fracas de hidrogênio (RESINI et al., 2009) ou grupos O-H sem ligações de hidrogênio (OLIVA et al., 1982).

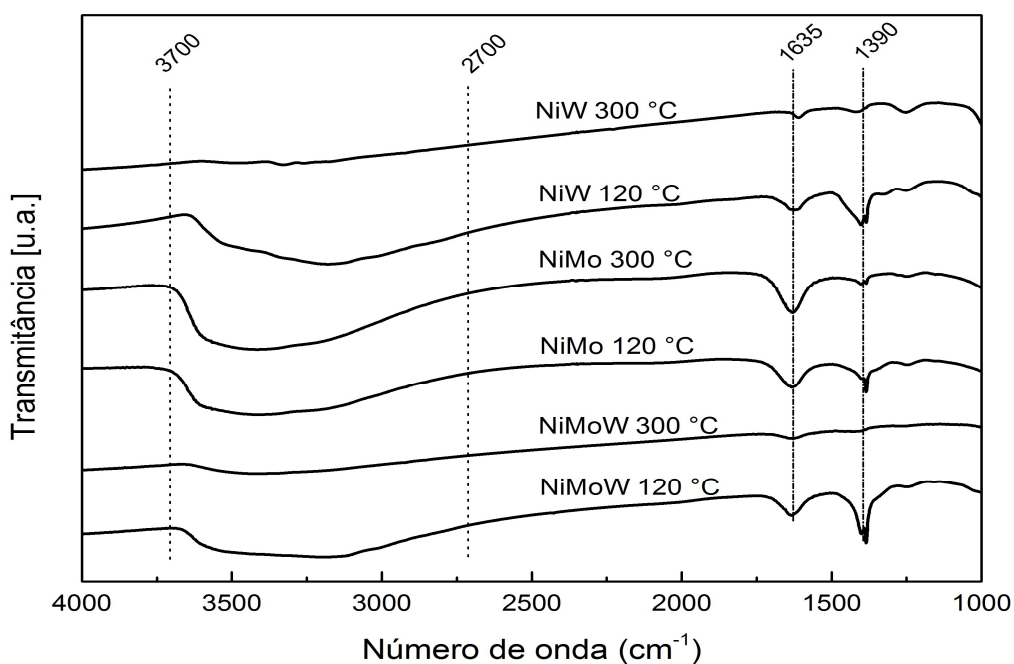


Figura 23: FTIR – NiMoW, NiMo e NiW (KBr), secos a 120 °C e calcinados a 300 °C.

A região entre 3300-3050 cm^{-1} abrange vibrações relacionadas ao estiramento assimétrico de átomos de hidrogênio ligados a nitrogênio (N-H) (LEVIN; SOLED; YING, 1996). Com relação às vibrações do grupo O-H na região de 3700-2700 cm^{-1} , são esperadas ao menos quatro contribuições, a saber: 1) próximo a 3765 cm^{-1} ocorrem vibrações relacionadas à deformação axial assimétrica de moléculas H_2O (HENRIQUES; TEIXEIRA DA SILVA, 2015); 2) as vibrações próximas a 3652 cm^{-1} estão relacionadas a deformação axial simétrica de moléculas de H_2O (HENRIQUES; TEIXEIRA DA SILVA, 2015); 3) a banda entre 3460-3440 cm^{-1} está relacionada aos estiramentos assimétricos de grupos OH^- (RESINI et al., 2009); 4) banda larga em cerca de 3050 cm^{-1} está relacionado aos estiramentos simétricos de grupos OH^- (RESINI et al., 2009).

Tabela 3: Principais vibrações de FTIR - NiMo, NiW e NiMoW, reportadas na literatura.

Vibração observada [cm^{-1}]	Modo de vibração	Referência
1384	estiramento assimétrico de NO_3^-	1380 cm^{-1} – (RESINI et al., 2009) 1384 cm^{-1} – (WANG et al., 2017)
1401	deformação angular (ν_4) H–N–H	1410 cm^{-1} – (LEVIN; SOLED; YING, 1996)
1635	deformação angular simétrica no plano de H_2O	1595 cm^{-1} – (HENRIQUES; TEIXEIRA DA SILVA, 2015) 1600 cm^{-1} – (OLIVA et al., 1982) 1627 cm^{-1} – (WANG et al., 2017) 1635 cm^{-1} – (RESINI et al., 2009)
3300-3050	Estiramento assimétrico N–H	3300–3050 – (LEVIN; SOLED; YING, 1996) 3500–3100 – (PERIOTTO, 2012)
3700-2700	Estiramento grupos OH	3400–3000 cm^{-1} – (RESINI et al., 2009) 3650–3500 cm^{-1} – (OLIVA et al., 1982) 3440 cm^{-1} – (WANG et al., 2017)
3700-2700	Estiramento simétrico de OH	3050 cm^{-1} (largo) – (RESINI et al., 2009)
3700-2700	Estiramentos assimétricos de OH	3460–3440 cm^{-1} (intenso) (RESINI et al., 2009)
3700-2700	Estiramentos simétrico de H_2O	3652 cm^{-1} – (HENRIQUES; TEIXEIRA DA SILVA, 2015)
3700-2700	Estiramentos assimétrico de H_2O	3765 cm^{-1} – (HENRIQUES; TEIXEIRA DA SILVA, 2015)

Aparentemente, as amostras NiMo, NiW e NiMoW se diferenciam com relação às quantidades de H_2O e dos diferentes íons interlamelares (NO_3^- e NH_4^+). Para facilitar a comparação dos resultados e identificação das espécies presentes nas

amostras, é apresentada na **Figura 24** uma ampliação da região onde tipicamente podem ser identificadas as diferentes vibrações características.

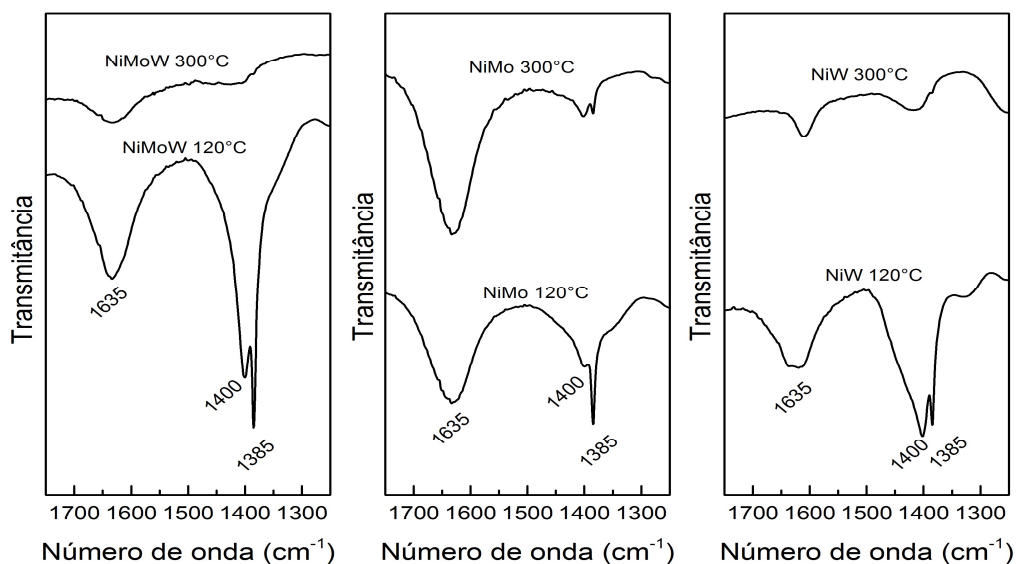


Figura 24: FTIR – NiMo, NiW e NiMoW – ampliação da região 1750 a 1250 cm^{-1} .

A banda próxima a 1635 cm^{-1} corresponde à deformação angular simétrica no plano de moléculas de H_2O . Essa observação, sugere que os precursores NiMo, NiW e NiMoW, possuam a estrutura de hidróxido de níquel turbostrático [$\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$], tal como discutido quando os resultados de DRX foram apresentados. Em tais hidróxidos, as moléculas de água presentes são essenciais para a formação e manutenção estrutural, posicionadas de maneira intercalada com grupos OH das lamelas de hidróxido $\text{Ni}(\text{OH})_2$, permanecendo ligadas a esses grupos OH por interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio (OLIVA et al., 1982).

A presença de íons amônio (NH_4^+) na estrutura dos precursores pode ser evidenciada pelas observações do estiramento assimétrico N-H na região entre 3300 e 3050 cm^{-1} e deformação angular H-N-H próximo a 1400 cm^{-1} (LEVIN; SOLED; YING, 1996). Os resultados de FTIR observados por LEVIN, SOLED e YING (1996) mostram que a remoção dos íons amônio não é efetiva, mesmo quando utilizada lavagens sucessivas do precipitado, devido ao fato desses íons fazerem parte da estrutura do material obtido.

A presença de íons nitrato (NO_3^-) na estrutura dos precursores pode ser identificada por um pico pronunciado próximo a 1385 cm^{-1} , relativo ao estiramento assimétrico (RESINI et al., 2009; WANG et al., 2017).

Os resultados de FTIR (**Figuras 23 e 24**) indicam que na amostra NiMo (120 °C), os principais íons interlamelares são H₂O, NO₃⁻ e, em menor quantidade, NH₄⁺. Na amostra NiW (120 °C), por sua vez, as regiões interlamelares são preenchidas majoritariamente por NH₄⁺ e H₂O, além de NO₃⁻ (aparentemente em menor quantidade). Já a amostra de NiMoW (120 °C), apresenta uma mistura das tendências observadas para as amostras NiMo e NiW, anteriormente apresentados, isto é, a presença de NO₃⁻, NH₄⁺ e H₂O.

Após a calcinação dos precursores NiMo, NiW e NiMoW (T = 300 °C, sob vazão de N₂), observa-se uma significativa redução das intensidades de vibração relacionadas as espécies hidroxila (OH), amônio (NH₄⁺), nitrato (NO₃⁻) e H₂O, inicialmente presentes. Aparentemente grande parte desses íons são removidos da estrutura durante o processo de calcinação, o que está de acordo com os resultados de decomposição a temperatura programa sob vazão de inerte, acompanhados por espectrometria de massas (**Figura 22**).

Os resultados de FTIR confirmam a hipótese levantada de formação da estrutura de hidróxido lamelar nos precursores NiMo, NiW e NiMoW. É possível que a distribuição aleatória de íons entre as lamelas torne a estrutura turbostrática, reduzindo significativamente sua cristalinidade de longo alcance.

4.2.5 - Volumetria de nitrogênio (BET-BJH)

Os resultados de fisissorção de nitrogênio na temperatura de N₂ líquido, apresentados nas formas de isotermas de adsorção/dessorção e distribuições de volume de poros por diâmetro, obtidos para os precursores mássicos NiMo, NiW e NiMoW, secos a 120 °C e calcinados a 300 °C (pré-tratadas a 110 °C sob vácuo), são apresentadas nas **Figuras 25 e 26** e na **Tabela 4**.

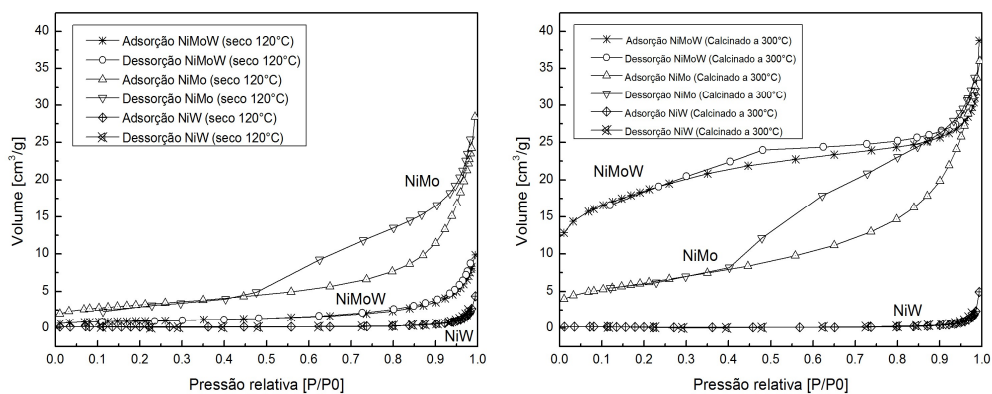


Figura 25: Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras NiMo, NiW e NiMoW, secas a 120 °C e calcinadas a 300 °C.

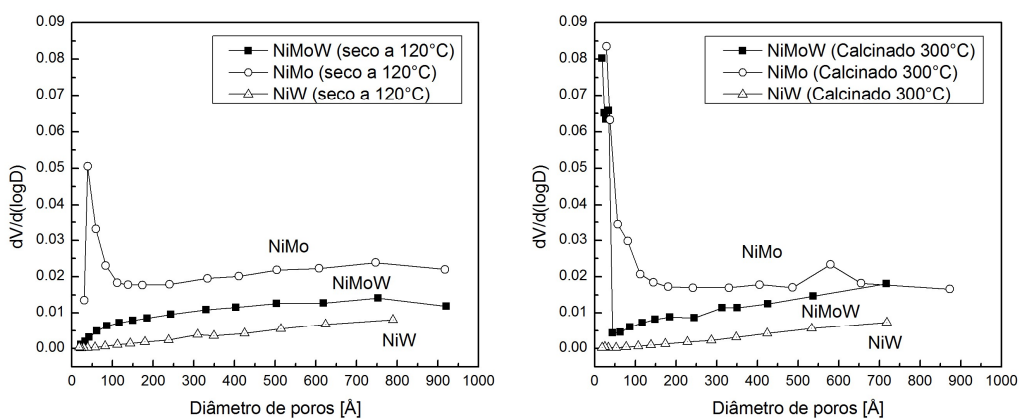


Figura 26: Distribuição de volume de poros por diâmetro das amostras NiMo, NiW e NiMoW, secas a 120 °C e calcinadas a 300 °C.

Tabela 4: Fisissorção de N₂ – NiMo, NiW e NiMoW (secas a 120 °C e calcinadas a 300 °C).

Amostra	Sg BET [m ² g ⁻¹]	Vp BJH _{des} [cm ³ g ⁻¹]	Dp (4 V _p /S _g) [Å]
NiMo (seca 120 °C)	11	0,04	145
NiMo (calcinado a 300 °C)	22	0,05	91
NiW (seca 120 °C)	<10	~0	nd
NiW (calcinado a 300 °C)	<10	~0	nd
NiMoW (seca 120 °C)	<10	0,01	nd
NiMoW (calcinado a 300 °C)	65	0,04	25

* nd – não determinado

As isotermas obtidas para a amostra NiMo, seca a 120 °C e calcinada a 300 °C (**Figura 25**), podem ser classificadas como tipo IV, característica de materiais mesoporosos ($20 < D_p < 500 \text{ \AA}$), com forte interação adsorvente / adsorvato. Esta apresenta histerese, identificada quando a linha ascendente de adsorção não coincide com a linha descendente de dessorção, devido à formação de multicamadas nas paredes dos poros, que, quando saturados, conduzem a condensação de N_2 , dificultando a evaporação durante a dessorção devido à formação de menisco. O rápido crescimento vertical do volume adsorvido, observado em altas pressões relativas ($P/P_0 \sim 1$), devido a condensação capilar, é característico da presença de mesoporos. A histerese pode ser classificada como sendo do tipo H3, característica de materiais formados por partículas agregadas, na forma de placas paralelas, associada a poros estreitos do tipo fenda (SING; IUPAC, 1982; THOMMES et al., 2015). A calcinação / decomposição acarreta um incremento do volume, comprovado pela distribuição do volume de poros por diâmetro (**Figura 26**). O processo de calcinação da amostra NiMo a 300 °C ocasionou também um incremento do valor de área específica, que passou de 11 para 22 $m^2 g^{-1}$. Efeito semelhante foi observado com o volume de poros, que passou de 0,04 para 0,05 $cm^3 g^{-1}$. O diâmetro médio de poros passou de 145 para 91 \AA , após a calcinação. Embora o cálculo de diâmetro médio ($P_D = 4 P_V / S_g$) leve em consideração poros com formato cilíndrico, a distribuição mostra comportamento semelhante ao observado matematicamente, isto é, o surgimento de mesoporosidade após a calcinação a 300°C. Esse efeito pode ser explicado devido à decomposição / liberação das espécies interlamelares, ligadas à estrutura dos oxi-hidróxidos, propiciando o surgimento de mesoporosidade.

O precursor NiW (seco a 120 °C e calcinado a 300 °C) por sua vez, apresenta isotermas que podem ser classificadas como sendo do tipo III. A isoterma do tipo III é característica de materiais adsorventes não porosos ou macroporosos ($D_p > 500 \text{ \AA}$), com fraca interação adsorvente / adsorvato (SING; IUPAC, 1982; THOMMES et al., 2015). Nesse caso, o processo de calcinação a 300 °C, não resultou em grandes variações das características texturais da amostra NiW, não sendo observada alteração significativa do valor de área específica, que pode ser considerada desprezível em ambos os casos ($S_g < 10$). Efeito semelhante foi constatado com o volume de poros, também desprezível em ambos os casos. No caso da amostra NiW, o efeito da decomposição / liberação das espécies interlamelares, ligadas a estrutura dos oxi-hidróxidos, não propiciou alterações perceptíveis por volumetria de nitrogênio.

A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 , obtida para o precursor NiMoW, seco a $120\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser classificada como sendo do tipo III, característica de adsorventes não-porosos ou macroporosos ($D_p > 500\text{ \AA}$). Entretanto, quando o precursor NiMoW é calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$, sob vazão de inerte (N_2), a isoterma de N_2 modifica-se, tornando-se do tipo IV. A isoterma do tipo IV é característica de materiais mesoporosos ($20 < D_p < 500\text{ \AA}$), com forte interação adsorvente/adsorvato. Apresenta saturação de poros com formação de histerese do tipo H3, característica de materiais formados por partículas agregadas na forma de placas, com poros estreitos do tipo fenda. A evolução das isotermas observada para o material NiMoW (tipo III para tipo IV) decorrente do processo de calcinação a $300\text{ }^\circ\text{C}$, pode ser explicada devido à decomposição / liberação das espécies interlamelares, ligadas à estrutura dos oxi-hidróxidos, propiciando o surgimento de um novo sistema poroso constituído por micro e mesoporosidade. O processo de decomposição da amostra NiMoW a $300\text{ }^\circ\text{C}$, ocasionou também um incremento do valor de área específica, que passou de desprezível ($S_g < 10$) para $65\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, apresentando volume de poros de $0,04\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio 25 \AA ($P_D = 4 P_V / S_g$). Apesar do cálculo de diâmetro médio de poros considerar o formato de poros cilíndrico, o resultado obtido está coerente com a distribuição de tamanho de poros por volume (**Figura 26**). As isotermas de N_2 observadas para o precursor trimetálico NiMoW, seco a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinado a $300\text{ }^\circ\text{C}$, tem semelhanças com as isotermas observadas para os pares bimetálicos (NiMo e NiW).

4.2.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas do precursor NiMo seco a $120\text{ }^\circ\text{C}$, em diferentes magnificações (2000, 5000 e 10000x), são apresentadas nas **Figuras 27-29**.

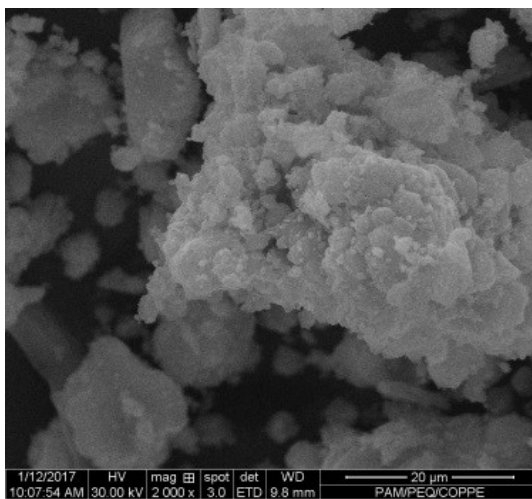


Figura 27: Micrografias de MEV - NiMo (seco 120 °C) - magnificação de 2000 x.

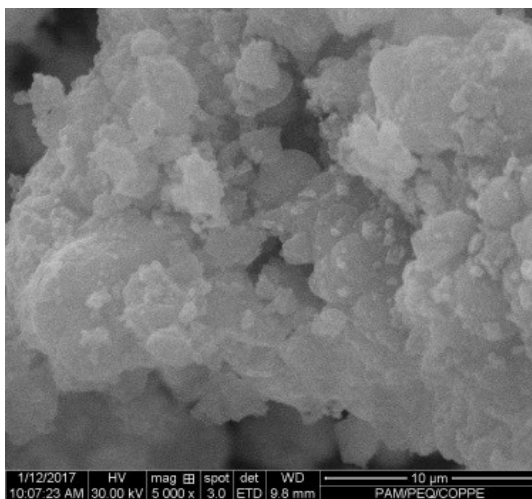


Figura 28: Micrografias de MEV - NiMo (seco 120 °C) - magnificação de 5000 x.

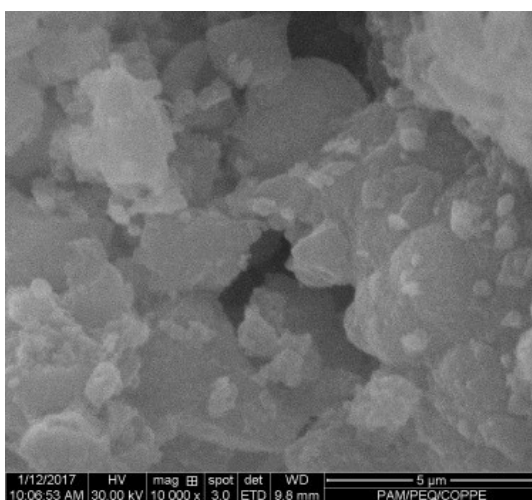


Figura 29: Micrografias de MEV - NiMo (seco 120 °C) - magnificação de 10000 x.

É possível constatar que o precursor NiMo apresenta tamanhos e formatos de partículas variados, compostos por aglomerados de placas (lamelas), que se apresentam sob formas geométricas regulares (retangulares) e irregulares (arredondados). A calcinação do precursor NiMo a 300 °C, apesar de causar alterações em sua área específica, diâmetro e volume de poros, não ocasiona alterações significativas em sua morfologia, conforme pode ser observado na **Figura 30**.

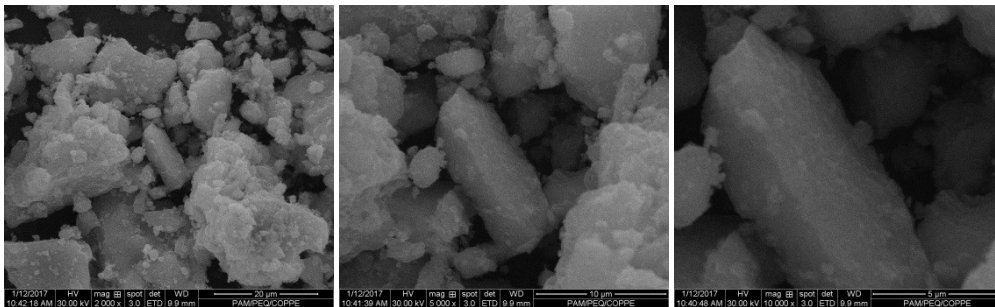


Figura 30: Micrografias de MEV - NiMo (calcinado 300 °C) – magnificações de 2000, 5000 e 10000 x, respectivamente.

Podem ser observadas, nas **Figuras 31-33**, as micrografias obtidas do precursor NiW, seco a 120 °C, com diferentes magnificações (2000, 10000 e 20000 x).

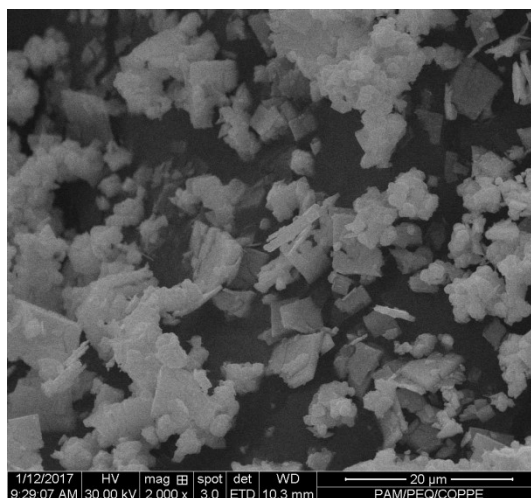


Figura 31: Micrografias de MEV - NiW (seco 120 °C) - magnificação de 2000 x

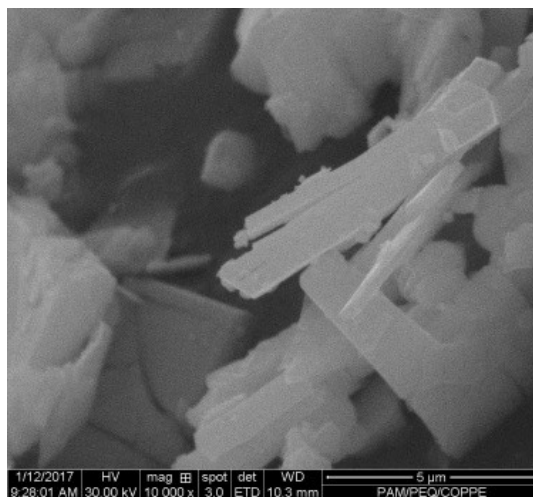


Figura 32: Micrografias de MEV - NiW (seco 120 °C) - magnificação de 10000 x

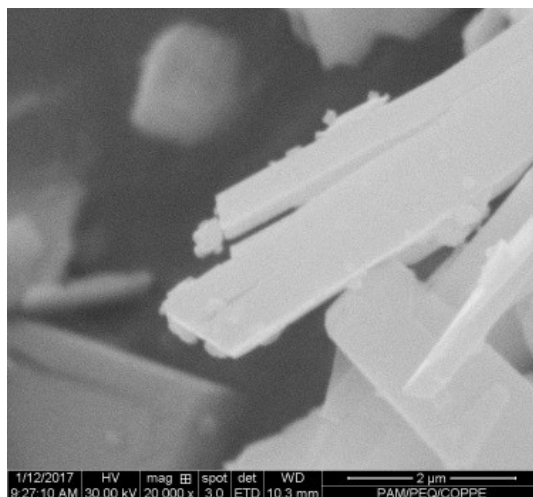


Figura 33: Micrografias de MEV - NiW (seco 120 °C) - magnificação de 20000 x

Constatou-se que o precursor NiW seco a 120°C apresenta tamanhos e formatos de partículas variados, compostos por aglomerados de placas com formatos geométricos regulares e irregulares. Quando comparado aos precursores NiMo, observa-se que o precursor NiW tem uma maior tendência para a formação de partículas com formatos geométricos mais regulares e aparenta apresentar uma superfície menos rugosa. A calcinação do precursor NiW a 300 °C não ocasiona alterações significativas em sua morfologia, conforme pode ser observado na **Figura 34**.

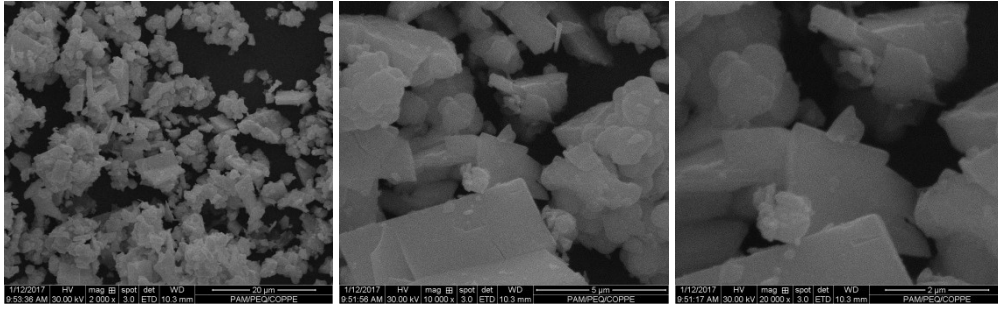


Figura 34: Micrografias de MEV - NiW (calcinado 300 °C) – magnificações de 2000, 5000 e 10000 x, respectivamente

As micrografias obtidas do precursor NiMoW, seco a 120 °C, em diferentes magnificações (2000, 10000 e 20000 x), podem ser observadas nas **Figuras 35-37**.

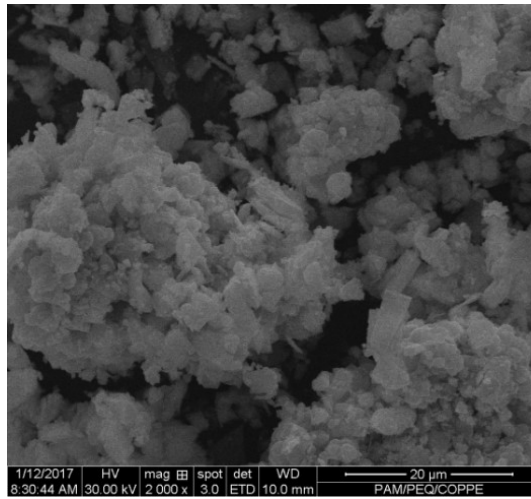


Figura 35: Micrografia de MEV - NiMoW (seco 120 °C) - magnificação de 2000 x

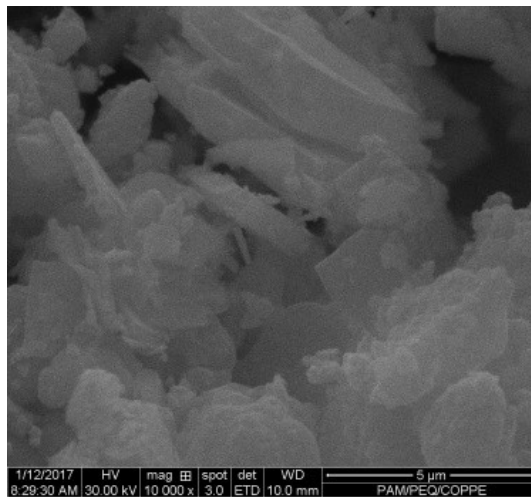


Figura 36: Micrografia de MEV - NiMoW (seco 120 °C) - magnificação de 10000 x

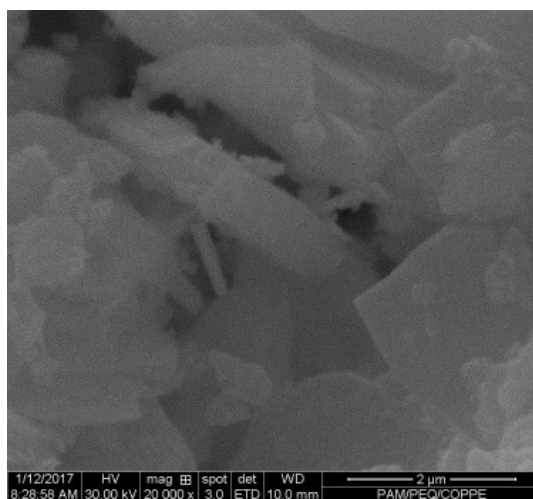


Figura 37: Micrografia de MEV - NiMoW (seco 120 °C) - magnificação de 20000 x

É possível constatar que o precursor NiMoW é composto por aglomerados de placas, que se apresentam sob formas geométricas regulares e irregulares, apresentando tamanhos de partículas variados, ou seja, apresenta semelhanças com ambos os precursores bimetálicos (NiMo e NiW). A calcinação do precursor NiMoW a 300 °C, apesar de causar alterações em sua área específica, diâmetro e volume de poros, não ocasiona alterações significativas em sua morfologia, conforme pode ser observado na **Figura 38**.

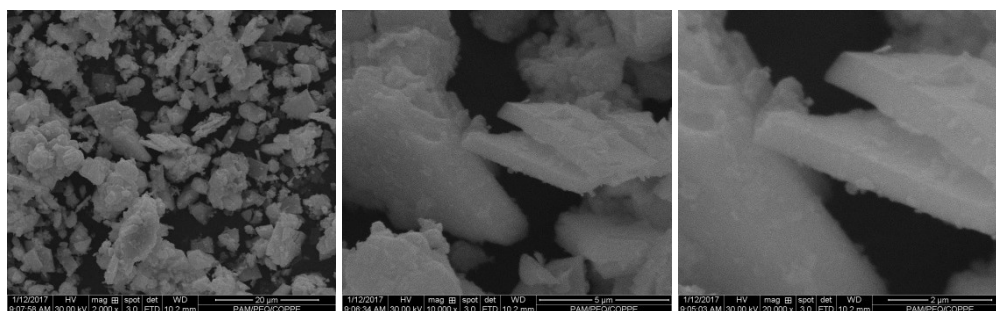


Figura 38: Micrografias de MEV - NiMoW (calcinado a 300 °C) – magnificações de 2000, 10000 e 20000 x, respectivamente

Esses resultados (**Figuras 35-38**) diferem dos obtidos por Da Silva (2005), que os descreveu como agregados de partículas esféricas de grandes dimensões. É possível que as formas geométricas regulares, observadas no precursor NiMoW sintetizado no presente trabalho, sejam provenientes do período de envelhecimento da mistura reacional, o qual não foi utilizado por Silva (2005) e pode favorecer um aumento de cristalinidade.

Observa-se na literatura que as condições de precipitação podem influenciar na morfologia e porosidade dos materiais obtidos. Partículas de grãos finos com superfície áspera, com elevada área específica, podem ser obtidas quando da precipitação em pH variável, enquanto que em pH constante partículas maiores e de formato hexagonal podem ser obtidas (YUN; PINNAVAIA, 1995).

Quando comparados os precursores NiMo, NiW, observa-se que o precursor NiMo tem uma maior tendência para a formação de partículas com formatos geométricos irregulares e aparenta apresentar maior rugosidade superficial; enquanto NiW apresenta maior tendência a formação de partículas de formatos geométricos regulares e apresenta menor rugosidade superficial. Já o precursor trimetálico NiMoW apresenta uma combinação das duas tendências observadas para os pares bimetálicos NiMo e NiW, isto é, formação de agregados de partículas com formatos regulares e irregulares, de superfície rugosa.

4.2.7 - Carburacão à temperatura programada com mistura CH₄/H₂

Os perfis de carburacão dos precursores dos catalisadores NiMo, NiW, NiMoW (calcinados a 300 °C), obtidos por TPC empregando mistura CH₄/H₂, são apresentados na **Figura 39**. Para fins de comparação são apresentados também os perfis de TPC obtidos com amostras de óxidos monometálicos NiO, WO₃ e MoO₃.

Durante os ensaios de TPC com CH₄/H₂ foram analisados, por espectrometria de massas, os sinais de H₂O (m/z=18) e CO (m/z=28). A produção de água é advinda da redução pelo hidrogênio das espécies inicialmente presentes na forma de óxidos (MeO_x + H₂ ⇌ MeO_{x-1} + H₂O). A efetiva carburacão das amostras pôde ser evidenciada pela observação de CO, advindo do consumo de CH₄.

Observa-se que os óxidos monometálicos NiO, WO₃ e MoO₃ apresentam, entre si, diferentes temperaturas de redução (Tr), com máximos segundo a seguinte ordem crescente: Tr NiO (221 °C) < Tr MoO₃ (654 °C) < Tr WO₃ (575 e 645 °C). A literatura ensina que o processo de carburacão dos óxidos de MoO₃ e WO₃ ocorre em duas etapas, passando pelas fases MoO₂ e WO₂ (MeO₃ + H₂ ⇌ MeO₂ + H₂O), para posteriormente passarem para a forma metálica ou carburada (OYAMA, 1992). Enquanto as amostras MoO₃ e WO₃ apresentam liberações significativas de CO, nas temperaturas de 661 e 664 °C, respectivamente, não ocorre isso com a amostra de

NiO, indicando que este óxido não apresenta a tendência de formação de carvão nas condições utilizadas no experimento.

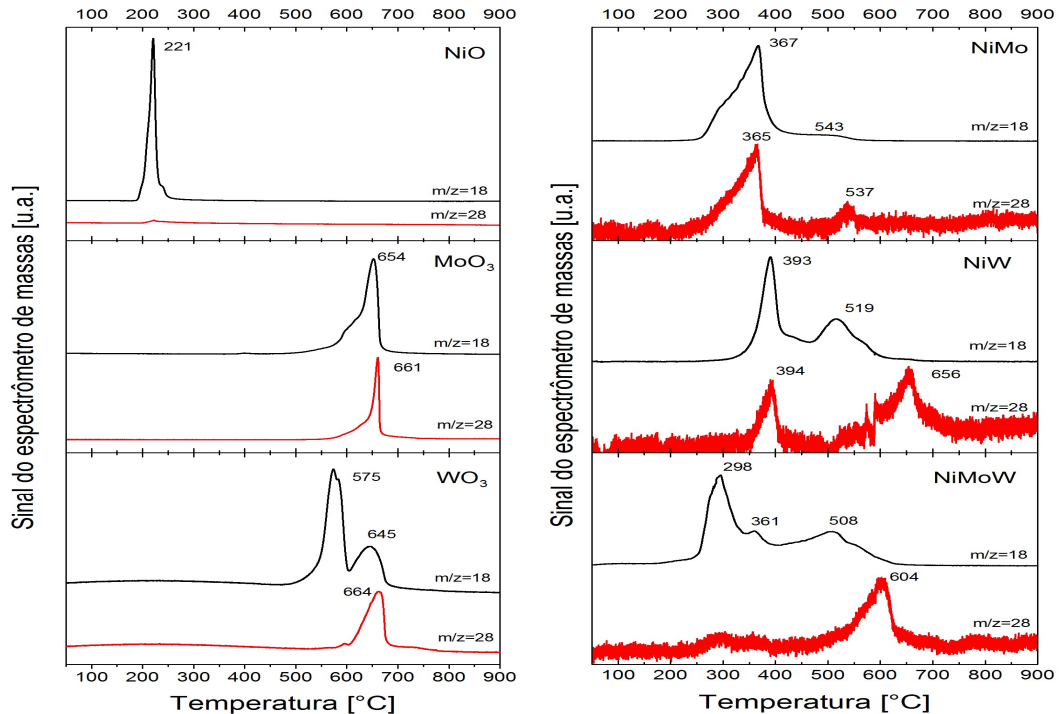


Figura 39: Perfis de Carburação a Temperatura Programada com CH₄/H₂.

Com base nos perfis de TPC obtidos com os precursores multimetálicos (NiMo, NiW e NiMoW) e sua comparação com os obtidos com os óxidos monometálicos (NiO, MoO₃, WO₃), é possível inferir que o contato íntimo entre os óxidos altera suas temperaturas de redução e carburação. Essas alterações nas temperaturas de redução / carburação, possivelmente, sejam ocasionadas pelo conhecido efeito de forte interação (*strong metal interaction*) que ocorre entre os diferentes óxidos metálicos, podendo ser ressaltadas as seguintes observações pertinentes:

1) Na amostra bimetalica NiMo, ocorre um incremento na temperatura de redução do NiO (de 221 para 367 °C) juntamente com uma diminuição da temperatura de redução do MoO₃, que foi parcialmente reduzido em concomitância com o NiO (367 – 543 °C). Nesse caso, é possível que os óxidos NiO e o MoO₃ não se encontrem na forma de espécies isoladas em mistura física. Se o estivessem, o perfil resultante seria uma combinação linear dos perfis individuais. Possivelmente ocorra a formação de uma fase do tipo molibdato de níquel.

2) A amostra bimetálica NiW, apresenta comportamento semelhante ao observado para a amostra NiMo, ou seja, ocorre um incremento na temperatura de redução do NiO, aumentando de 221 para 393 °C e o WO₃ é parcialmente reduzido em temperatura inferior ao originalmente observado para o óxido WO₃ puro, devido ao contato íntimo com NiO. Entretanto, grande parte do WO₃ manteve sua redução em temperaturas superiores, apesar desta ter sido 126 °C inferior àquela originalmente observada para o WO₃ puro, alteração de 645 para 519 °C.

3) Por sua vez, a amostra trimetálica NiMoW apresenta comportamentos semelhantes aos observados nas amostras bimetálicas NiMo e NiW, isto é, incremento na temperatura de redução de NiO, de 221 para 298 °C, região na qual é reduzida a grande parte da massa de óxidos (NiO, MoO₃, WO₃). Observa-se também que o contato íntimo entre Ni, Mo e W é capaz de alterar as temperaturas de redução do MoO₃ e WO₃, para temperaturas inferiores.

A efetiva carburação da amostra NiMo, comprovada pela observação da emissão de CO decorrente do consumo de CH₄, apresentou máximo em 537 °C, já a amostra NiW em 656 °C e a amostra NiMoW 604 °C. Isso mostra que na amostra NiMoW ocorre uma combinação dos diferentes efeitos observados com NiMo e NiW, sendo a temperatura de carburação do composto trimetálico, intermediária entre os compostos bimetálicos.

4.3 - Caracterização dos catalisadores

4.3.1 - Influência da temperatura final de carburação (650, 750, 850 °C) sobre a estrutura cristalina de NiMo, NiW e NiMoW, antes e após reação de reforma seca de metano (CH₄/CO₂ = 1, T = 800 °C, P = 1 atm).

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras NiMo, NiW e NiMoW, carburadas nas temperaturas de 650, 750 e 850 °C, empregando isotermas de 2 h (previamente passivadas) conforme procedimento descrito na **seção 3.4.1**, podem ser observados na **Figuras 40-42**. Para facilitar a comparação das difrações obtidas dos catalisadores com a de padrões, foram plotadas também os difratogramas das fichas catalográficas das diferentes fases identificadas.

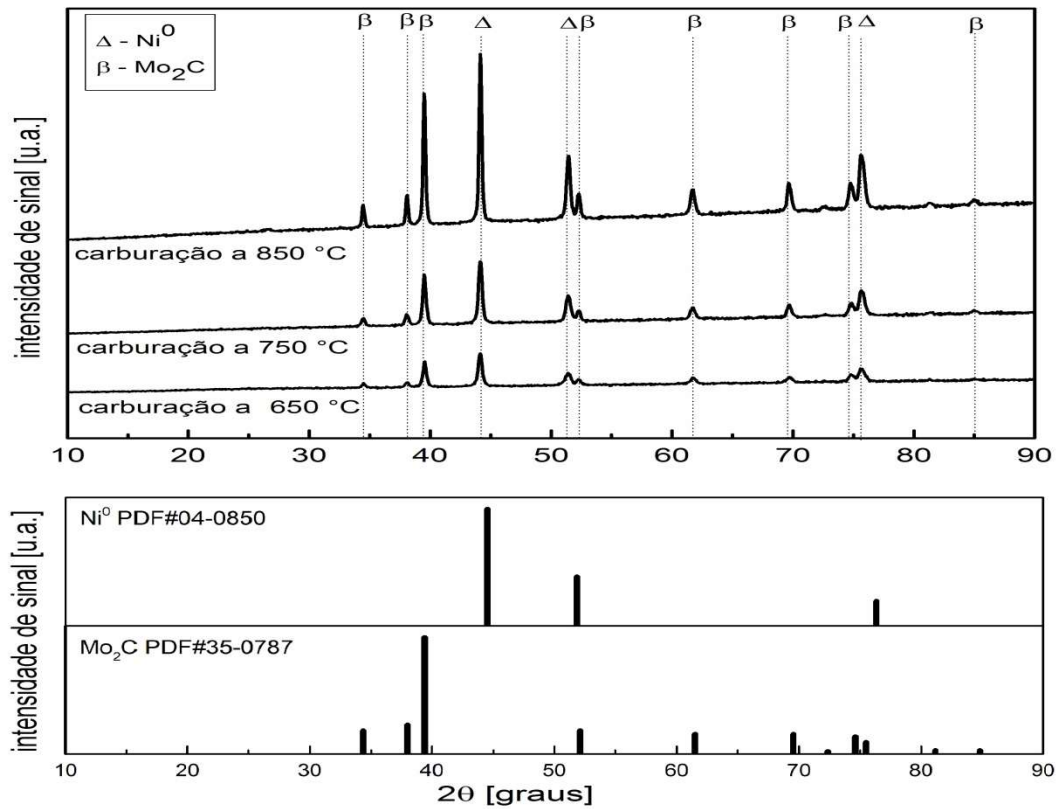


Figura 40: DRX - Influência da temperatura de carburacão sobre as fases cristalinas - precursor NiMo carburado nas temperaturas 650, 750 e 850 °C, com isoterma de 2 h.

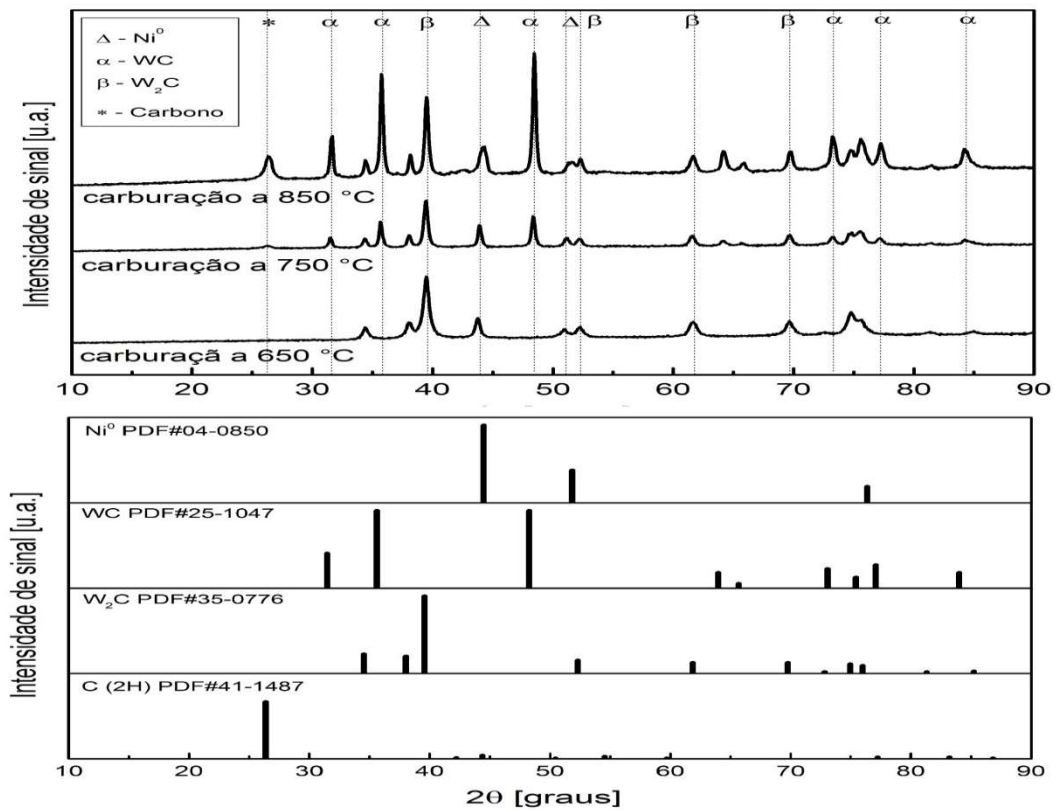


Figura 41: DRX - Influência da temperatura de carburacão sobre as fases cristalinas - precursor NiW carburado nas temperaturas 650, 750 e 850 °C com isoterma de 2 h.

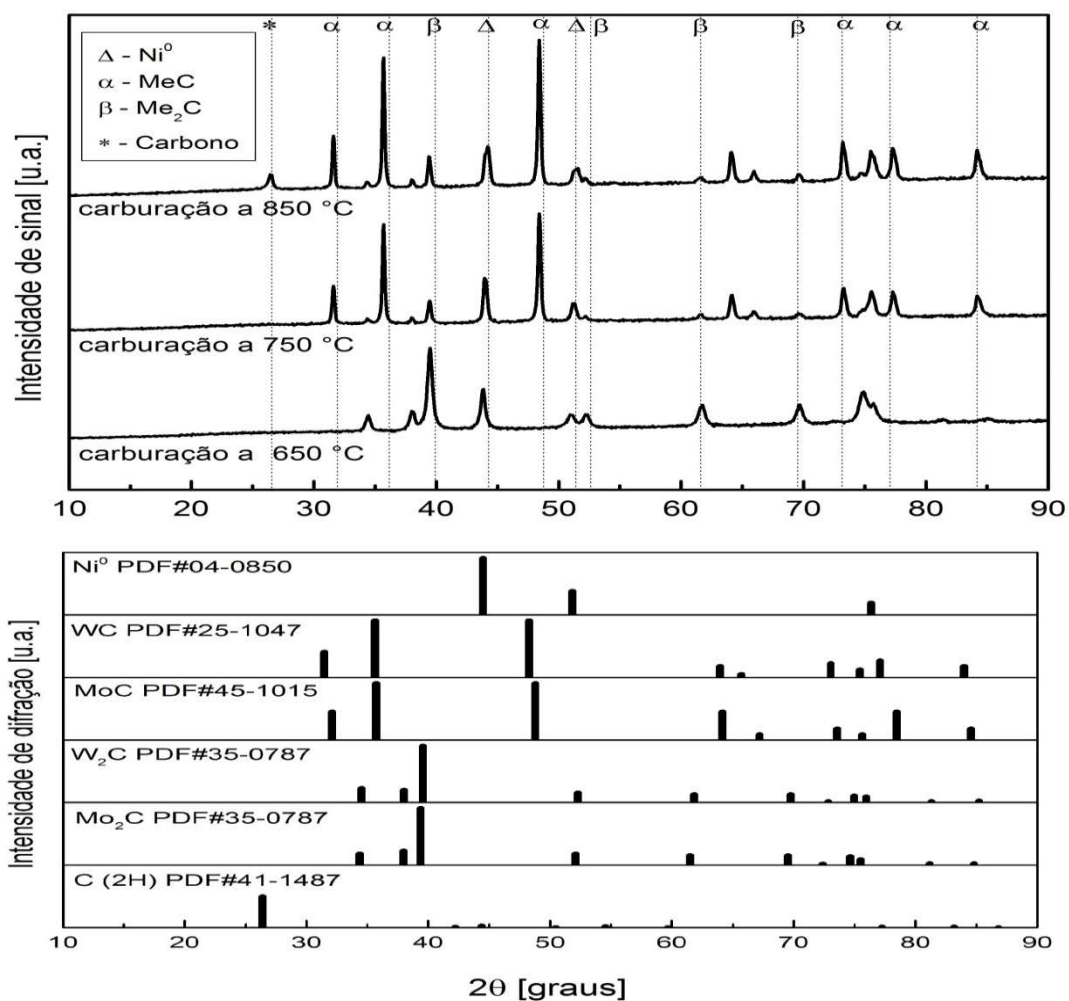


Figura 42: DRX - Influência da temperatura de carburação sobre as fases cristalinas - precursor NiMoW carburado nas temperaturas 650, 750 e 850 °C.

Os precursores NiMo, NiW e NiMoW que inicialmente apresentaram baixa cristalinidade (quando calcinados a 300 °C), tornam-se cristalinos quando carburados nas temperaturas estudadas (650, 750 e 850 °C).

Nas amostras NiMo carburadas foram identificadas as fases Ni⁰ (PDF#04-0850, rede de Bravais cúbica, estrutura fcc, grupo espacial Fm3m ou #225) e β-Mo₂C (PDF#35-0787, rede de Bravais hexagonal, estrutura hcp, grupo P6₃/mmc ou #194), para as três temperaturas avaliadas. A fase níquel metálico (Ni⁰) apresenta a maior intensidade de difração na direção do plano cristalográfico (111) e a fase carbeto de molibdênio (β-Mo₂C) é mais intensa na direção (101). Conforme era de se esperar, ocorreu significativo e progressivo aumento na intensidade dos picos de difração, à medida que se eleva a temperatura de carburação (650, 750 e 850 °C), indicando um crescimento dos cristalitos decorrente do processo de sinterização.

A mostra NiW, por sua vez, quando carburada a 650 °C, apresentou as fases Ni⁰ e β-W₂C (PDF#35-0776, rede de Bravais hexagonal, estrutura hex, grupo P-3m1 ou #164). O aumento da temperatura de carbonização de 650 °C para 750 °C resultou no surgimento da fase α-WC (PDF#25-1047, rede de Bravais hexagonal, estrutura hex, grupo P-6m2 ou #187), coexistindo com as fases de Ni⁰ e β-W₂C. Foi observado um leve aumento da pressão manométrica medida no reator quando utilizada a temperatura de carbonização de 850 °C, sendo constatada por DRX a formação de carbono grafite (PDF#41-1487, rede de Bravais hexagonal, estrutura hcp, grupo P63/mmc ou #194), além das fases Ni⁰, W₂C e WC. Os índices de Miller das principais difrações são: Ni⁰ (111); β-W₂C (101); α-WC [(100) e (101)].

Analisando-se os difratogramas da amostra NiMoW carburada nas diferentes temperaturas (650, 750 e 850 °C - **Figura 42**), é possível constatar as presenças das fases de Ni⁰ e dos carbetos Mo₂C, W₂C, MoC e WC. Devido as semelhanças entre as difrações dos carbetos MoC e WC, estes serão, por vezes, chamados carbetos do tipo MeC. Por sua vez, aos carbetos Mo₂C e W₂C serão, por vezes, chamados carbetos do tipo Me₂C. Para uma determinação mais precisa dos parâmetros das estruturas e composições de mistura de fases obtidas fez-se necessário a realização de um refinamento de Rietvelt. Quando o precursor NiMoW é carburado a 650 °C, observa-se a tendência de formação de carbetos do tipo beta (β) ou Me₂C (Mo₂C e/ou W₂C), além de níquel metálico (Ni⁰). As linhas de difração do Mo₂C e do W₂C são bastante semelhantes e se mostram mais intensas na direção (101), enquanto Ni⁰ é mais intenso na direção (111). Quando carburado a 750 °C, observa-se uma tendência de formação das estruturas dos carbetos alfa (α) ou MeC (MoC e WC), níquel metálico (Ni⁰) e, em menor intensidade, carbetos Me₂C (Mo₂C e W₂C). As linhas de difração do WC e do MoC (PDF 45-1015, rede de Bravais hexagonal, estrutura hex, grupo P-6m2 ou #187) são bastante semelhantes e se mostram mais intensas nas direções (100) e (101). Na temperatura de 850 °C observou-se tendência semelhante a apresentada para a temperatura de 750 °C, isto é, maior intensidade de difração do carbeto do tipo MeC (MoC e WC) e menor intensidade de difração do carbeto do tipo Me₂C (Mo₂C e W₂C). Foi detectada também a presença de carbono do tipo grafite-2H na amostra carburada a 850 °C.

Os difratogramas de raios X obtidos para os catalisadores NiMo, NiW e NiMoW (carburadas a 650, 750 e 850 °C, com isoterma de 2 h) antes e após reação de reforma seca de metano (CH₄/CO₂ = 1, T = 800 °C, P = 1 atm) conforme procedimento descrito na **seção 3.4.1**, podem ser observados nas **Figuras 43-45**.

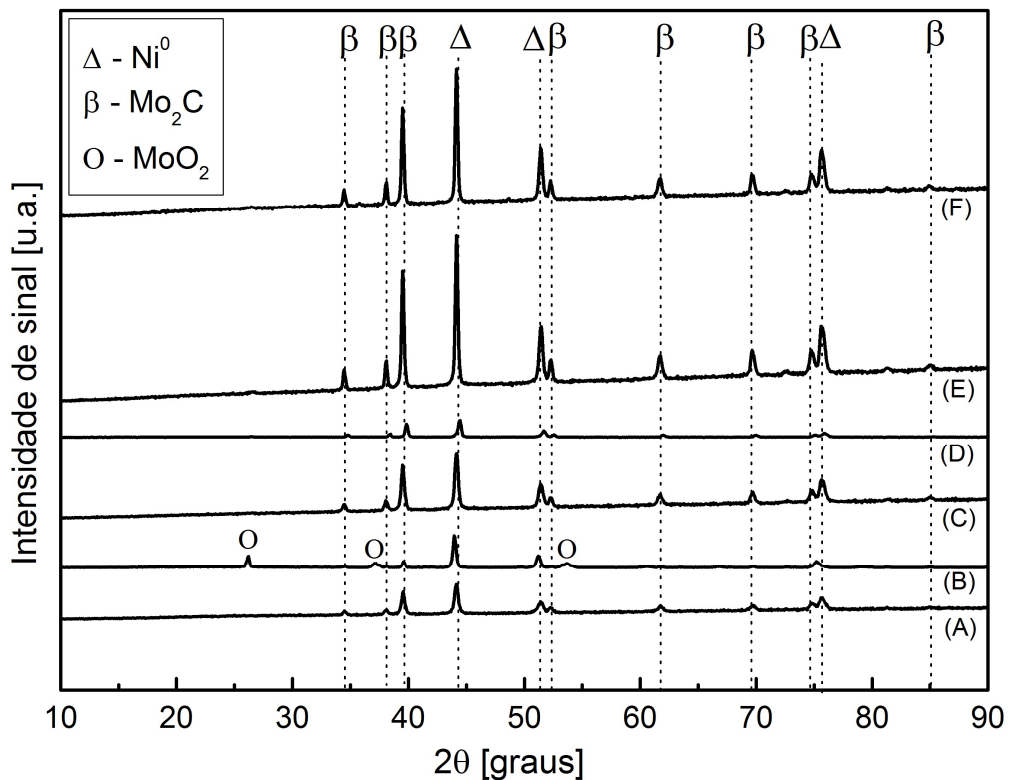


Figura 43: DRX - NiMo carburado nas temperaturas: (A e B) 650 °C; (C e D) 750 °C; (E e F) 850 °C, respectivamente, antes e após 20 h de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).

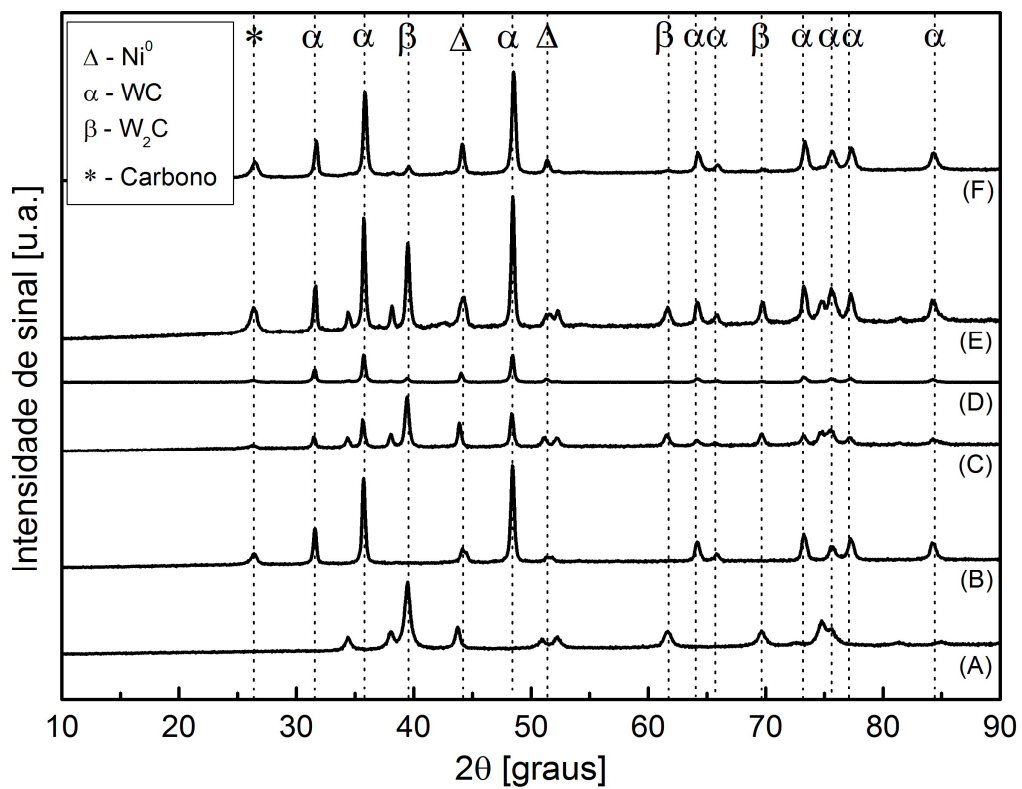


Figura 44: DRX - NiW carburado nas temperaturas: (A e B) 650 °C; (C e D) 750 °C; (E e F) 850 °C, respectivamente, antes e após 20 h de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).

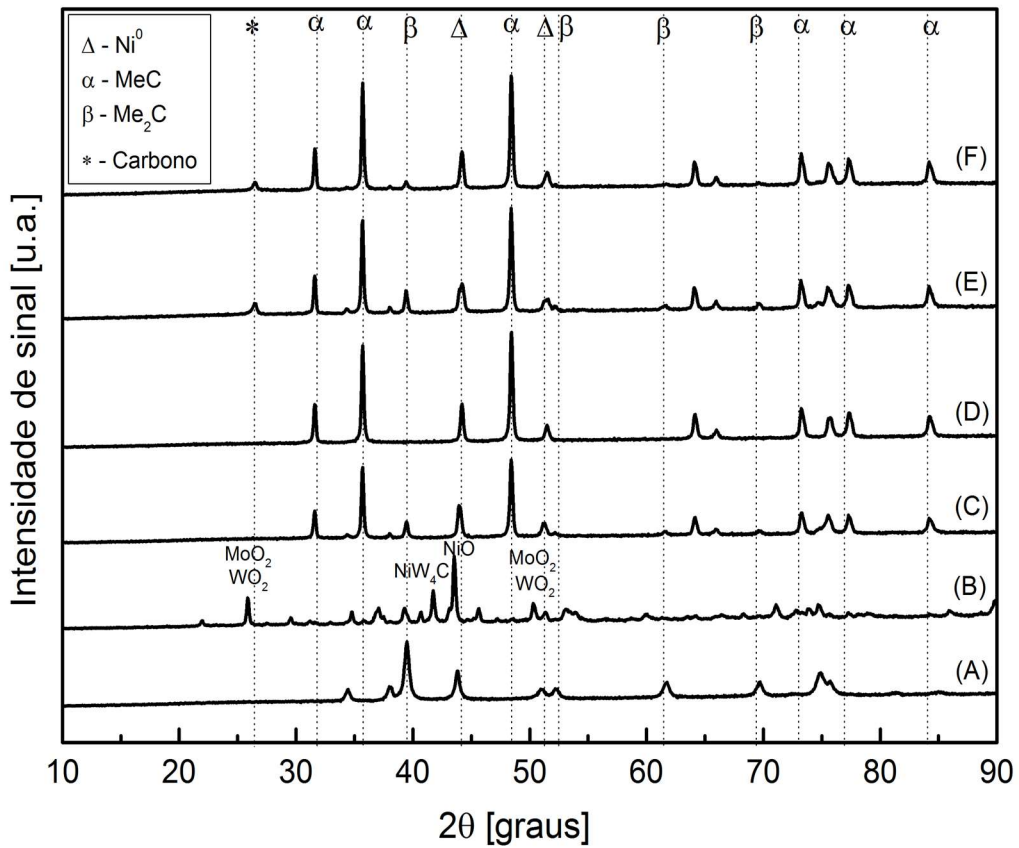


Figura 45: DRX amostra NiMoW carburada nas temperaturas de (A e B) 650 °C, (C e D) 750 °C, (E e F) 850 °C, respectivamente, antes e após 20 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).

Identificou-se, na amostra do catalisador NiMo após reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm), quando da carburação a 650 °C, a presença das fases de óxido de molibdênio (MoO_2) e Ni^0 . Além disso, observou-se também a redução da intensidade de difração da fase carbeto $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Por outro lado, constatou-se a que as estruturas de Ni^0 e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ foram mantidas, após reação, quando as amostras de NiMo foram carburadas nas temperaturas de 750 e 850 °C. Ao mesmo tempo, não foi identificada a presença de óxido nestas (carburação a 750 e 850 °C), mesmo quando a amostra usada (após a reação) foi exposta ao ar atmosférico, na temperatura ambiente, sem passivação.

Na amostra NiW carburada a 650 °C, observou-se que após reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm), as estruturas de $\beta\text{-W}_2\text{C}$ evoluíram e se transformaram em estruturas do tipo $\alpha\text{-WC}$. Quando da carburação a 750 e 850 °C, as amostras NiW usadas apresentam redução da intensidade de difração da fase $\beta\text{-$

W₂C, com aumento de intensidade da fase α-WC e Ni⁰, sendo essa variação mais intensa na amostra carburada a 750 °C. Tais resultados indicam que a amostra carburada a 850 °C, torna-se mais estável para ser utilizada na reação de DRM a 800 °C, apesar desta apresentar uma maior quantidade de carbono pirolítico identificado como grafite.

Analisando-se os difratogramas da amostra NiMoW, antes e após reação DRM (CH₄/CO₂=1, T = 800 °C e P = 1 atm - **Figura 45**), constatou-se comportamentos semelhantes aos das duas amostras bimetálicas NiMo e NiW, com indícios de que as fases Me₂C (Mo₂C e W₂C) sejam relativamente menos estáveis nas condições de reação DRM (CH₄/CO₂=1, T = 800 °C e P = 1 atm) em relação às fases MeC (MoC e WC), as quais se apresentaram intensificadas após reação. Observou-se que as estruturas inicialmente presentes na amostra NiMoW carburada a 650 °C sofreram transformação após reação a 800 °C, resultando em um composto contendo uma mistura de fases: MoO₂ (PDF 32-0671), WO₂ (PDF 32-1393), NiW₄C (PDF 20-0796) e NiO (PDF 47-1049), dentre outras. Quando NiMoW carburada a 750 e 850 °C, essas apresentam tendências semelhantes após reação a 800 °C, redução das difrações dos carbetos do tipo Me₂C (Mo₂C e W₂C) e intensificação da intensidade dos picos de difração dos carbetos do tipo MeC (MoC e WC). A transformação dos carbetos do tipo Me₂C em MeC é factível pela inserção de carbono na rede cristalina em função da temperatura empregada na reação (800 °C) e devido à composição do meio reacional (CH₄, CO₂, H₂, CO, C_(s) e H₂O).

4.3.2 - Influência do tempo de isoterma na temperatura final carburação (850 °C) sobre as fases cristalinas de NiMoW, antes e após reação de reforma seca de metano (CH₄/CO₂ = 1, T = 800 °C, P = 1 atm)

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras do catalisador NiMoW carburados a 850 °C, utilizando tempos de isoterma iguais a zero, duas ou quatro h na temperatura final de carburação (previamente passivadas) conforme procedimento descrito na **seção 3.4.2**, podem ser observados na **Figura 46**.

Os resultados mostram que o tempo de isoterma causa forte influência sobre a composição das fases cristalinas e quantidade de carbono (carbídico e pirolítico) presente no catalisador. Quando NiMoW é carburado com isoterma de 2 h (**Figura**

46 - B), ocorrem as formações das duas fases de carbeto misto (Mo + W), alfa e beta (MeC e Me₂C), além da fase metálica de níquel (Ni⁰); sendo a intensidade da fase MeC maior do que a Me₂C (conforme o previamente observado na **seção 4.3.1**). Entretanto, quando não foi utilizada isoterma (zero h, **Figura 46 - A**) observa-se a formação mais intensa da fase Me₂C, podendo-se supor que durante a síntese a carburação estava em curso e foi interrompida ainda incompleta. A isoterma de quatro h (**Figura 46 - C**), por sua vez, resultou em uma mistura de fases de carbeto semelhantes à isoterma de duas h (MeC e Me₂C), além de Ni⁰ e carbono, se diferenciando pela observação de uma maior intensidade dos picos de difração da fase carbono pirolítico na forma de grafite.

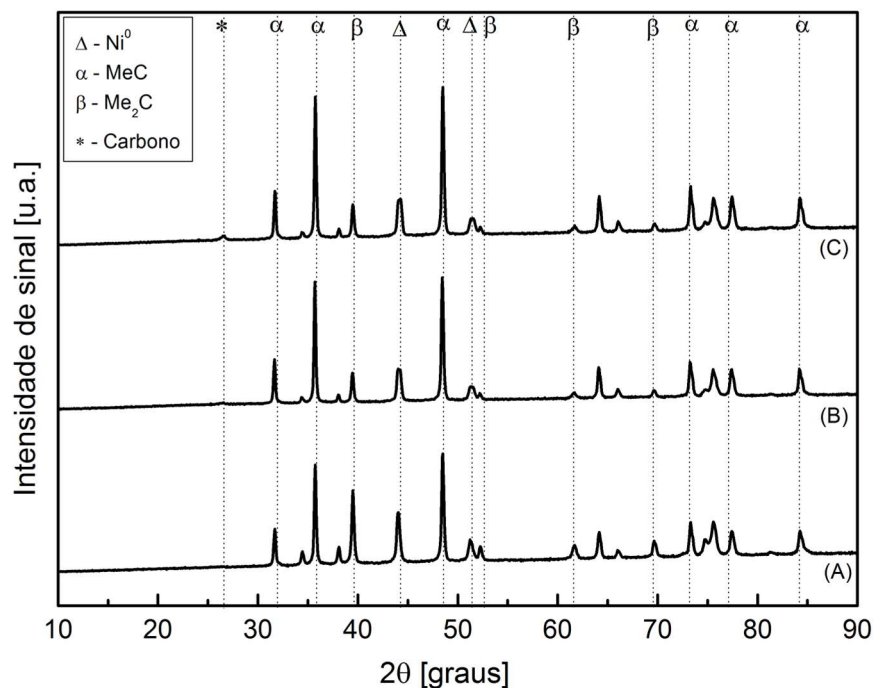


Figura 46: DRX - Influência do tempo de isoterma na temperatura final de carburação nas fases cristalinas - NiMoW carburado a 850 °C com isothermas: zero (A), 2 (B) ou 4 (C) h.

A evolução das estruturas cristalinas presentes nas amostras NiMoW (carburada a 850 °C com isothermas de zero, 2 ou 4 h), antes e após 16 h de reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $P = 1 \text{ atm}$, $T = 800 \text{ °C}$), podem ser observados na **Figura 47** e na **Tabela 5**:

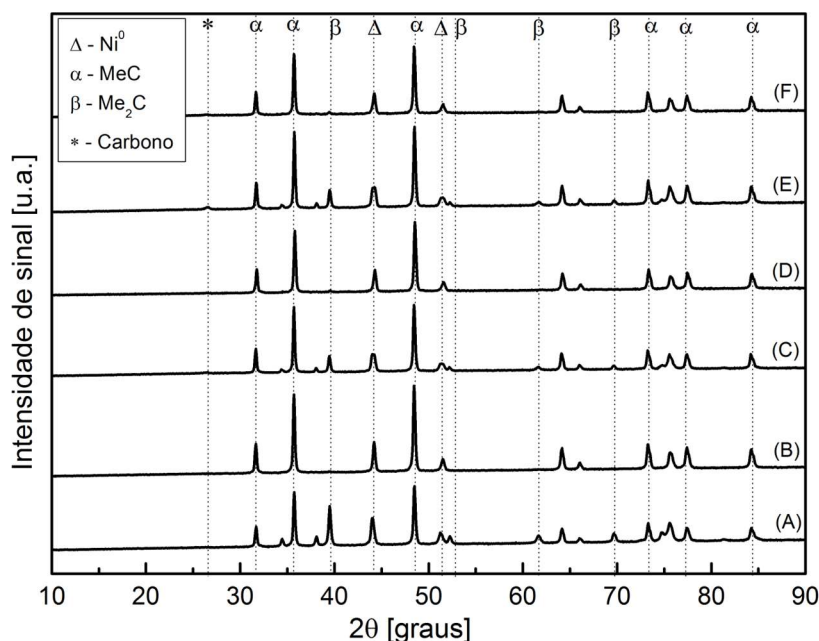


Figura 47: DRX – amostra NiMoW carburada a 850 °C, empregando isotermas de 0, 2 e 4 h, antes e após 16 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm) [(A e B) – 0 h; (C e D) – 2 h; (E e F) – 4 h, antes e após reação, respectivamente].

Tabela 5: Influência do tempo de isoterma (0, 2 e 4 h) na temperatura final de carburação (850 °C) da amostra NiMoW sobre o tamanho de cristalito, antes e após 16 h de reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).

Tempo de isoterma na temperatura final 850 °C [h]	Dc [nm] Me ₂ C (101)	Dc [nm] MeC (100)	Dc [nm] MeC (101)	Dc [nm] Ni ⁰ (111)	Dc [nm] Carbono (002)
0 / sem isoterma (antes reação)	44 ± 2	68 ± 3	61 ± 3	29 ± 2	-
0 / sem isoterma (após reação)	-	64 ± 3	63 ± 2	49 ± 3	-
2 (antes reação)	48 ± 3	87 ± 3	71 ± 3	21 ± 2	14 ± 6
2 (após reação)	49 ± 19	67 ± 3	60 ± 3	38 ± 3	22 ± 2
4 (antes reação)	44 ± 3	84 ± 3	69 ± 2	21 ± 2	17 ± 4
4 (após reação)	58 ± 14	79 ± 3	68 ± 3	36 ± 3	25 ± 19

Após reação de reforma seca de metano a 800 °C foi possível observar a redução drástica na intensidade de difração da fase Me₂C em todas as amostras utilizadas. A amostra carburada sem isoterma (zero h) apresenta a maior variação estrutural após reação entre os três tempos de isoterma avaliados, sendo observado drástica redução da fase Me₂C. Tal resultado reforça a hipótese de que a fase Me₂C é menos estável e mais susceptível a transformações do que a fase MeC, ou ainda

que a fase Me_2C se transforma na fase MeC ($\text{Me}_2\text{C} + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{MeC}$). As amostras carburadas com 2 e 4 h de isoterma apresentam tamanhos de cristalito e variações de tamanho de cristalito (antes e após reação) semelhantes.

4.3.3 - Influência da composição da carga reacional (razões CH_4/CO_2 iguais a 1,5; 1,0 e 0,60) sobre as fases cristalinas e espécies de carbono nas amostras NiMo, NiW e NiMoW (carburadas a 850 °C por 2 h), antes e após reação de reforma seca de metano ($T = 800 \text{ °C}$, $P = 1 \text{ atm}$)

Os difratogramas de raios X obtidos para os catalisadores NiMo, NiW e NiMoW, carburados a 850 °C por 2 h, antes e após 20 h de reação DRM empregando diferentes razões CH_4/CO_2 ($T = 800 \text{ °C}$ e $P = 1 \text{ atm}$), conforme procedimento descrito na **seção 3.4.3**, podem ser observados nas **Figuras 48-50**.

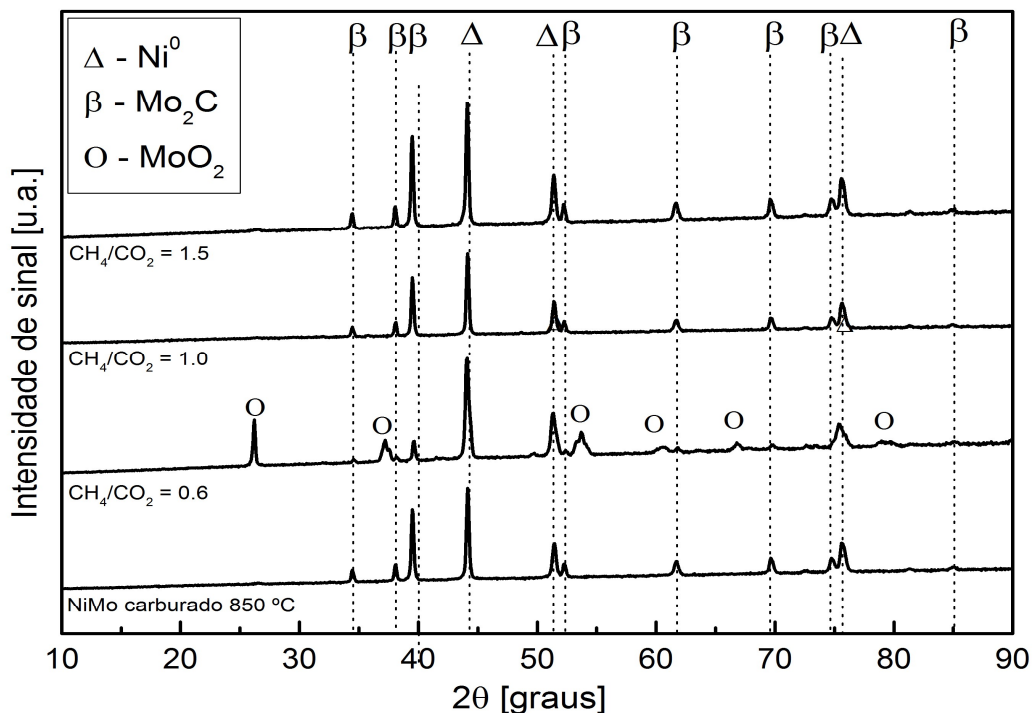


Figura 48: DRX – Influência da composição da carga reacional – antes e após 20 h de reação de DRM empregando diferentes razões CH_4/CO_2 ($T = 800 \text{ °C}$ e $P = 1 \text{ atm}$) Amostra NiMo carburada a 850 °C por 2 h.

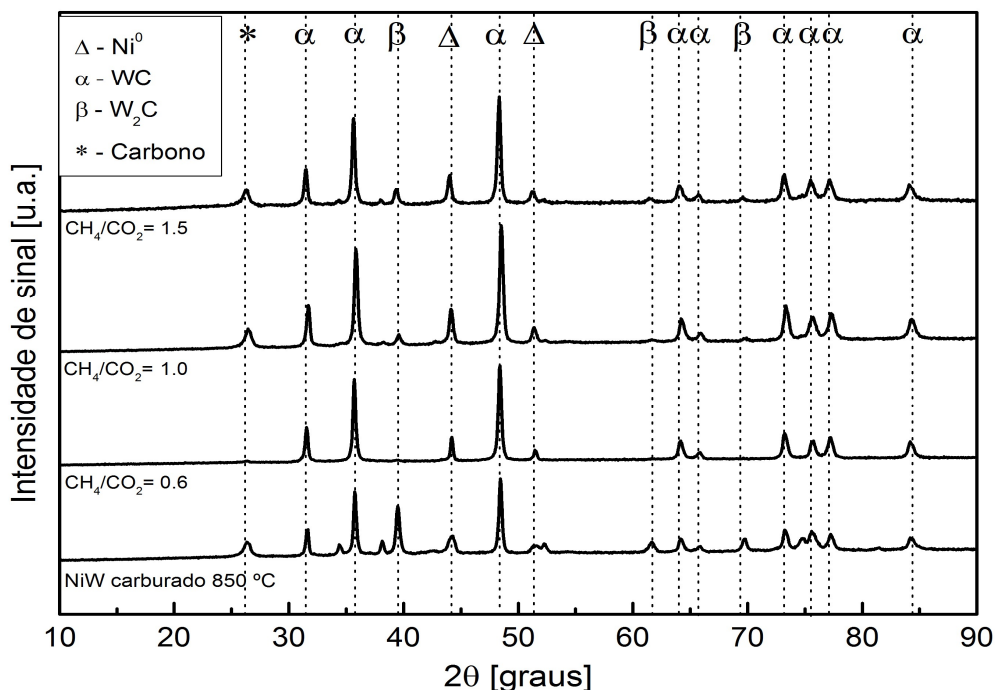


Figura 49: DRX – Influência da composição da carga reacional – antes e após 20 h de reação de DRM empregando diferentes razões CH₄/CO₂ (T = 800 °C e P = 1 atm) Amostra NiW carburada a 850 °C por 2 h.

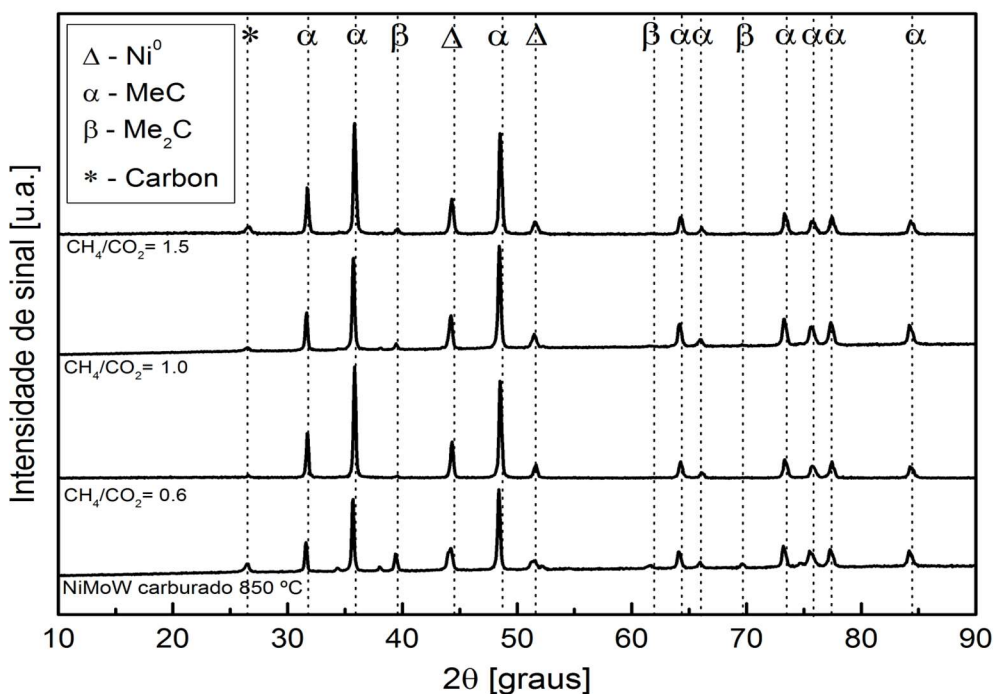


Figura 50: DRX – Influência da composição da carga reacional – antes e após 20 h de reação de DRM empregando diferentes razões CH₄/CO₂ (T = 800 °C e P = 1 atm) Amostra NiMoW carburada a 850 °C por 2 h.

Comparando-se os difratogramas de raios X obtidos para as amostras carburadas a 850 °C por 2 h, antes e após reação de DRM empregando diferentes composições de carga CH_4/CO_2 , foi possível constatar que:

1) Para a amostra Ni-Mo₂C (**Figura 48**), não foram observadas grandes alterações quando da utilização da razão estequiométrica ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,0$) e excesso de CH₄ ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,5$), permanecem as fases níquel metálico (Ni⁰) e beta carbeto de molibdênio (β-Mo₂C) inicialmente presentes na amostra recém carburada. Por outro lado, quando utilizado excesso de CO₂ ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,6$), ocorre uma diminuição de intensidade de difração da fase Mo₂C, a qual é parcialmente oxidada, sendo detectada ao final da reação a presença da fase de óxido de molibdênio (MoO₂), além de níquel metálico (Ni⁰) e beta carbeto de molibdênio (β-Mo₂C).

2) Com a amostra Ni-WC, por sua vez, foi possível constatar (**Figura 49**) que, se utilizado excesso de CO₂ ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,6$), ocorrem simultaneamente a intensificação das difrações referentes às fases WC e Ni⁰, redução de intensidade de difração referentes às fases W₂C e carbono grafite, muito provavelmente devido à oxidação provocada pela reação reversa de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$), não sendo observadas as formações de fases de óxido de tungstênio. Quando utilizadas misturas equimolar ou com excesso de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,0$ e $1,5$), foram observados um aumento de intensidade das fases WC, Ni⁰ e Carbono grafite, o que pode ser resultado de sinterização e incorporação de carbono à rede cristalina ($\text{W}_2\text{C} + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{WC}$). A fase de carbeto do tipo WC é majoritária em relação a uma pequena intensidade de difração do carbeto do tipo W₂C.

3) A amostra trimetálica NiMoW, apresentou, para todas as razões de reagentes empregadas ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,6; 1,0$ e $1,5$), a presença majoritária da fase carbeto do tipo MeC (MoC e/ou WC), em relação a uma pequena intensidade de difração da fase carbeto do tipo Me₂C (Mo₂C e/ou W₂C). A fase Me₂C é identificada quando da utilização de mistura reacional equimolar e/ou excesso de metano, sendo quase indetectável quando utilizado excesso de CO₂. Foi observada também a presença de carbono grafite nas amostras, sendo esta formação significativamente mais intensa, à medida que se aumenta a quantidade de metano em relação ao dióxido de carbono.

Os resultados de espectroscopia Raman, conduzidos com amostras NiMo, NiW e NiMoW, carburadas a 850 °C por 2 h, antes e após 20 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, T = 800 °C e P = 1 atm), conforme procedimento descrito na **seção 3.3.7**, podem ser observados, respectivamente, nas **Figuras 51-53**.

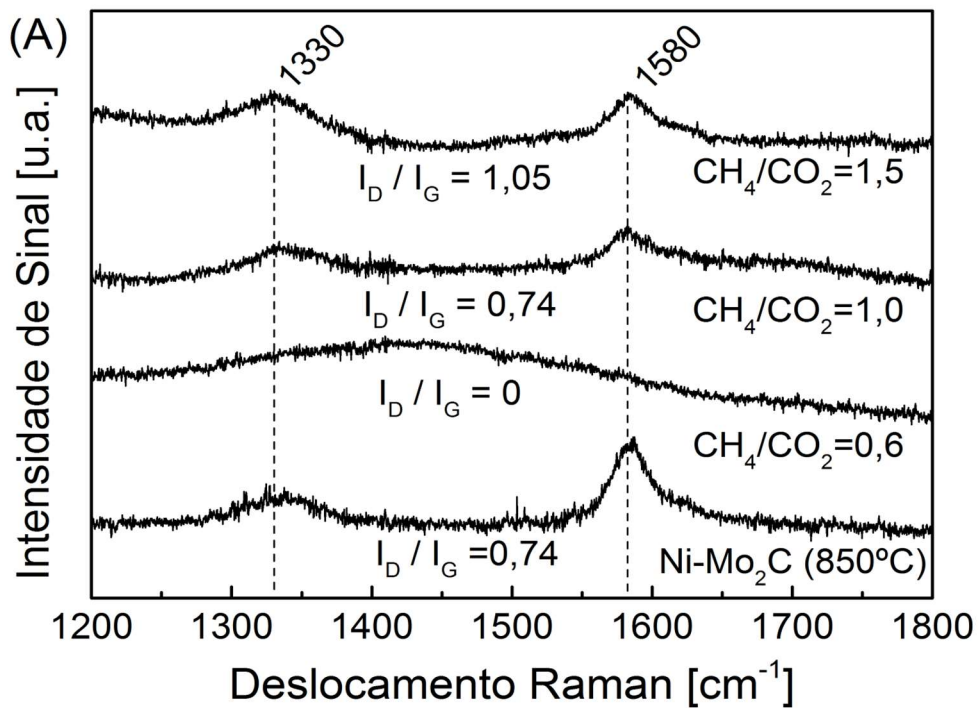


Figura 51: Espectroscopia Raman - NiMo carburada a 850 °C por 2 h – antes a após 20h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).

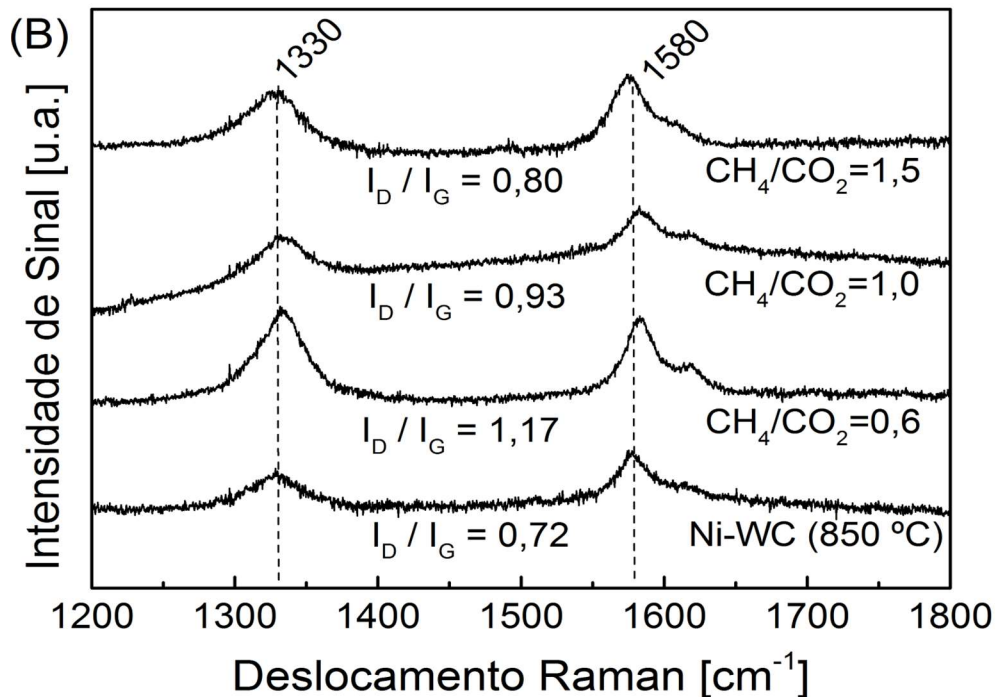


Figura 52: Espectroscopia Raman - NiW carburada a 850 °C por 2 h – antes a após 20h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).

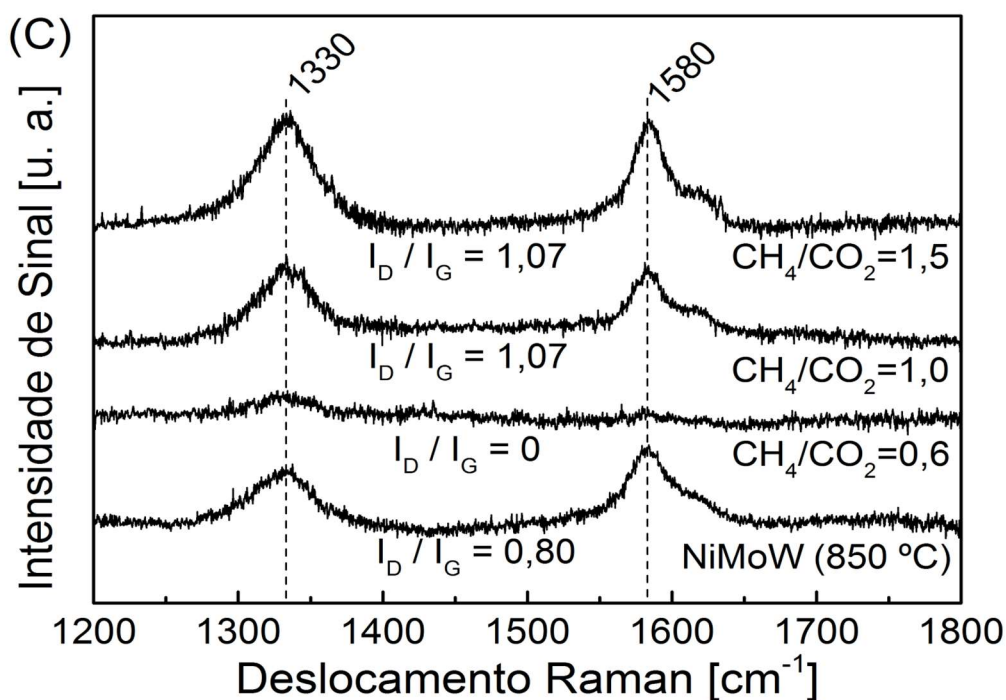


Figura 53: Espectroscopia Raman - NiMoW carburada a 850 °C por 2 h – antes a após 20h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).

Por espectroscopia Raman, foram identificadas nas amostras carburadas, as presenças das bandas de ressonância intituladas G ($\cong 1580 \text{ cm}^{-1}$), D ($\cong 1330 \text{ cm}^{-1}$) e D' ($\cong 1620 \text{ cm}^{-1}$), características da presença de carbono não-diamante (grafítico e/ou amorfo) e indicativas das possíveis ligações presentes (sp^2 , sp^3 e sp^1). Bandas D e G alargadas são características de carbono grafítico, quanto mais largas essas bandas no espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta (LOBO et al., 2005). A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D e I_G) podem ser utilizadas como indicativo do grau de desordem estrutural.

As amostras analisadas, antes e após reação, apresentaram, predominantemente, bandas G e D alargadas e com baixa intensidade. Em alguns casos, foi observado leve aumento da razão I_D/I_G após a avaliação reacional e, esse aumento, pode estar relacionado à remoção do carbono amorfo ou à uma maior organização das estruturas de carbono políptico presente na forma de grafite, no entanto, esse fato não prejudicou fortemente o desempenho catalítico.

Os resultados de Espectroscopia Raman corroboram com aqueles observados por DRX, pois confirmam a formação de carbono na amostra Ni-WC após reação quando utilizado excesso de CH_4 e, também, a remoção do carbono da amostra Ni-Mo₂C quando utilizado excesso de CO_2 , culminando com sua oxidação.

A amostra NiMoW combina os dois efeitos observados para as amostras NiMo e NiW, sendo constatados redução da presença de carbono quando utilizado excesso de CO₂ na mistura reacional (neste caso sem oxidação da fase ativa) e, também, aumento da quantidade de carbono quando utilizado excesso de CH₄.

4.3.4 - Influência da composição - NiMo, NiW e NiMoW - sobre as propriedades físico-químicas e texturais dos catalisadores carburados a 850 °C por 2 h – caracterizações complementares.

A comparação dos resultados de DRX, obtidos para as amostras NiMo, NiW e NiMoW carburadas a 850 °C por 2 h, antes e após 20 h de reação de DRM (CH₄/CO₂ = 1, T = 800 °C e P = 1 atm), pode ser observada na **Figura 54** apresentada a seguir:

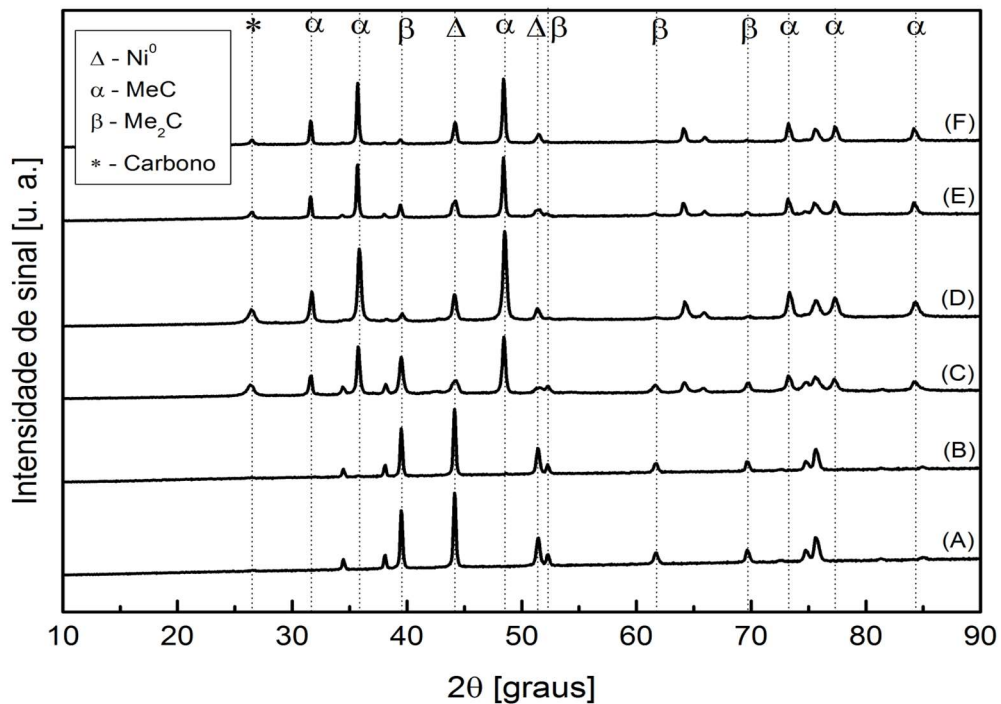


Figura 54: DRX – amostras NiMo (A e B), NiW (C e D) e NiMoW (E e F), carburadas a 850 °C empregando isotermas de 2 h, respectivamente, antes e após 20 h de reação DRM (CH₄/CO₂ = 1, T = 800 °C e P = 1 atm).

Analisando-se os resultados de DRX, foi possível constatar que a amostra NiMo carburada a 850 °C por 2 h (**Figura 54 - A**) apresenta as menores variações após 20 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm, **Figura 54 - B**), sendo mantidas as estruturas de Ni^0 e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Já as amostras NiW e NiMoW apresentaram alterações estruturais mais marcantes. Nas amostras recém carburadas (**Figura 54- C e E**, respectivamente), detectou-se inicialmente a formação de estruturas de carbeto do tipo beta W_2C e Me_2C (em que $\text{Me} = \text{Mo} + \text{W}$), sendo que essas fases sofrem redução de intensidade após reação (**Figura 54- D e F**, respectivamente) e essa redução foi mais intensa na amostra NiW. Foram detectados ainda uma amplificação da intensidade de difração carbetos do tipo alfa WC ou MeC (em que $\text{Me} = \text{Mo} + \text{W}$), indicando uma maior incorporação de carbono à estrutura. A presença de carbono grafite também foi observada nas amostras NiW e NiMoW carburadas a 850 °C, antes e após reação, entretanto, esta formação foi significativamente mais intensa na amostra NiW.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os precursores NiMo, NiW e NiMoW, carburados a 850 °C, utilizando isoterma de 2 h, com diferentes magnificações (20.000, 50.000 e 100.000x), podem ser observadas, respectivamente, nas **Figura 55**, **Figura 56** e **Figura 57**, apresentadas a seguir:

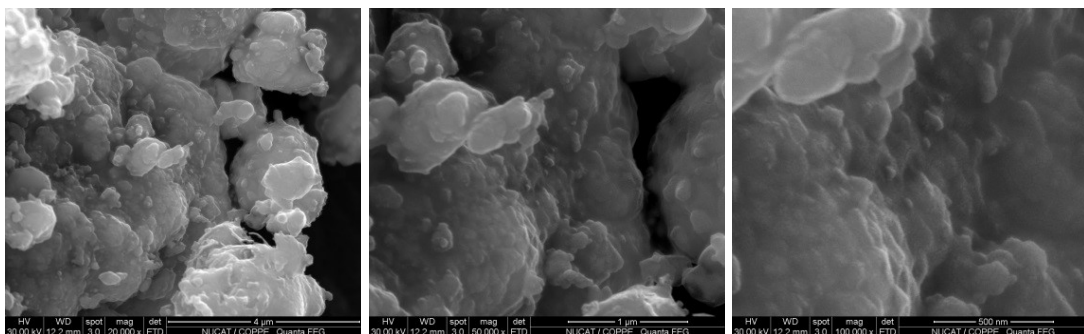


Figura 55: Micrografias de MEV – amostra NiMo carburada a 850 °C – magnificações de 20.000, 50.000 e 100.000 x

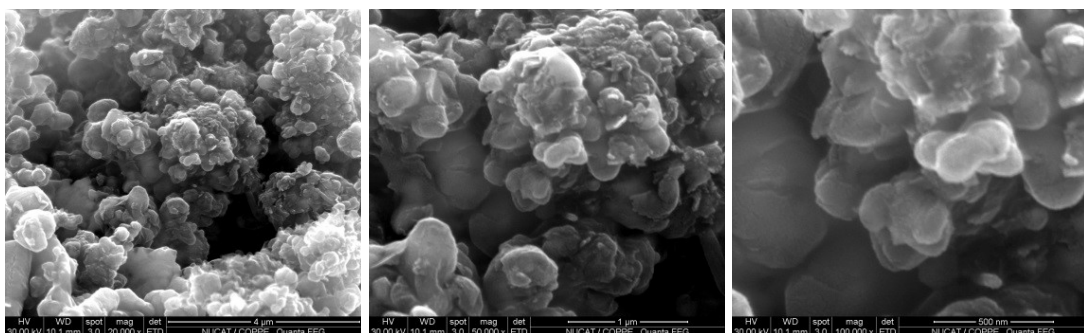


Figura 56: Micrografias de MEV – amostra NiW carburada a 850 °C – magnificações de 20.000, 50.000 e 100.000 x

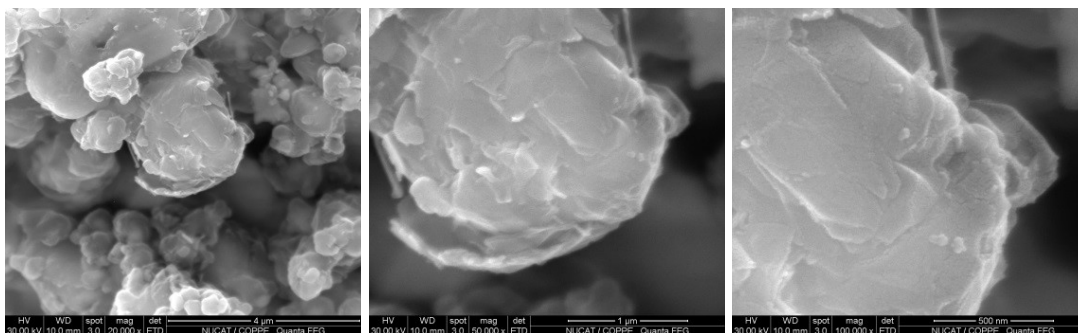


Figura 57: Micrografias de MEV – amostra NiMoW carburada a 850 °C – magnificações de 20.000, 50.000 e 100.000 x

Os resultados de MEV mostram que a morfologia dos materiais não sofre grandes alterações após o processo de carburação, sendo observado apenas um aparente aumento da rugosidade superficial. Não foram observadas as formações de estruturas filamentosas de carbono sobre nenhuma das amostras carburadas e passivadas.

Os resultados de volumetria de nitrogênio na temperatura de N₂ líquido, apresentados nas formas de isotermas de adsorção-dessorção (método BET) e distribuição de volume de poros (método BJH) podem ser observadas na **Figura 58**. Os valores numéricos obtidos para área específica, volume de poros e diâmetro médio são apresentados na **Tabela 6**.

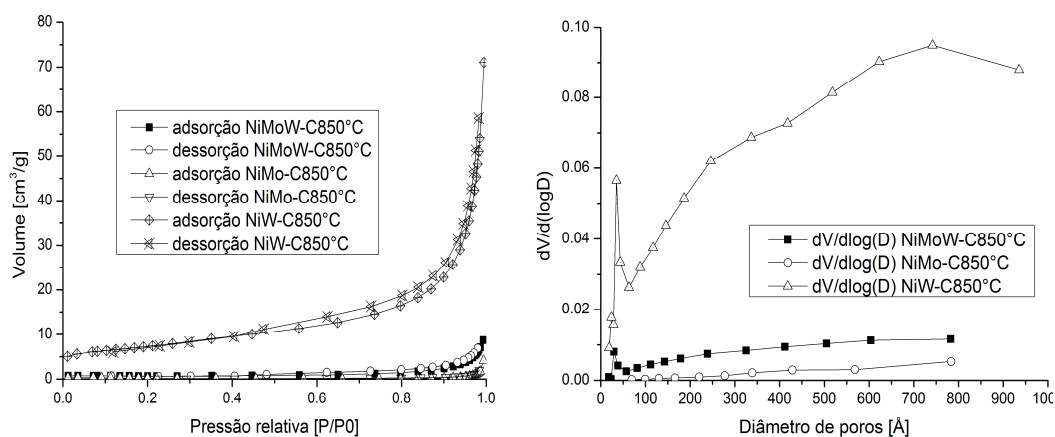


Figura 58: Isotermas BET e distribuição de poros – influência da composição do precursor - NiMo, NiW e NiMoW carburadas a 850 °C por 2 h

Constatou-se que as isotermas obtidas para as amostras NiMo e NiMoW, carburadas a 850 °C por 2 h, podem ser classificadas como do tipo III, características de materiais adsorventes não porosos ou macroporosos ($D_p > 500 \text{ \AA}$), com fraca interação adsorvente / adsorvato. Já a amostra NiW carburada a 850 °C por 2 h

apresentou isoterma do tipo IV característica de materiais mesoporosos ($20 < D_p < 500 \text{ \AA}$), com forte interação adsorvente / adsorvato (SING; IUPAC, 1982; THOMMES et al., 2015). Entre as amostras carburadas, NiW foi a única a apresentar área específica e volume de poros significativos, apesar de discretos ($S_g = 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; $V_p = 0,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$); a distribuição do volume poros observada foi bimodal, com a presença de mesoporosos ($20 < D_p < 500 \text{ \AA}$) com diâmetro médio de poros calculado [$D_p (4.V_p/S_g)$] de 144 \AA , além de macroporosos ($D_p > 500 \text{ \AA}$).

Tabela 6: Fisissorção de N_2 – NiMo, NiW e NiMoW (carburadas a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h)

Amostra	$S_g [\text{m}^2 \text{ g}^{-1}]$	$V_p [\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}]$	$D_p (4.V_p/S_g) [\text{\AA}]$
NiMo	<10	~0	nd
NiW	25	0,09	144
NiMoW	<10	0,01	nd

* nd – não determinado

Experimentos para determinação da área metálica dos catalisadores foram realizados em unidade multipropósito, no entanto, nas condições utilizadas, não foram detectados valores significativos de quimissorção de CO para nenhum dos três catalisadores (NiMo, NiW e NiMoW) carburados a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, empregando isoterma de 2 h.

Nos experimentos de TPC com metano (CH_4/He - precursores NiMo, NiW e NiMoW calcinados a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, conforme procedimento descrito na **seção 3.3.2.2**, apresentados na **Figura 59**), constatou-se por espectrometria de massas, a partir das liberações de H_2O ($m/z = 18$) e CO ($m/z = 28$), que as amostras apresentam efetiva redução/carburação na presença de metano em diferentes temperaturas. Estas temperaturas de redução (em TPC CH_4/He) são superiores àquelas observadas na presença de hidrogênio (TPC CH_4/H_2 - **Figura 39**). Observou-se que NiMo se reduz/carbura em temperaturas significativamente menores que a amostra NiMoW e, que essa, por sua vez, se reduz/carbura em temperaturas menores que NiW, sendo estas, respectivamente, $590 \text{ }^\circ\text{C}$, $635 \text{ }^\circ\text{C}$ e $670 \text{ }^\circ\text{C}$ (pico máximo de CO, $m/z=28$). O resultado permite concluir que a presença de Mo na amostra trimetálica NiMoW facilita a redução do W.

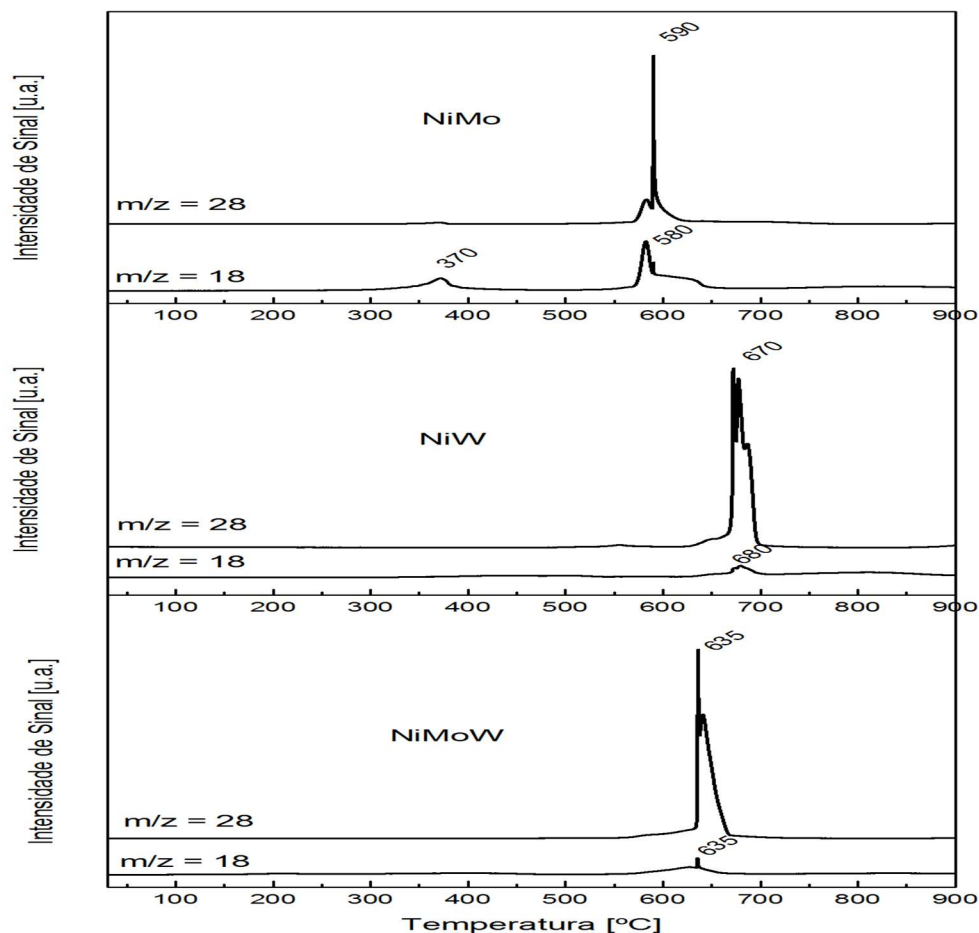


Figura 59: TPC com CH_4/He , precursores NiMo, NiW e NiMoW (calcinado a 300 °C)

A efetiva carburação das amostras foi evidenciada por DRX (**Figura 60**), realizado imediatamente após o resfriamento do experimento de TPC com CH_4/He (sem passivação). Observa-se em todas as amostras grande formação de carbono, muito superior do que quando as amostras são carburadas na presença de hidrogênio (CH_4/H_2). As fases carbeto identificadas nas três amostras carburadas com mistura CH_4/H_2 são diferentes das previamente observadas quando utilizada mistura CH_4/H_2 , no entanto, o experimento comprova a possibilidade de ocorrer redução/carburação dos óxidos presentes (NiO , MoO_3 e WO_3) pelo CH_4 , mesmo na ausência de H_2 proveniente da mistura de carburação.

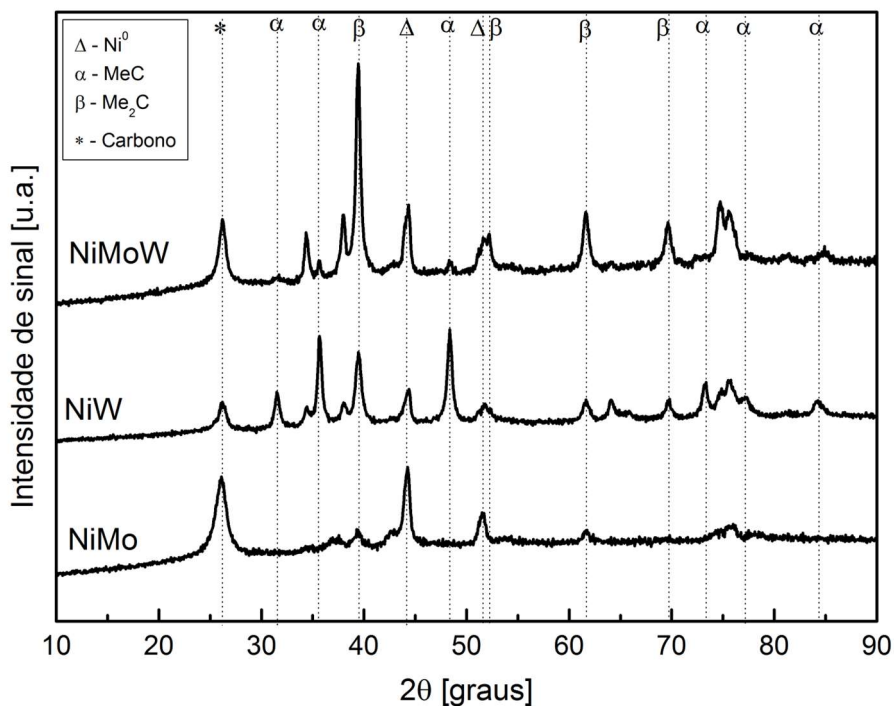


Figura 60: DRX das amostras NiMo, NiW e NiMoW após TPC com CH₄/He.

Os resultados de TPO com CO₂ com amostras NiMo, NiW e NiMoW, carburadas a 850 °C por 2 h, obtidos em unidade multipropósito, conforme procedimento descrito na **seção 3.3.2.3**, podem ser observados na **Figura 61**

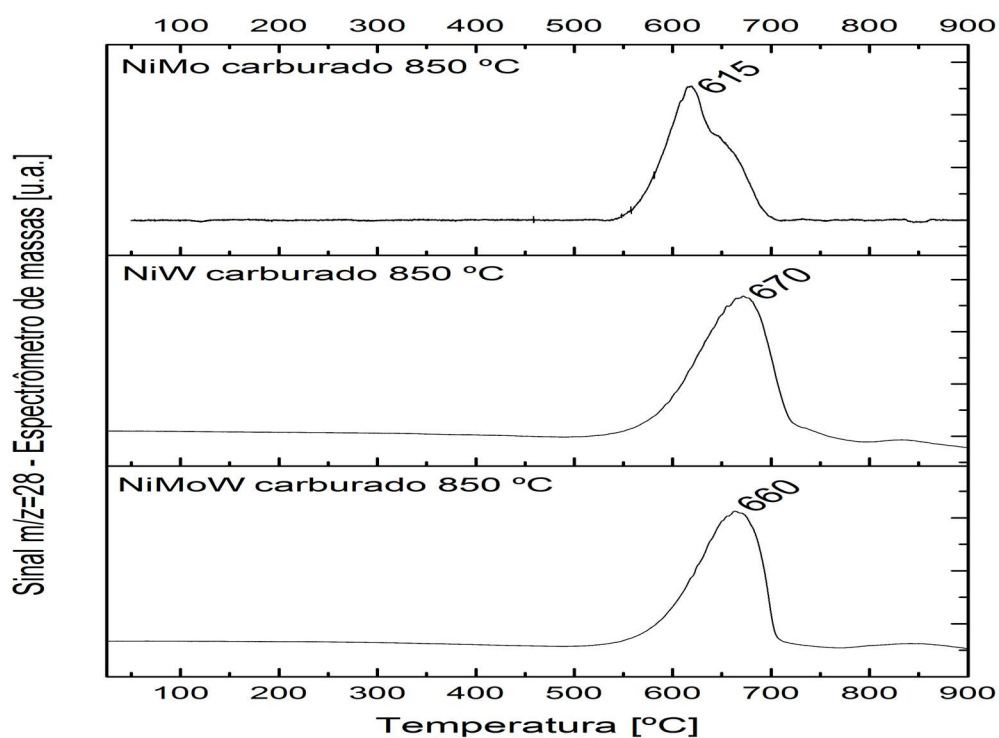


Figura 61: TPO com CO₂, amostras NiMo, NiW e NiMoW, carburadas a 850 °C por 2 h

Os resultados de TPO, conduzidos em TGA/DSC com amostras NiMo, NiW e NiMoW, carburadas a 850 °C por 2 h, antes e após 20 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm), conforme procedimento descrito na **seção 3.3.2.3**, podem ser observados, respectivamente, nas **Figuras 62-64**.

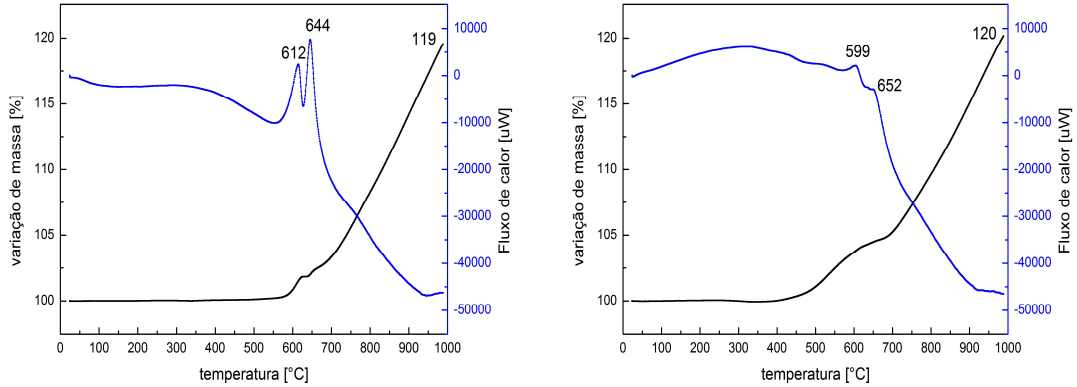


Figura 62: TPO em TGA/DSC - NiMo carburada a 850 °C por 2 h – respectivamente, antes a após 20 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).

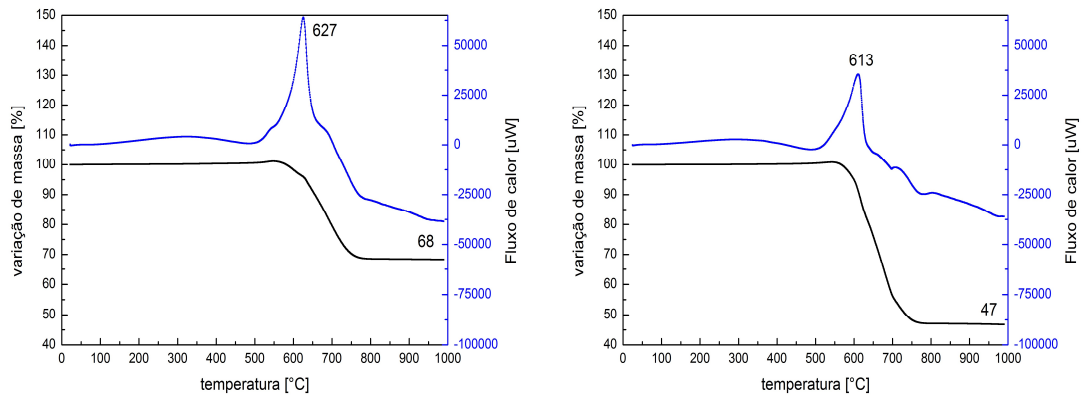


Figura 63: TPO em TGA/DSC - NiW carburada a 850 °C por 2 h – respectivamente, antes a após 20 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm).

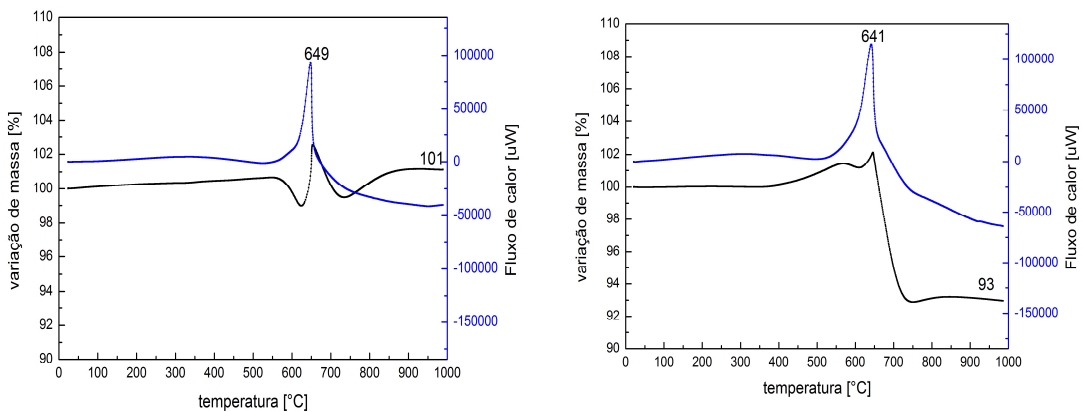


Figura 64: TPO em TGA/DSC - NiMoW carburada a 850 °C por 2 h – respectivamente, antes a após 20 h de reação DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800$ °C e $P = 1$ atm)

Quando as amostras NiW, NiMo e NiMoW (carburadas a 850 °C por 2 h), foram aquecidas em atmosfera contendo oxigênio, são esperadas reações de oxidação dos metais e carbeto presentes, além da combustão de carbono (carbídico e pirolítico), segundo as seguintes reações: $\text{Ni}^0 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{NiO}$; $\text{C(s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$; $\text{MeC} + \frac{5}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}_3 + \text{CO}_2$; $\text{Me}_2\text{C} + 4\text{O}_2 \rightarrow 2\text{MeO}_3 + \text{CO}_2$ (Me = Mo ou W).

Analisando-se o fluxo de calor por DSC, foi possível constatar que a oxidação das amostras após reação (não passivadas) apresentam picos exotérmicos em temperaturas levemente menores e com menor intensidade do que os observados para as amostras antes da reação (passivadas). Esses resultados podem indicar que a passivação dessas amostras é efetiva e resulta em uma proteção contra oxidação quando da exposição ao ar atmosférico.

A amostra NiW após reação (usada durante 20 h em DRM) apresentou perda de massa percentual mais significativa em relação a amostra passivada (diferença de 21 %) indicando um acúmulo de carbono ocorrido durante o período da reação. Para ambas as amostras de NiW o resultado esperado seria um ganho de massa, tendo em vista que o níquel na forma metálica ganharia oxigênio ($\text{Ni}^0 \rightarrow \text{NiO}$), assim como o óxido de tungstênio tem massa superior ao carbeto do mesmo ($\text{WC} \rightarrow \text{WO}_3$). Os acúmulos de carbono pirolítico sobre o catalisador NiW, quer tenham ocorrido durante a síntese (carburação e passivação) ou reação, parecem não ter prejudicado fortemente a atividade do mesmo ao longo do período avaliado (20 h), mas podem significar um problema em potencial para aplicação industrial, que requer estabilidade por longos períodos de campanha.

As amostras NiMo, por sua vez, apresentaram ganho de massa percentual semelhantes (antes e após reação), indicando não ter ocorrido acúmulo significativo de carbono durante a reação (diferença de 1 %). O resultado está de acordo com o esperado, isto é, ganho de massa, tendo em vista que o níquel na forma metálica ganharia oxigênio ($\text{Ni}^0 \rightarrow \text{NiO}$), assim como o óxido de molibdênio tem massa maior do que o carbeto ($\text{Mo}_2\text{C} \rightarrow \text{MoO}_3$).

Observa-se que a amostra NiMoW após reação perde massa enquanto a amostra antes da reação não apresenta grandes variações (em relação à massa inicial), indicando ter ocorrido um pequeno acúmulo de carbono durante a reação (diferença de 8 %). Novamente o resultado esperado seria um ganho de massa, tendo em vista que o níquel na forma metálica ganharia oxigênio ($\text{Ni}^0 \rightarrow \text{NiO}$), assim como os óxidos de molibdênio e tungstênio tem massa maior do que seus carbeto ($\text{Me}_2\text{C} \rightarrow \text{MeO}_3$; $\text{MeC} \rightarrow \text{MeO}_3$). Esse resultado comprova que a inclusão do

molibdênio na estrutura trimetálica NiMoW, tem efeito benéfico na redução da deposição de carbono durante a reação, em relação ao catalisador NiW. Permite também concluir que durante a síntese, nas condições utilizadas, é formada uma camada de carbono sobre os sítios de carbeto, o que também confirma a hipótese previamente levantada, quando da não observação de significativa quimissorção de CO sobre o catalisador recém carburado.

4.4 - Avaliação catalítica – Reação de reforma seca de metano

4.4.1 - Influência da temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$).

Os resultados dos testes catalíticos na reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$), obtidos para as amostras NiMo, NiW e NiMoW, carburadas nas diferentes temperaturas (650, 750 ou 850 $^\circ\text{C}$, com isoterma de 2 h), conforme procedimento descrito na **seção 3.4.1**, expressos em termos de médias das conversões de CH_4 , CO_2 , razão entre os produtos (H_2/CO) e rendimento de H_2 , podem ser observados nas **Figuras 65-67** e na **Tabela 7**.

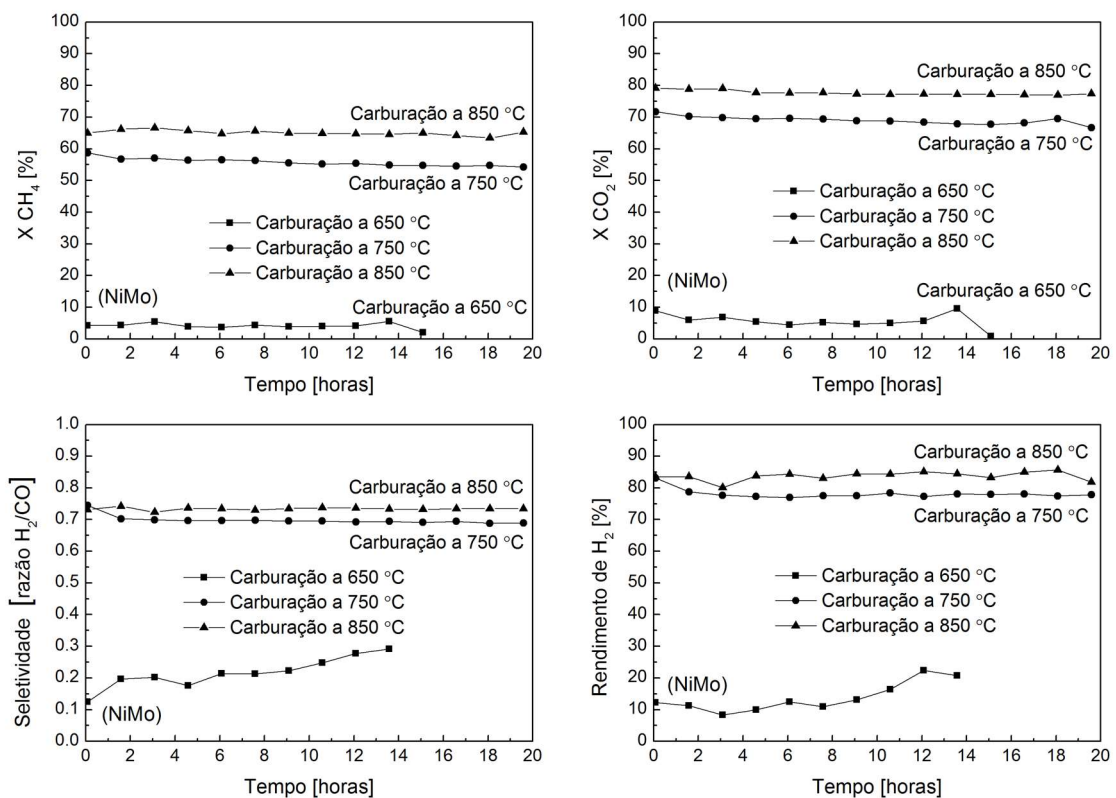


Figura 65: Influência da temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMo na reação de reforma seca de metano ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$) – amostras carburadas nas temperaturas de 650, 750 e 850 $^\circ\text{C}$ com isoterma de 2 h.

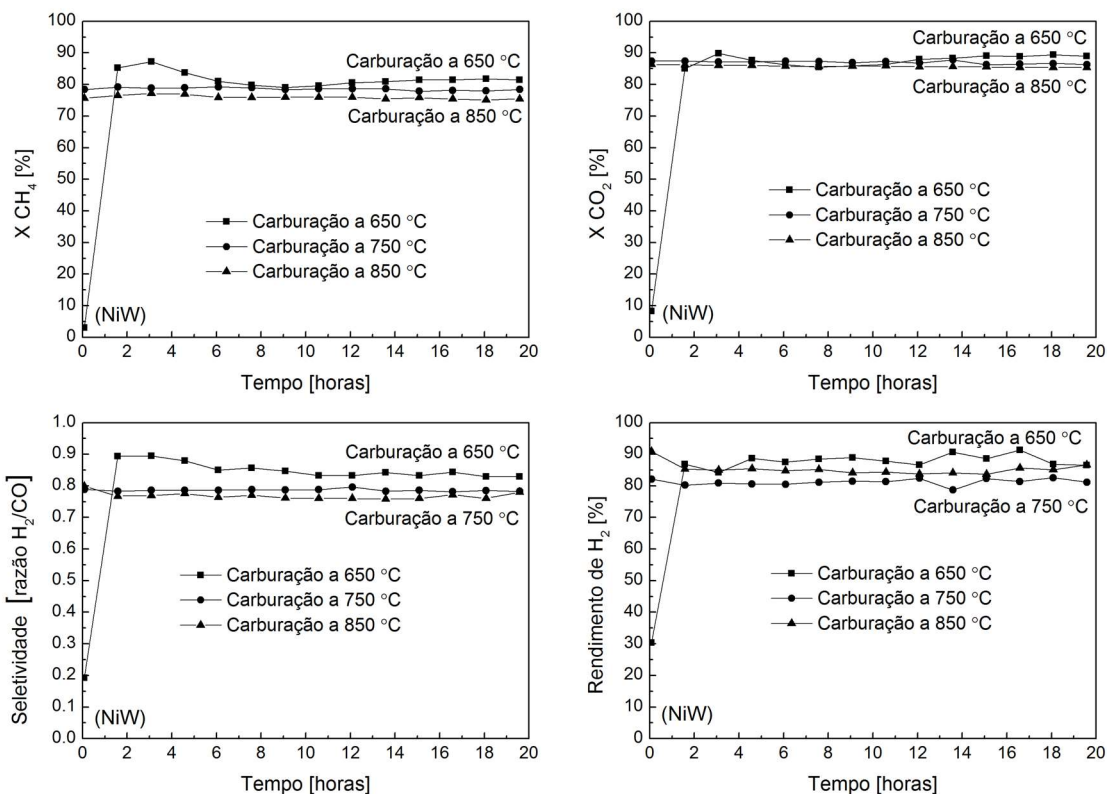


Figura 66: Influência da temperatura de carburação na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reforma seca de metano utilizando razão $CH_4/CO_2 = 1$, $T = 800$ °C, $P = 1$ atm – amostra NiW carburada nas temperaturas de 650, 750 e 850 °C.

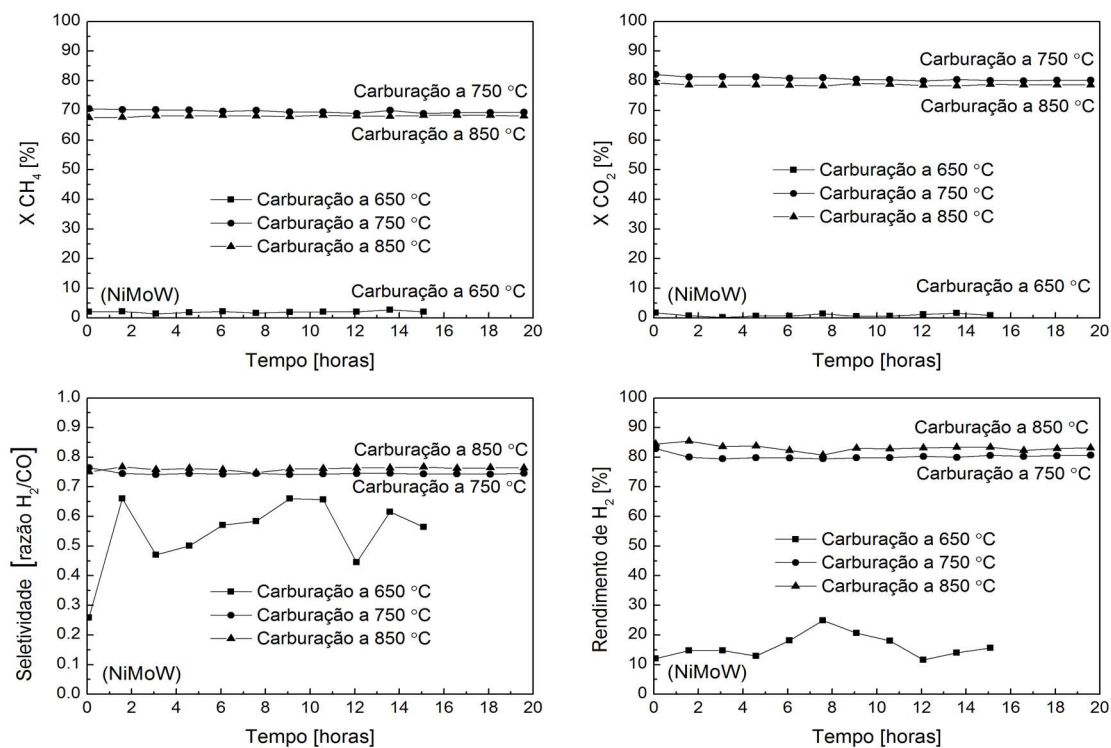


Figura 67: Influência da temperatura de carburação na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reforma seca de metano utilizando razão $CH_4/CO_2 = 1$, $T = 800$ °C, $P = 1$ atm – amostra NiMoW carburada nas temperaturas de 650, 750 e 850 °C.

Tabela 7: Influência da temperatura final de carburação sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$) – amostras carburadas nas temperaturas de 650, 750 e 850 $^\circ\text{C}$ com isoterma de 2 h (resultados médios \pm desvio padrão - período entre 1,5 h até o final da reação $\approx 20\text{h}$).

Amostra	Temperatura de carburação [$^\circ\text{C}$]	Conversão de CH_4 [%]	Conversão de CO_2 [%]	Razão H_2/CO	Rendimento de H_2 [%]
NiMo	650	$4,3 \pm 0,7$	$5,9 \pm 1,6$	$0,2 \pm 0,1$	$14,0 \pm 4,9$
	750	$55,6 \pm 0,9$	$68,8 \pm 1,0$	$0,7 \pm 0,1$	$77,7 \pm 0,5$
	850	$65,1 \pm 0,8$	$77,6 \pm 0,6$	$0,7 \pm 0,1$	$83,7 \pm 1,5$
NiW	650	$81,8 \pm 2,3$	$87,6 \pm 1,6$	$0,9 \pm 0,1$	$87,9 \pm 1,9$
	750	$78,6 \pm 0,4$	$87,0 \pm 0,5$	$0,8 \pm 0,1$	$81,1 \pm 1,0$
	850	$76,0 \pm 0,6$	$85,7 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,1$	$84,9 \pm 0,8$
NiMoW	650	$2,0 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,4$	$0,6 \pm 0,2$	$16,9 \pm 3,9$
	750	$69,6 \pm 0,5$	$80,6 \pm 0,5$	$0,7 \pm 0,1$	$80,0 \pm 0,4$
	850	$68,2 \pm 0,2$	$78,6 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,1$	$83,0 \pm 1,1$

Cálculos termodinâmicos realizados por Nikoo e Amin (2011), considerando a reação de DRM operada a 800 $^\circ\text{C}$ ($P = 1\text{ atm}$, razão de alimentação $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$), demonstram que, no equilíbrio termodinâmico, a conversão de CH_4 é superior à conversão de CO_2 ($X^{\text{eq}}\text{CH}_4 = 96,3\%$ e $X^{\text{eq}}\text{CO}_2 = 88,6\%$). Os resultados obtidos (**Tabela 7**) mostram conversões de CO_2 superiores às de CH_4 , sugerindo estarem ocorrendo reações paralelas, tais como SHIFT reverso ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), desidrogenação de metano ($\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2$) e reação reversa de Boudouard, em que CO_2 promove a gaseificação de carbono ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$). Essa possibilidade é justificada também quando observadas as razões de produtos H_2/CO obtidos que se mostram inferiores às previstas nos cálculos termodinâmicos anteriormente citados ($\text{H}_2/\text{CO}^{\text{eq}}=1,1$ – NIKOO; AMIN, 2011). Assim, pelos fatos apresentados, comparando-se as conversões obtidas nas reações (**Tabela 7**), garante-se que estas foram conduzidas fora do equilíbrio e, portanto, que as diferenças observadas não são nenhum artefato.

A amostra NiMo apresenta-se mais ativa na reação de DRM à medida que a temperatura de carburação aumenta de 650, para 750 e 850 $^\circ\text{C}$. Um teste em branco da reação de DRM mostra que a conversão térmica é praticamente nula ($X_{\text{CH}_4} = 0,9 \pm 0,6\%$; $X_{\text{CO}_2} = 1,1 \pm 0,3\%$), desta forma, pode-se concluir que a baixa conversão observada quando da carburação a 650 $^\circ\text{C}$ ($X_{\text{CH}_4} = 4,3\%$; $X_{\text{CO}_2} = 5,9\%$) é

característica desse catalisador. À medida que se aumenta a temperatura de carburação para 750°C, o catalisador adquire atividade, obtendo conversões da ordem de ($X_{CH_4} = 55,6 \%$; $X_{CO_2} = 68,8 \%$). A carburação na temperatura de 850 °C aumenta ainda mais a atividade do catalisador, representando um ganho de quase 17 % na conversão de metano ($X_{CH_4} = 65,1 \%$) e 12 % na conversão de dióxido de carbono ($X_{CO_2} = 77,6 \%$), em relação a amostra carburada a 750 °C. A seletividade, analisada pela razão H_2/CO de produtos, mostra-se semelhante entre as amostras carburadas em 750 e 850 °C ($H_2/CO = 0,7$) e superiores à amostra carburada a 650 °C ($H_2/CO = 0,2$). O rendimento de hidrogênio também se torna maior à medida que a temperatura de carburação foi aumentada de 650 para 750 e 850 °C, passando de 14 para 77,7 e 83,7 %, respectivamente.

A amostra NiW, por sua vez, apresentou conversões e seletividades superiores a amostra NiMo, semelhantes entre si para quaisquer das três temperaturas de carburação avaliadas, quando considerado o erro experimental estimado para a unidade de avaliação ($\pm 2,2 \%$ - conforme procedimento descrito na **seção 3.4**). Apesar da amostra carburada a 650 °C ter apresentado conversões levemente superiores (numericamente) às demais temperaturas analisadas, esta apresentou grande instabilidade inicial, necessitando de um período maior para atingir estado estável, além de ter sido registradas as maiores alterações estruturais após reação, conforme observado por DRX na **Figura 44**. Não foram observadas grandes alterações nas seletividades (H_2/CO) e rendimento de hidrogênio para as três temperaturas de carburação analisadas. Foi constatado leve aumento da pressão manométrica no reator com tendência à estabilização durante a reação, quando das carburações a 750 e 850 °C, causado pela formação de carbono grafite (detectado por DRX), mas esta formação não prejudicou a atividade catalítica

O catalisador trimetálico NiMoW, por sua vez, quando carburado a 650 °C, se mostrou inativo, já que as conversões foram próximas a zero ($X_{CH_4} = 2,0 \%$; $X_{CO_2} = 0,9 \%$). Quando utilizadas as temperaturas de 750 e 850 °C, o material apresentou atividade catalítica semelhante e significativa na reação de DRM. Este comportamento de dependência, atividade versus temperatura, é semelhante ao da amostra NiMo, apesar das conversões observadas terem sido superiores na amostra trimetálica, mais semelhantes aos da amostra NiW. A comparação dos resultados de DRX antes e após reação de DRM sugerem que, além da transformação das fases Me_2C em MeC , ocorre o crescimento do tamanho dos cristalitos, decorrente da sinterização, para todas as temperaturas de carburação 750 e 850 °C. Tal fenômeno era esperado, em face da alta temperatura empregada na avaliação reacional ($T =$

850 °C). Apesar da sinterização dos cristalitos constatada por DRX, os resultados da avaliação reacional mostram que a amostra NiMoW permanece ativa e estável durante todo o período analisado (20 h) quando carburada nas temperaturas de 750 e 850 °C. Foi detectada também a presença de carbono do tipo grafite-2H na amostra carburada a 850 °C, entretanto, esta formação não prejudicou a atividade, tendo em vista que esta amostra é uma das mais ativas dentre as analisadas. Não foi identificada a formação de estruturas de carbono filamentosas ou tubulares, analisado por microscópio ótico, durante análise de espectroscopia Raman.

A temperatura de carburação de 850 °C pode ser considerada a mais indicada para as três amostras em estudo (NiMo, NiW e NiMoW), por resultar em catalisadores mais ativos e estáveis, sendo menos susceptíveis às alterações estruturais (após reação) dentre as três temperaturas analisadas.

4.4.2 - Influência do tempo de isoterma na temperatura final carburação sobre a atividade catalítica de NiMoW na reforma seca de metano (T = 800 °C, P = 1 atm)

Amostra trimetálica mássica NiMoW

Os resultados dos testes catalíticos obtidos na reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, T = 800 °C, P = 1 atm), para a amostra NiMoW carburada a 850 °C com diferentes tempos de isoterma (zero, duas e quatro h) expressos em termos de média das conversões de metano, dióxido de carbono, razão entre os produtos (H_2/CO) e rendimento de hidrogênio, são apresentados na **Tabela 8** e na **Figura 68**.

Tabela 8: Influência do tempo de isoterma na temperatura final de carburação na atividade catalítica de NiMoW na reação de DRM ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, T = 800 °C, P = 1 atm) – amostra NiMoW carburada a 850 °C com isotermas de zero, 2 ou 4 h (resultados médios \pm desvio padrão - período entre 1,5 h até o final da reação \approx 16h).

Tempo de isoterma na temperatura (850 °C) final de carburação [h]	Conversão de CH_4 [%]	Conversão de CO_2 [%]	Razão H_2/CO	Rendimento de H_2 [%]
0 (sem isoterma)	63,7 \pm 0,4	75,6 \pm 0,3	0,73 \pm 0,1	78,3 \pm 0,7
2	68,0 \pm 0,3	80,3 \pm 0,2	0,75 \pm 0,1	84,2 \pm 0,4
4	68,7 \pm 0,3	80,7 \pm 0,4	0,75 \pm 0,1	83,0 \pm 0,5

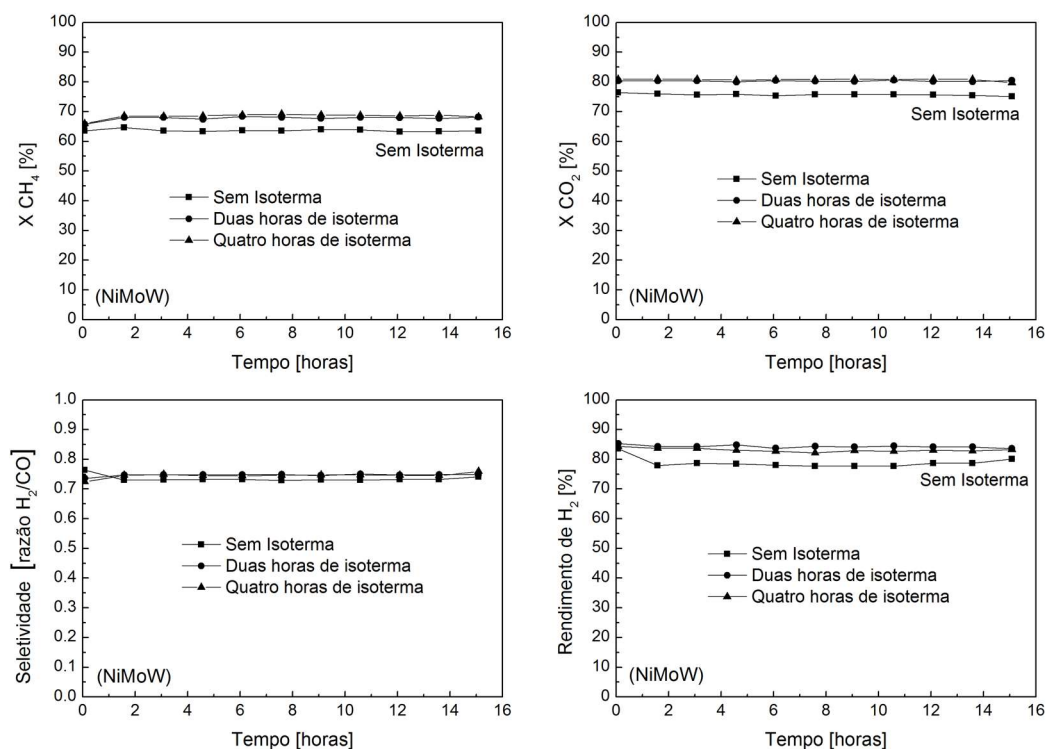


Figura 68: Influência do tempo de isoterma (0, 2 e 4 h) na temperatura final de carburação (850 °C) sobre a conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reforma seca de metano com razão CH₄/CO₂ = 1, T = 800 °C, P = 1 atm – amostra NiMoW.

Os resultados mostram que quando utilizadas isotermas de 2 e 4 h as atividades catalíticas das amostras carburadas de NiMoW são equivalentes, sendo observadas conversões de reagentes, razão de produtos e rendimento semelhantes e superiores aquelas observadas quando da não utilização de isoterma (0 h).

Com base nos resultados dos testes catalíticos e das análises de DRX é possível inferir que a quantidade de carbono pirolítico presente na superfície do catalisador NiMoW, o qual recobre os sítios metálicos, tem pouca influência sobre sua atividade catalítica na reação de DRM (CH₄/CO₂ = 1, P = 1 atm, T = 800 °C). Tendo em vista que essa formação de carbono (observado na forma de grafite) foi mais evidenciada e significativa na amostra que utilizou 4 h de isoterma em relação a amostra com 2 h. Entretanto, a composição de fases cristalinas (MeC / Me₂C – em que Me = Mo + W) desempenha influência superior. Os resultados mostram que a fase MeC se apresenta mais estável e ativa na reação de reforma seca do que a fase Me₂C, tendo em vista que foi observada redução na intensidade dos picos de difração referente a fase Me₂C, em todas as condições analisadas (tempos de isoterma e temperaturas finais de carburação).

4.4.3 - Influência da composição da carga reacional sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de reforma seca de metano (T = 800 °C, P = 1 atm)

Os resultados dos testes catalíticos obtidos para as amostras NiMo, NiW e NiMoW (carburadas a 850 °C, com isoterma de 2 h) na reação de DRM (T = 800 °C, P = 1 atm) variando-se a composição da carga reacional ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,6; 1,0; 1,5$), conforme procedimento descrito na **seção 3.4.3**, expressos em termos de média da conversões de reagentes, razão entre os produtos (H_2/CO) e rendimento de H_2 , podem ser observados na **Tabela 9** e nas **Figuras 69-71**.

Tabela 9: Influência da composição da carga reacional ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,6; 1,0$ e $1,5$) sobre a atividade catalítica de NiMo, NiW e NiMoW na reação de DRM (T = 800 °C, P = 1 atm) – amostras carburadas a 850 °C com isoterma de 2 h (resultados médios \pm desvio padrão - período entre 1,5 h até o final da reação ≈ 20 h).

Amostra	Razão de reagentes CH_4/CO_2	Conversão de CH_4 [%]	Conversão de CO_2 [%]	Razão H_2/CO	Rendimento de H_2 [%]
NiMo	1,5	44,1 \pm 0,6	73,8 \pm 0,5	0,7 \pm 0,1	80,2 \pm 1,0
	1,0	65,1 \pm 0,8	77,6 \pm 0,6	0,7 \pm 0,1	83,7 \pm 1,5
	0,6	6,5 \pm 0,4	8,4 \pm 0,6	0,2 \pm 0,1	22,3 \pm 1,2
NiW	1,5	57,8 \pm 0,6	86,3 \pm 0,4	0,8 \pm 0,1	88,0 \pm 1,9
	1,0	76,0 \pm 0,6	85,7 \pm 0,3	0,8 \pm 0,1	84,9 \pm 0,8
	0,6	98,5 \pm 0,6	78,1 \pm 2,2	0,7 \pm 0,1	80,7 \pm 1,8
NiMoW	1,5	54,2 \pm 0,4	81,2 \pm 0,4	0,8 \pm 0,1	78,7 \pm 0,5
	1,0	68,2 \pm 0,2	78,6 \pm 0,2	0,8 \pm 0,1	83,0 \pm 1,1
	0,6	94,1 \pm 0,4	73,8 \pm 0,6	0,7 \pm 0,1	78,1 \pm 0,9

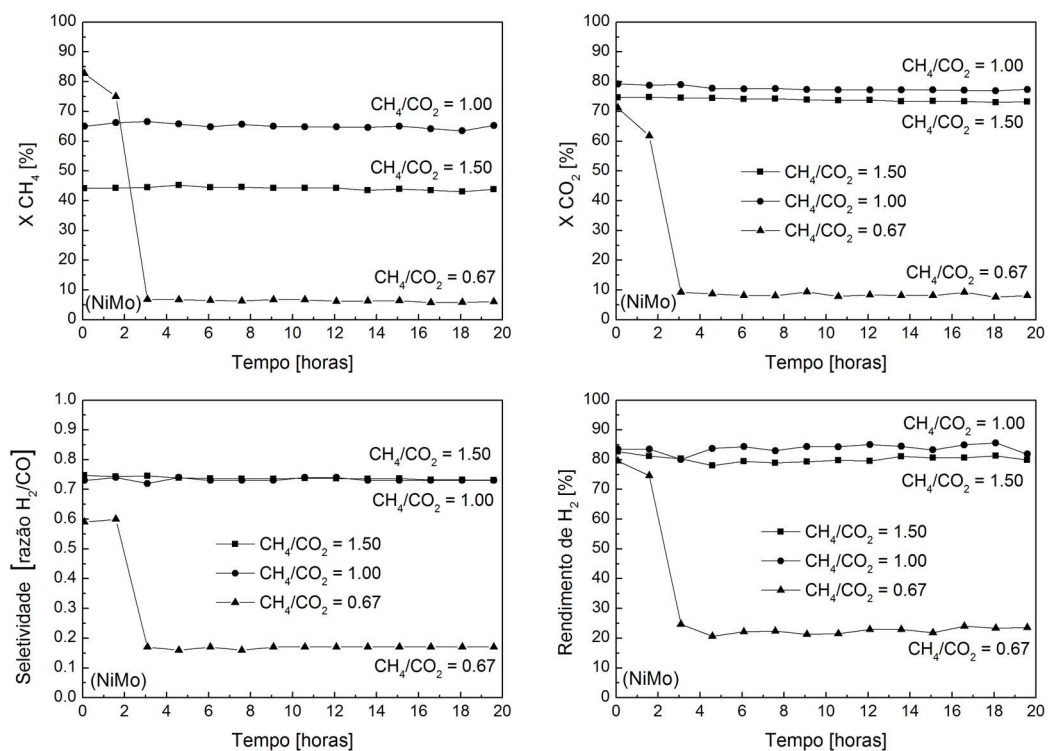


Figura 69: Influência da composição da carga reacional na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reação de DRM ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$) empregando diferentes razões CH_4/CO_2 – amostra NiMo carburada a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, empregando isoterma de 2 h.

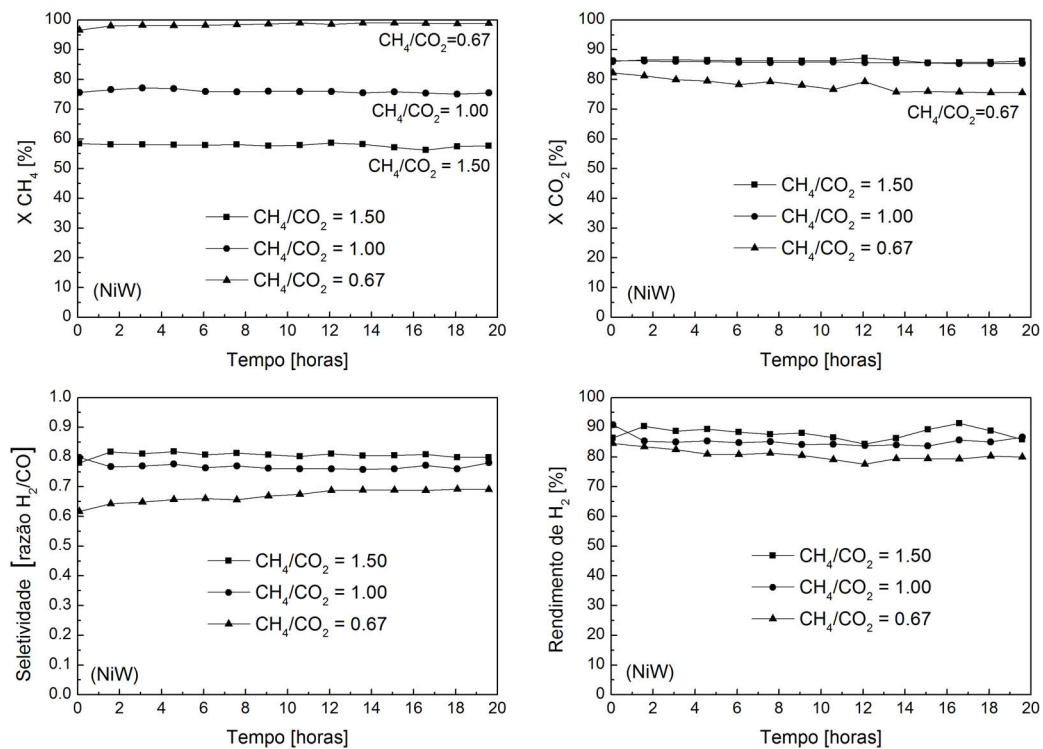


Figura 70: Influência da composição da carga reacional na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reação de DRM ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$) empregando diferentes razões CH_4/CO_2 – amostra NiW carburada a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, empregando isoterma de 2 h.

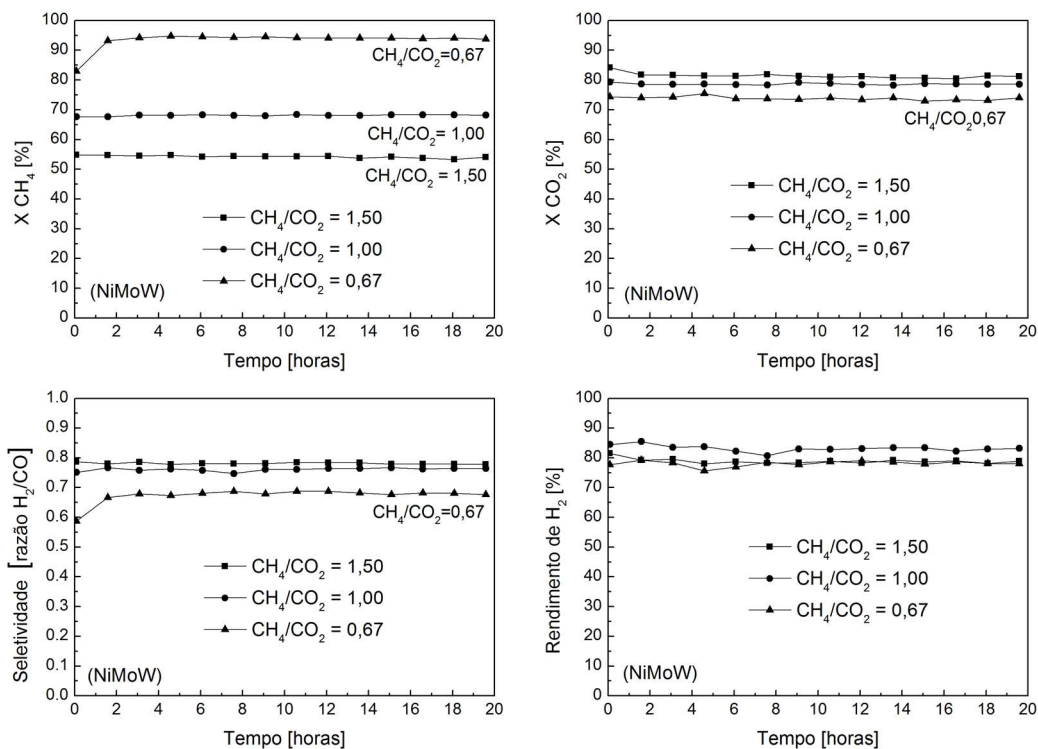


Figura 71: Influência da composição da carga reacional na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reação de DRM ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$) utilizando diferentes razões de CH_4/CO_2 - amostra NiMoW carburada a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, empregando isoterma de 2 h.

Analisando-se os resultados obtidos, observa-se que, quando utilizada mistura de reagentes com excesso de CO_2 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,6$) todas as amostras apresentam alta atividade inicial. No entanto, para a amostra Ni-Mo₂C, observa-se que a atividade decresce sensivelmente após 1,5 h de reação ($X_{\text{CH}_4} = 83$ para 75 %; $X_{\text{CO}_2} = 71$ para 62 %); em seguida, sofre desativação acentuada após 3 h de reação, passando de ao patamar de $X_{\text{CH}_4} = 6,5\text{ \%}$ e $X_{\text{CO}_2} = 8,5\text{ \%}$. A amostra Ni-WC por sua vez, apresenta alta atividade inicial ($X_{\text{CH}_4} = 97\text{ \%}$ e $X_{\text{CO}_2} = 82\text{ \%}$), sendo observado ainda, após 1,5 h, um incremento na conversão de CH_4 chegando ao patamar próximo de $X_{\text{CH}_4} = 99\text{ \%}$ e, redução de atividade para CO_2 , que cai progressivamente ao longo das 20 h analisadas, chegando a $X_{\text{CO}_2} = 76\text{ \%}$. Para a amostra trimetálica NiMoW, observou-se que a atividade inicial de conversão de metano ($X_{\text{CH}_4} = 83\text{ \%}$) se eleva ao patamar próximo a $X_{\text{CH}_4} = 94\text{ \%}$, a atividade para conversão de CO_2 por sua vez, permanece estável no patamar próximo a $X_{\text{CO}_2} = 74\text{ \%}$ durante todo o período analisado de 20 h.

Aparentemente as amostras tem comportamentos singulares quando expostas à mistura reacional com excesso de oxidante ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,6$), para a

amostra Ni-Mo₂C, ao que tudo indica, existe a presença significativa da reação de dissociação do CO₂ ou reação Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2 \text{CO}$), cujo efeito contínuo de remoção de carbono pirolítico superficial, culmina com a oxidação da fase carbeta Mo₂C, acarretando na formação de óxido de molibdênio, observada por DRX após reação (**Figura 48**), o qual é sabidamente inativo na reação de DRM. Na amostra Ni-WC, é possível que o acréscimo de atividade inicialmente observado na conversão de CH₄, possa estar relacionado a um efeito de aumento da exposição dos sítios ativos, inicialmente recobertos por uma camada de carbono. A reação de dissociação do CO₂ pode ser considerada responsável pelo efeito da contínua remoção do carbono pirolítico, inicialmente presente na forma de grafite. O mesmo efeito de remoção de carbono pirolítico pode ainda ser a causa da redução de atividade de conversão de CO₂ observada, tendo em vista que a quantidade de carbono superficial se torna cada vez menor com o decorrer da reação. Apesar de ter sido observada redução de intensidade da difração W₂C, não foi detectada a presença de fases de óxido de tungstênio, por DRX, após reação (**Figura 49**). Com base nas diferenças observadas para NiMo e NiW, pode-se supor ainda que, a fase WC é mais resistente à oxidação do que as fases W₂C e Mo₂C. Já na amostra NiMoW, as presenças das fases carbídicas mistas MeC / Me₂C (em que Me = Mo + W) mostraram-se vantajosas em relação aos carbetos monometálicos isolados (Mo₂C ou WC). A amostra trimetálica combinou os efeitos das duas amostras bimetálicas, resultando na remoção do carbono pirolítico e transformação da fase Me₂C em MeC. O acréscimo inicial de atividade observado na conversão de metano, provavelmente esteja relacionado a uma maior exposição dos sítios ativos, decorrente da remoção da cobertura de carbono inicialmente presente na forma de grafite. Além disso, a oxidação do carbono pirolítico foi, aparentemente, mais rápida na amostra trimetálica NiMoW do que na amostra NiW, o que provavelmente esteja relacionado com a presença do Mo, o qual mostrou maior susceptibilidade para oxidação. Ao mesmo tempo, a amostra NiMoW resistiu à oxidação completa da fase carbeta, provavelmente devido à presença de W e formação de estrutura MeC (em que Me = Mo + W), o qual mostrou-se resistente à oxidação. Não foi detectada a presença de óxido de tungstênio ou óxido de molibdênio, por DRX na amostra após reação (**Figura 50**). Esse resultado corrobora com a hipótese que a fase WC (MeC) é mais estável do que a fase W₂C (Me₂C), o que também está de acordo com a literatura pertinente.

Estudos da reação de reforma seca do metano empregando Mo₂C mássico, propõem que o catalisador é estável se, e somente se, a chamada razão de

estabilidade ($R_S = \frac{P_{H_2} + P_{CO}}{P_{CO_2} + P_{H_2O}}$) apresentar valores superiores a 0,8 (DARUJATI; LAMONT; THOMSON, 2003). Assim, o fato do catalisador NiMo desativar rapidamente quando razões CH₄/CO₂ em torno de 0,6 são usadas, pode ser explicado se for considerado que o aumento da pressão parcial de CO₂ na mistura reacional conduz à diminuição do valor de R_S para valores inferiores ao limite de estabilidade desse catalisador. Tal efeito explica também a redução da intensidade dos picos de difração da fase W₂C e Me₂C (Me = Mo e W) nos catalisadores NiW e NiMoW quando utilizada razão CH₄/CO₂ em torno de 0,6.

Quando utilizada mistura reacional com excesso de metano (razão CH₄/CO₂ = 1,5), constatou-se que todas as três amostras (NiMo, NiW e NiMoW) apresentam atividade catalítica relativamente estável durante as 20 h analisadas, com conversões da ordem de X_{CH₄} = 44; 58; 54 % e X_{CO₂} = 74; 86; 81 %, respectivamente. Para a amostra NiW, foi observado um leve aumento da pressão manométrica durante o período de reação, resultante do acúmulo de carbono na superfície do catalisador. Essa formação de carbono foi evidenciada pela manutenção de difrações características da fase grafite na amostra após reação (**Figura 49**). Foi observada também a manutenção da fase W₂C, com intensidade de difração reduzida em relação a amostra recém carburada. Apesar da pressão manométrica ter apresentado leve aumento e ter se estabilizado durante a realização do experimento, existe o risco de que a formação de carbono possa representar forte perda de carga no leito catalítico, culminando com o entupimento do mesmo, quando utilizada por longos períodos. A amostra Ni-Mo₂C, por sua vez, não apresentou elevação de pressão nem a presença de difrações características da fase carbono (**Figura 48**). Com a amostra NiMoW, não foi observada elevação significativa de pressão, nem tão pouco aumento na intensidade de difração da fase grafite. Novamente, as combinações das fases mistas de carbeto MeC / Me₂C (em que Me = Mo + W) mostram-se vantajosas em relação as fases isoladas Mo₂C ou WC.

É possível que espécies de oxigênio ativas (O*), adsorvidas na superfície do catalisador e oriundas da dissociação de CO₂, contribuam para a remoção de carbono superficial. Essa remoção de carbono da superfície contribui para um aumento da exposição dos sítios ativos responsáveis pela conversão de metano.

O efeito oposto é observado quando utilizada razão CH₄/CO₂ > 1; nesse caso, aparentemente, a quantidade de carbono na superfície aumenta devido à decomposição de metano (CH₄ ⇌ C_(s) + 2H₂), recobrindo, de carbono, parte dos sítios ativos responsáveis pela sua conversão (confirmado por Ramam).

É possível observar também que quanto menor a quantidade de CH₄ na mistura (CH₄/CO₂<1), maior a sua conversão. Por outro lado, quanto maior a quantidade de CH₄ na mistura (CH₄/CO₂>1), menor a sua conversão. Esse comportamento está de acordo com o esperado, tendo em vista que esse reagente pode ser limitante ou estar em excesso.

A razão de produtos H₂/CO e rendimento de H₂ obtidos para as diferentes amostras Ni-Mo₂C, Ni-WC e Ni-MeC (em que Me = Mo + W) são influenciadas não apenas pela razão de reagentes CH₄/CO₂ na alimentação, mas também pelas reações paralelas de deslocamento reverso (CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O), reação de dissociação de CO₂ (CO₂ + C ⇌ 2 CO), decomposição de metano (CH₄ ⇌ C + 2H₂) e gaseificação de carbono pela água (H₂O + C ⇌ CO + H₂), entre outras. Parte do H₂ produzido na reforma é consumida junto ao CO₂ da carga, contribuindo para a formação de CO e H₂O, o que explica também a maior conversão observada para o CO₂ em relação ao CH₄. A reação de deslocamento reverso pode estar contribuindo para um aumento da conversão de CO₂, com consecutiva redução da razão H₂/CO e rendimento de H₂.

4.4.4 - Influência da composição - NiMo, NiW e NiMoW- sobre a atividade catalítica na reação de reforma seca de metano (T = 800 °C, P = 1 atm) - catalisadores carburados a 850 °C por 2 h – considerações finais

A comparação da atividade catalítica dos catalisadores NiMo, NiW ou NiMoW (carburados a 850 °C por 2 h) na reação de reforma do metano (CH₄/CO₂ = 1, T = 800 °C e P = 1 atm) foi conduzida conforme procedimento descrito na **seção 3.4.4**. Os resultados obtidos, expressos em termos de média das conversões de reagentes, razão entre os produtos (H₂/CO) e rendimento de H₂, podem ser observados a seguir na **Figura 72** e na **Tabela 10**.

É possível observar que as conversões de reagentes obtidas para a amostra NiW ($X_{CH_4} = 76\%$ e $X_{CO_2} = 86\%$) são levemente superiores às obtidas para as amostras NiMoW ($X_{CH_4} = 68\%$ e $X_{CO_2} = 79\%$) e NiMo ($X_{CH_4} = 65\%$ e $X_{CO_2} = 78\%$), as quais apresentam desempenhos semelhantes entre si. A razão de produtos (H₂/CO) e rendimento de H₂ mostram que as amostras apresentam seletividades semelhantes. Tal fato pode estar relacionado aos maiores valores de área específica

(Sg) e volume de poros (Vp) medidos para NiW (Sg = 25 m² g⁻¹, Vp = 0,09 cm³ g⁻¹) em relação à NiMo (Sg < 10 m² g⁻¹, Vp ≈ 0 cm³ g⁻¹) e NiMoW (Sg < 10 m² g⁻¹, Vp = 0,01 cm³ g⁻¹), as quais apresentam valores semelhantes entre si, quando das carburações na temperatura de 850 °C por 2 h (**Figura 58 e Tabela 6**).

Tabela 10: Influência da composição do precursor NiMo, NiW e NiMoW sobre a atividade catalítica na reação de DRM (CH₄/CO₂ = 1, T = 800 °C e P = 1 atm) – amostras carburadas a 850 °C, com isotermas de 2 h (resultados médios ± desvio padrão - período entre 1,5 h até o final da reação ≈ 20h).

Composição do precursor	Conversão de CH ₄ [%]	Conversão de CO ₂ [%]	Razão H ₂ /CO	Rendimento de H ₂ [%]
NiMo	65,1 ± 0,8	77,6 ± 0,6	0,7 ± 0,1	83,7 ± 1,5
NiW	76,0 ± 0,6	85,7 ± 0,3	0,8 ± 0,1	84,9 ± 0,8
NiMoW	68,2 ± 0,2	78,6 ± 0,2	0,8 ± 0,1	83,0 ± 1,1

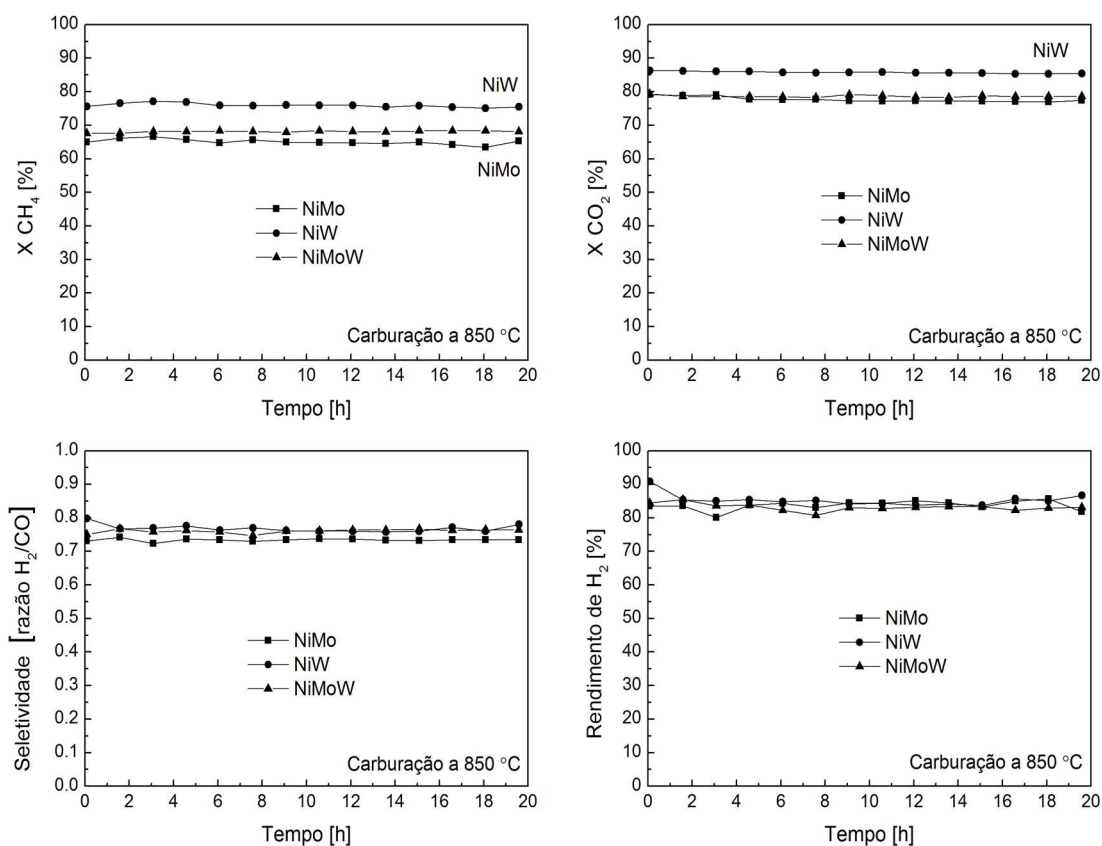


Figura 72: Influência da composição do precursor NiMo, NiW e NiMoW, na conversão de reagentes, razão de produtos e rendimento – reação de DRM (CH₄/CO₂ = 1, T = 800 °C, P = 1 atm) – amostras carburadas a 850 °C, empregando isotermas de 2 h.

Com base em estudos semelhantes publicados na literatura e no resultados observados no presente trabalho, pode-se supor que os catalisadores NiMo, NiW e NiMoW apresentam atividade bifuncional e que a estabilidade destes pode estar associada a um ciclo contínuo de oxidação/(re)carburação, suposto que: o oxigênio formado na ativação do CO₂ sobre os carbetos (CO₂ → CO + O*) pode conduzir à oxidação destes (Me₂C + 5O* → 2MeO₂ + CO, MeC + 3O* → MeO₂ + CO, em que Me = Mo ou W); o carbono formado sobre o níquel (CH₄ → C* + 2H₂) pode promover a (re)carburação dos óxidos (2MeO₂ + 5C* → Me₂C + 4CO, MeO₂ + 3C* → MeC + 2CO, em que Me = Mo ou W). A habilidade dos carbetos de Mo e W funcionarem em DRM como catalisadores redox é previamente reportada na literatura (CLARIDGE et al., 1998). Os resultados dos experimentos de TPR com CH₄/He dos precursores dos catalisadores (**Figura 59**) e também TPO com CO₂/He dos catalisadores carburados (**Figura 61**), corroboram com a possibilidade da ocorrência de sucessivos ciclos de oxidação/(re)carburação durante a reação de DRM.

Com base nos resultados acredita-se que as taxas de oxidação dos carbetos devam ser iguais às taxas de (re)carburação dos óxidos, para que ocorra estabilidade no ciclo oxidação/(re)carburação, mantendo constante a atividade dos catalisadores deste trabalho. Por isso, Ni-Mo₂C é estável para valores da razão CH₄/CO₂ maiores ou iguais a 1, em que a taxa de oxidação do carbeto é igual à taxa de recarburação do MoO₂ no catalisador. Analogamente, no catalisador Ni-WC, a formação de carbono é mais intensa, devido ao fato de WC ser mais estável e menos susceptível ao ciclo oxidação/recarburação. Dessa forma, a atividade do catalisador Ni-WC só é estável quando existe excesso de CO₂, contribuindo para a efetiva remoção do carbono formado sobre os sítios de níquel; haja visto a formação de carbono detectável por DRX. A combinação dos carbetos de molibdênio e tungstênio com catalisador trimetálico NiMoW permite que este opere de maneira estável em quaisquer das composições de mistura reacional estudadas, quer seja com excesso de CH₄ ou CO₂.

5 – Conclusões

Os resultados mostram que os catalisadores sintetizados nesse trabalho compostos por carbetos de molibdênio e/ou tungstênio promovidos por níquel – NiMo, NiW e NiMoW – são catalisadores com elevada atividade e estabilidade, quando empregados na reação de reforma seca de metano, operada a pressão atmosférica na temperatura de 800 °C, quando carburados a 850 °C por 2 h. Tais catalisadores mostraram-se versáteis para operação com diferentes razões de reagentes na carga ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 \neq 1$, desde que respeitadas restrições), superando esse desafio científico e apresentando potencial para aplicação industrial na conversão direta de gás natural (ou biogás) em gás de síntese.

A estabilidade dos catalisadores na reação de reforma seca depende da razão CH_4/CO_2 utilizada como reagente: Ni-Mo₂C é estável quando são empregadas razões $\text{CH}_4/\text{CO}_2 \geq 1$; Ni-WC é estável quando é empregada carga com razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 1$; Ni-Mo_xW_{1-x}C, por sua vez, mostrou-se estável e versátil para operar com quaisquer das misturas reacionais analisadas, quer seja com razão equimolar ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$), excesso de CH₄ ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 > 1$) ou excesso de CO₂ ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 < 1$).

A atividade dos catalisadores Ni-Mo₂C, Ni-WC e Ni-Mo_xW_{1-x}C pode ser considerada bifuncional, relacionada a uma combinação de, ao menos, dois diferentes sítios catalíticos (metálico e redox) e ao estabelecimento de um ciclo contínuo de oxidação/(re)carburacão. Nesse ciclo, o níquel (Ni⁰) promove a decomposição do CH₄ ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}^* + 2\text{H}_2$); enquanto os carbetos de molibdênio e/ou tungstênio promovem a ativação do CO₂ ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}^*$), que pode conduzir à gaseificação do carbono superficial ($\text{O}^* + \text{C}_{(s)} \rightarrow \text{CO}$) ou ainda à oxidação dos carbetos ($\text{Me}_2\text{C} + 5\text{O}^* \rightarrow 2\text{MeO}_2 + \text{CO}$, $\text{MeC} + 3\text{O}^* \rightarrow \text{MeO}_2 + \text{CO}$, em que Me = Mo ou W); o carbono pirolítico formado, por sua vez, pode conduzir à recarburacão dos óxidos ($2\text{MeO}_2 + 5\text{C}^* \rightarrow \text{Me}_2\text{C} + 4\text{CO}$, $\text{MeO}_2 + 3\text{C}^* \rightarrow \text{MeC} + 2\text{CO}$, em que Me = Mo ou W). Assim, o carbono sólido depositado sobre os sítios metálicos de níquel, principal causa de desativação dos catalisadores convencionais, desempenha papel fundamental na manutenção da atividade catalítica, sendo responsável pela recarburacão autotérmica dos carbetos de molibdênio ou tungstênio parcialmente oxidados pelo CO₂.

6 – Sugestões para trabalhos futuros

Publicação de artigos relatando a atividade catalítica de NiMoW nas reações de reforma seca e a vapor, nas formas carburadas e reduzidas, feito até então inédito na literatura.

Realização de refinamento de Rietvelt das estruturas dos catalisadores para determinação dos parâmetros de rede e formação de soluções sólidas entre outros.

Investigação dos efeitos da variação dos parâmetros de síntese dos precursores, tais como: uso de suportes de alta área específica; razão molar dos metais Ni, Mo ou W na solução precursora; pH final de síntese; envelhecimento/cristalização dos precipitados em autoclave, sobre a composição e atividade catalítica do catalisador obtido.

Avaliação da atividade dos catalisadores NiMo, NiW e NiMoW, mássicos e suportados, em testes de mais longa duração (da ordem de semanas, para avaliação da estabilidade e resistência à desativação), com misturas de hidrocarbonetos simulando gás natural (C1-C4) e nas demais reações de reforma de metano SRM, POM e suas combinações com DRM. Expandir essa avaliação catalítica para outras reações envolvendo hidrocarbonetos, que apresentem problemas com deposição de carbono e que se beneficiem de sistemas catalíticos mistos, tais como pirólise, hidrogenação, desidrogenação e hidrogenólise.

Aferir a composição dos catalisadores (Ni/Me, em que Me = Mo + W) após testes de longa duração e comparar com as composições antes da reação, verificando se ocorre alteração ou perda de fase ativa por sublimação dos óxidos metálicos (MoO_3 ou WO_3).

Realização de estudo cinético e modelagem dos dados experimentais.

Realizar uma caracterização das espécies de carbono formadas sobre os catalisadores, especialmente o CoMoW que apresentou formação de carbono intensa, para verificar se as espécies alotrópicas formadas apresentam valor comercial (filamentar, nano tubos, fibras etc).

7 – Referências bibliográficas

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

ADOLFF, T. et al. Pre-salt Brazil: Acquisition Opportunities. **Integrated Oil & Gas (Europe)**, v. May, 2015.

AMAYA, S. L. et al. Influence of the sulfidation temperature in a NiMoW catalyst derived from layered structure (NH₄)Ni₂OH(H₂O)(MoO₄)₂. **Fuel**, v. 139, p. 575–583, 2015.

ARBAG, H. et al. Coke minimization in dry reforming of methane by ni based mesoporous alumina catalysts synthesized following different routes: Effects of W and Mg. **Topics in Catalysis**, v. 56, n. 18–20, p. 1695–1707, 2013.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 176, n. 2, p. 159–176, 1999.

ARORA, S.; PRASAD, R. An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. **RSC Adv.**, v. 6, n. 110, p. 108668–108688, 2016.

BARBOSA, R. D. et al. Nickel Oxides Supported on Alumina as Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion and Reforming of Methane. **Applied Mechanics and Materials**, v. 830, p. 30–37, 2016.

BARBOSA, R. D. et al. Nickel-Promoted Molybdenum or Tungsten Carbides as Catalysts in Dry Reforming of Methane: Effects of Variation in CH₄/CO₂ Molar Ratio. **Catalysis Letters**, v. 151, n. 6, p. 1578–1591, 2021.

BARROSO-QUIROGA, M. M.; CASTRO-LUNA, A. E. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 6052–6056, 2010.

BHARADWAJ, S. S.; SCHMIDT, L. D. Catalytic Partial Oxidation of Natural Gas to Syngas. **Fuel Processing Technology**, v. 42, n. 2–3, p. 109–127, 1995.

BOROWIECKI, T.; GOŁEBIOWSKI, A. Influence of molybdenum and tungsten additives on the properties of nickel steam reforming catalysts. **Catalysis Letters**, v. 25, n. 3–4, p. 309–313, 1994.

BOULLOSA-EIRAS, S. et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas on Rh/ZrxCe_{1-x}O₂-Al₂O₃. **Catalysis Today**, v. 178, p. 12–24, 2011.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 173, n. 1, p. 157–171, jan. 1998.

BRIGGS, MARTYN; ISRAEL, HAIM; KALNS-TIMANS, LAUMA; TRAN, FELIX; DAS, PINAKI; HANANIA, F. **Hydrogen – the Net Zero Hero Hydrogen Economy : Not just a 2050 storyBank of America- Global Research**. [s.l.: s.n.].

BRITISH PETROLEUM. **Statistical Review of World Energy 2018**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy->

economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>.

BRITISH PETROLEUM. Statistical Review Of World Energy - 2020. **British Petroleum**, v. 69, p. 66, 2020.

BRUNGS, A. J.; YORK, A. P. E.; GREEN, M. L. H. Comparison of the Group V and VI Transition Metal Carbides for Methane Dry Reforming and Thermodynamic Prediction of Their Relative Stabilities. **Catalysis Letters**, v. 57, p. 65–69, 1999.

CAPAZ, R. B. **Estruturas Cristalinas - Cap 3. Material didático da disciplina de Física da Matéria Condensada. Instituto de Física Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro** Rio de Janeiro RJ, 2016. Disponível em: <<http://www.if.ufrj.br/~capaz/fmc/cap3-estrutura.pdf>>

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, n. 2, p. 173–301, dez. 1991.

CERVANTES-GAXIOLA, M. E. et al. Synthesis, characterization and catalytic activity during hydrodesulphurization of dibenzothiophene of NiMoW catalysts supported on Al-Ti mixed oxides modified with MgO. **Fuel**, v. 100, p. 57–65, 2012.

CHEN, Y. et al. A new multi-metallic bulk catalyst with high hydrodesulfurization activity of 4,6-DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates. **Applied Catalysis A: General**, v. 474, p. 69–77, 2014.

CHENG, J.; HUANG, W. Effect of cobalt (nickel) content on the catalytic performance of molybdenum carbides in dry-methane reforming. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 185–193, 2010.

CLARIDGE, J. B. et al. New Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide. **Journal of Catalysis**, v. 180, p. 85–100, 1998.

DA SILVA, M. C. V. **SÍNTESE , CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE MoWNI**. [s.l.] Instituto Militar de Engenharia, 2005.

DARUJATI, A. R. S.; LAMONT, D. C.; THOMSON, W. J. Oxidation stability of Mo₂C catalysts under fuel reforming conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 2, p. 397–407, 2003.

DE OLIVEIRA, P. M. C. R. **Carbeto de molibdenio promovido por níquel como catalisador na reforma seca de metano**. [s.l.] UFRJ/COPPE, 2016.

DEBEK, R. et al. A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane. **Catalysts**, v. 7, n. 12, p. 32, 18 jan. 2017.

DEMMIN, R. A.; EXXON-MOBIL. **WO0042119A1.pdf** UNITED STATES, 2000.

FEITOSA, L. F. Síntese e Avaliação Catalítica de Carbeto de Tungstênio (W₂C) para a Reação de HDS. p. 146, 2011.

FORANO, C. et al. Chapter 13.1 Layered Double Hydroxides. **Developments in Clay Science**, v. 1, n. C, p. 1021–1095, 2006.

GAILLARD, M.; VIRGINIE, M.; KHODAKOV, A. Y. New molybdenum-based catalysts for dry reforming of methane in presence of sulfur: A promising way for biogas valorization. **Catalysis Today**, v. 289, p. 143–150, 2017.

GGFR., G. GAS FLARING REDUCTION PUBLIC-PRIVATE PARTNERSHIP. Global Gas Flaring Tracker Report. **The World Bank**, n. July, 2020.

GONZÁLEZ-CORTÉS, S. L. et al. Deep hydrotreating of different feedstocks over a highly active Al₂O₃-supported NiMoW sulfide catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 270–281, 2014.

GUO, Y. et al. Layered double hydroxides pillared by tungsten polyoxometalates synthesis and photocatalytic activity. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 4–5, p. 347–355, 2001.

HANIF, A.; SUHARTANTO, T.; GREEN, M. L. H. **Possible Utilisation of CO₂ on Natuna's Gas Field Using Dry Reforming of Methane to Syngas (CO & H₂)**. SPE - Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, 8-10. **Anais...2002** Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-77926-MS>>

HENRIQUES, C. A. .; TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S. **Espectrometria na Região do Infravermelho. Notas de Aula da Disciplina: Preparação e Caracterização de Catalisadores. Programa de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, da Universidade Federal do Rio de Janeiro - PEQ/COPPE/UFRJ** Rio de Janeiro RJ, 2015.

HOU, Z. et al. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 5, p. 555–561, abr. 2006.

IPCC. **Summary of Policymakers. In Climate Change 2013: The Physical Science Basis** Cambridge University Press. [s.l.: s.n.].

IPCC, C. W. T.; PACHAURI, R. K.; MEYER, L. A. **Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Geneva, Switzerland: [s.n.]. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full.pdf>.

IYER, M. V. et al. Kinetic Modeling for Methane Reforming with Carbon Dioxide over a Mixed-Metal Carbide Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 2712–2721, 2003.

IYER, M. V. et al. Catalysis for Synthesis Gas Formation from Reforming of Methane. **Topics in Catalysis**, v. 29, n. 3/4, p. 197–200, 2004.

KOROBITSYN, M.; BERKEL, F. VAN; CHRISTIE, G. **SOFC as a gas separator - Final Report** ECN-Fuels, Conversion & Environment. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<ftp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2000/c00122.pdf>>.

KROLL, V. C. H.; SWAAN, H. M.; MIRODATOS, C. Methane Reforming Reaction with Carbon Dioxide Over Ni/SiO₂ Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 161, n. 1, p. 409–422, jun. 1996.

LAMONT, D. C.; THOMSON, W. J. Dry reforming kinetics over a bulk molybdenum carbide catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 13, p. 3553–3559, 2005.

LAVOIE, J.-M. Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation. **Frontiers in Chemistry**, v. 2, n. November, p. 1–17, 2014.

LEVIN, D.; SOLED, S. L.; YING, J. Y. Crystal Structure of an Ammonium Nickel Molybdate Prepared by Chemical Precipitation. **Inorganic chemistry**, v. 35, n. 14, p. 4191–4197, 1996.

LEVY, R. B.; BOUDART, M. Platinum-Like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis. **Science**, v. 181, n. 4099, p. 547–549, 10 ago. 1973.

LI, Y. et al. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of

methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 10, p. 2507–2514, 2008.

LOBO, A. O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98–103, 2005.

MA, Y. et al. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 56, n. 38, p. 11559–11564, 2017.

MARENGO, J. A.; SOARES, W. R. Impacto das Mudanças Climáticas no Brasil e Possíveis Futuros Cenários Climáticos: Síntese do Terceiro Relatório do IPCC 2001. **Clima e Recursos Hídricos**, p. 209–233, 2003.

MAROTO-VALER, M. M.; SONG, C.; SOONG, Y. (EDS.). **Environmental Challenges and Greenhouse Gas Control for Fossil Fuel Utilization in the 21st Century**. San Diego, California: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2002.

MENDOZA-NIETO, J. A.; ROBLES-MÉNDEZ, F.; KLIMOVA, T. E. Support effect on the catalytic performance of trimetallic NiMoW catalysts prepared with citric acid in HDS of dibenzothiophenes. **Catalysis Today**, v. 250, p. 47–59, 2015.

NASA - GISS. **Global Temperature | Climate Change: Vital Signs of the Planet**. Disponível em: <<https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>>. Acesso em: 21 fev. 2021.

NASA - NOAA. **Carbon Dioxide | Vital Signs – Climate Change: Vital Signs of the Planet**. Disponível em: <<https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>>. Acesso em: 21 fev. 2021.

NASCIMENTO, J. S. **Separação de Hidrogênio de Misturas Gasosas Através de Membrana de Carbono do Tipo Fibra Oca**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

NGUYEN, T. H. et al. Partial oxidation of methane over NiO/La₂O₃ bifunctional catalyst II: Global kinetics of methane total oxidation, dry reforming and partial oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 389–398, 2015.

NIKOO, M. K.; AMIN, N. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 678–691, 2011.

OLIVA, P. et al. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides. **Journal of Power Sources**, v. 8, n. 2, p. 229–255, jan. 1982.

ONU-BRASIL. **COP21 - Conferência das Nações Unidas sobre Mudança Climática**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/cop21/>>. Acesso em: 24 out. 2019.

OYAMA, S. T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. **Catalysis Today**, v. 15, p. 179–200, 1992.

PECORARO, T. A.; CHIANELLI, R. R. Hydrodesulfurization Catalysis by Transition Metal Sulfides. **Journal of Catalysis**, v. 67, p. 430–445, 1981.

PERIOTTO, D. **Tabela de valores de absorção no espectro de infravermelho para compostos orgânicos**. Disponível em: <<https://pt.slideshare.net/periotto/tabela-de-valores-de-absoro-no-espectro-de-infravermelho-para-compostos-orgnicos>>. Acesso em: 24 jan. 2020.

PETIT, J. R. et al. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. **Nature**, v. 399, n. 6735, p. 429–436, 1999.

PRITCHARD, M. L. et al. The effects of sulfur and oxygen on the catalytic activity of molybdenum carbide during dry methane reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 275, n. 1–2, p. 213–220, 2004.

RAVN, SVEND; HEBERT, AMY; LUNDEGGARD, V. **Haldor Topsoe and Aker Carbon Capture to cooperate on low-carbon hydrogen solutions**. Disponível em: <https://blog.topsoe.com/haldor-topsoe-and-aker-carbon-capture-to-cooperate-on-low-carbon-hydrogen-solutions?utm_content=149686719&utm_medium=social&utm_source=linkedin&hss_channel=lcp-164107>. Acesso em: 21 fev. 2021.

REINHARDT, I. **Air Products and thyssenkrupp Sign Exclusive Strategic Cooperation Agreement for World-Scale Electrolysis Plants to Generate Green Hydrogen**. Disponível em: <<https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/en/media/press-releases/air-products-and-thyssenkrupp-sign-strategic-cooperation-agreement-for-green-hydrogen>>. Acesso em: 21 fev. 2021.

RESINI, C. et al. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1–2, p. 83–93, 2009.

RIVES, V. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. **Materials Chemistry and Physics**, v. 75, n. 1–3, p. 19–25, 2002.

RIVES, V.; ANGELES ULIBARRI, M. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 181, n. 1, p. 61–120, 1999.

ROCHEDO, P. R. R. et al. Carbon capture potential and costs in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 280–295, 2016.

ROOHI, P.; ALIZADEH, R.; FATEHIFAR, E. Dry reforming of methane over nano-Mo₂C/Al₂O₃ catalyst: Effect of carburization conditions on excess carbon deposition. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, n. 24, p. 3565–3571, 16 dez. 2016.

SALATI, E.; DOS SANTOS, Â. A.; NOBRE, C. **As mudanças climáticas globais e seus efeitos nos ecossistemas brasileiros**. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/dossies-1-72/reportagens/clima/clima14.htm>>. Acesso em: 24 out. 2019.

SANTOS, F. M. DOS; SANTOS, F. A. DOS. O Combustível “Hidrogênio”. **Milenium on.line (www.ipv.pt/millenium)**, v. 31, p. 252–270, 2005.

SCHNEIDER, P. Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. **Applied Catalysis A, General**, v. 129, n. 2, p. 157–165, 1995.

SHAH, Y. T.; GARDNER, T. H. Dry reforming of hydrocarbon feedstocks. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 56, n. 4, p. 476–536, 2014.

SHAO, H. et al. Effect of temperature on structure and performance of in-house cobalt-tungsten carbide catalyst for dry reforming of methane. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 4914–4921, 2005.

SHAO, H. et al. Correlating NEXAFS characterization of Co-W and Ni-W bimetallic carbide catalysts with reactivity for dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 356, n. 1, p. 18–22, 2009.

SHI, C. et al. Ni-modified Mo₂C catalysts for methane dry reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 431–432, p. 164–170, 2012.

SILVA, P. P. et al. Synthesis gas production by partial oxidation of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/Ce-ZrO₂ and Pt/Ce-ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 147, p. 157–162, 2004.

SING, K. S. W. .; IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional). **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1 jan. 1982.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. v. 153, p. 1–68, 2010.

TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S. **Catalytic Dry Reforming of Methane over Ni/ β -Mo₂C Catalysts**. The 11th Natural Gas Conversion Symposium. **Anais...**Tromso, Norway: 2016

TERTÚLIA ENERGIA. **Manifesto para a recuperação do crescimento e estabilização econômica pós-covid19**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://tertuliaoenergia.pt/wp-content/uploads/2020/07/manifesto-erros-estrategia-nacional-hidrogenio-pt.pdf>>. Acesso em: 21 fev. 2021.

TEUNER, S. C.; NEUMANN, P.; VON LINDE, F. CO through CO₂ reforming - The Calcor standard and Calcor economy processes. **Oil Gas European Magazine**, v. 27, n. 3, p. 44–46, 2001.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

UFRJ - IBP. **Gás do Pré-Sal: Oportunidades, Desafios e Perspectivas**. Ciclo de Debates sobre Petróleo e Economia. **Anais...**Rio de Janeiro RJ: 2017Disponível em: <https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/04/2017_TD_Gas_do_Pre_Sal_Oportunidades_Desafios_e_Perspectivas-1.pdf>

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

VAYSSE, C. et al. Thermal behavior of oxometalate (Mo,W)-intercalated layered double hydroxides: Study of the grafting phenomenon. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 167, n. 1, p. 59–72, 2002.

VILLULLAS, H. M.; TICIANELLI, E. A.; GONZÁLEZ, E. R. Células a combustível: Energia Limpa a Partir de Fontes Renováveis. **Química Nova na Escola**, p. 28–34, 2002.

WANG, H. et al. NiAlZrW hydrodesulfurization catalysts derived from tungstate intercalated NiAlZr layered double hydroxides. **Fuel Processing Technology**, v. 160, p. 178–184, 2017.

YAO, Z. et al. Insights into the deactivation mechanism of metal carbide catalysts for dry reforming of methane via comparison of nickel-modified molybdenum and tungsten carbides. **RSC Advances**, v. 6, n. 24, p. 19944–19951, 2016.

YORK, A. P. E. et al. GROUP (V) AND (VI) TRANSITION METAL CARBIDES AS NEW CATALYSTS FOR THE REFORMING OF METHANE TO SYNTHESIS GAS. v. 142, n. 1, p. 97–122, 1996.

YORK, A. P. E. et al. Molybdenum and tungsten carbides as catalysts for the conversion of methane to synthesis gas using stoichiometric feedstocks. **Chemical Communications**, n. 1, p. 39–40, 1997a.

YORK, A. P. E. et al. Synthesis of early transition metal carbides and their application for the reforming of methane to synthesis gas. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 110, p. 711–720, 1997b.

YORK, A. P. E. et al. Methane oxyforming for synthesis gas production. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 49, n. 4, p. 511–560, 2007.

YUN, S. K.; PINNAVAIA, T. J. Water Content and Particle Texture of Synthetic Hydrotalcite-like Layered Double Hydroxides. **Chemistry of Materials**, v. 7, n. 2, p. 348–354, fev. 1995.

ZHANG, A. et al. In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 9, p. 803–807, 2011.

ZHANG, G. et al. A review of CH₄–CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 32, p. 15030–15054, 2018.

ZOU, H. et al. Effect of additives on the properties of nickel molybdenum carbides for the tri-reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 16842–16850, 2016.

9 – Anexos

9.1 – Pedido de patente

No terceiro dia do mês de abril de 2020, foi protocolado no Instituto Nacional de Propriedade Industrial, pela Petrobras S.A. e UFRJ, o pedido de patente BR 10 2020 006833 4, que trata da aplicação do catalisador do NiMoW no processo de reforma a vapor, o qual apresenta alta resistência a desativação por deposição de coque. São autores da invenção: Renato Dias Barbosa, Antônio Marcos Fonseca Bidart, Victor Teixeira da Silva, Leandro Alves de Sousa, Juliana Pereira Silva, Roberto Carlos Pontes Bittencourt e Fabio Menezes Passarelli.

O documento depositado no INPI descreve o processo de síntese do catalisador trimetálico, composto por níquel, molibdênio e tungstênio, o qual é adequado para a produção de hidrogênio e/ou gás de síntese, no processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos, possibilita a utilização de insumos tais como gás natural, gás de refinaria, metano, etano, propano, butano, nafta ou qualquer mistura destes. A invenção de fase ativa NiMoW e composição molar Ni:Mo:W = 50:25:25, pode ser utilizado de forma mássica ou suportada em um óxido de alta área específica, tal como óxido de alumina ou outros suportes óxidos e pode ainda conter também outros promotores.

As vantagens características da presente invenção podem ser melhor observadas quando seu desempenho catalítico é comparado ao de outros catalisadores, em desenvolvimento e padrão industrial (comercial). A **Figura 73** mostra os resultados de conversão de metano em função do tempo, na reação de reforma a vapor de metano, na temperatura de 850 °C, pressão de 20 bar e GHSV de 36000 h⁻¹. A atividade dos catalisadores foi medida em três etapas, descritas a seguir:

- 1º) condição reacional padrão, razão molar vapor/carbono igual a 3;
- 2º) condição de desativação, razão molar vapor/carbono igual a 1;
- 3º) retorno para a condição padrão, vapor/carbono igual a e 3.

É possível observar que o catalisador NiMoW (testado em duplicata) tem atividade inicial ligeiramente inferior ao do catalisador industrial de referência (Benchmark), ambos superiores aos demais catalisadores compostos por NiMo, promovidos ou não por metais nobres (Rh, Pt e Pd). Durante o período de

desativação (etapa 2, vapor/carbono = 1), observa-se uma queda significativa na atividade de todos os catalisadores, contudo os catalisadores NiMoW mantiveram sua atividade 2 vezes superiores aos demais catalisadores. Quando do retorno à condição inicial, com excesso de vapor, alguns reatores apresentaram baixa atividade catalítica. Nos casos em que ocorreu perda de carga e elevação de pressão, a avaliação foi descontinuada após algumas horas. Apenas os catalisadores NiMoW e NiMo mantiveram atividade considerável até o final do período analisado (430 h)

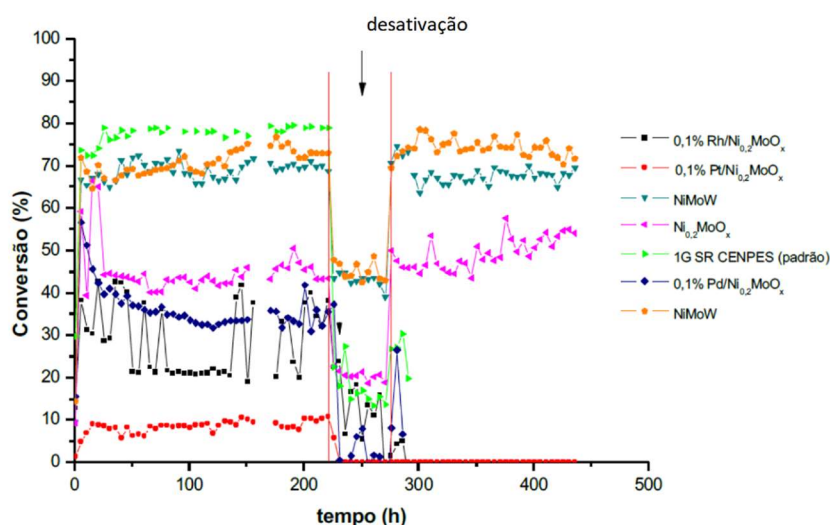


Figura 73: Avaliação catalítica na reforma a vapor de metano ($T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$ e $\text{GHSV} = 36000\text{ h}^{-1}$) – Condição padrão (inicial e final) com excesso de vapor ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$); no período de desativação foi utilizado razão estequiométrica ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$)

Por consequência da maior resistência à formação de carbono (coque), a presente invenção evita a ocorrência de perda de carga no leito catalítico e aumenta o tempo de campanha das unidades. A solução tecnológica descrita é especialmente indicada para a porção superior de unidades de grande dimensão (30 % superior), onde a concentração de hidrocarbonetos é maior ao longo do leito, possibilita a utilização de cargas reacionais com menores relações molares vapor/carbono e/ou com correntes ricas em CO_2 , o que representa ganhos econômicos, minimizando os custos de produção das unidades de geração de H_2 ou gás de síntese.

9.2 – Artigo Publicado

Em 2020, foi publicado no periódico *Catalysis Letters* (índice qualis A1 em engenharia II; fator de impacto 3,186 em 2020) um artigo que relata os efeitos da variação da composição de mistura reacional (razão de CH_4/CO_2) quando da aplicação dos catalisadores NiMo e NiW na reforma seca de metano (BARBOSA et al., 2021).

Published: 12 October 2020

Nickel–Promoted Molybdenum or Tungsten Carbides as Catalysts in Dry Reforming of Methane: Effects of Variation in CH_4/CO_2 Molar Ratio

Renato Dias Barbosa, Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, Neuman Solange de Resende, Fabio Barboza Passos & Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Catalysis Letters **151**, 1578–1591 (2021) |

Abstract

Ni– Mo_2C and Ni–WC were evaluated in dry reforming of methane employing different CH_4/CO_2 ratios. Ni– Mo_2C remained active under an excess of CH_4 , but deactivation occurred under an excess of CO_2 . Ni–WC was resistant to excess of CO_2 but showed carbon deposition under excess of CH_4 .

Graphic Abstract

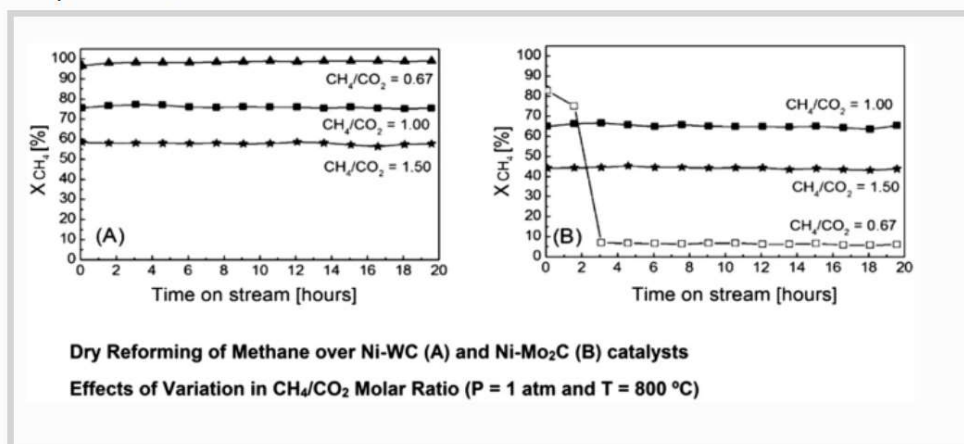


Figura 74: Prévia do artigo publicado (adaptado de BARBOSA et al., 2021)

9.3 – Resultados que deram errado

Durante o desenvolvimento do presente trabalho, foi iniciada uma avaliação da atividade catalítica de um catalisador do tipo carbeto trimetálico composto por cobalto, molibdênio e tungstênio – CoMoW. Tal avaliação foi motivada pelos resultados promissores de Co-W-C reportados na literatura (IYER et al., 2003; SHAO et al., 2009) e os igualmente promissores resultados de carbeto de NiMoW obtidos no presente trabalho.

Sintetizado e ativado de maneira análoga ao catalisador NiMoW, o catalisador contendo cobalto (CoMoW) apresentou em testes iniciais, baixa atividade catalítica e tendência à desativação, quando comparado aos catalisadores NiMo, NiW e NiMoW, além de progressiva elevação da pressão manométrica durante a reação de reforma seca de metano (DRM - 800 °C, 1 atm, CH₄/CO₂=1, amostra carburada a 850 °C por duas h). Tal fato pode ser atribuído à formação de carbono durante a reação, motivo pelo qual as avaliações deste material foram descontinuadas.