

INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE SOBRE A ATIVIDADE DO
CARBETO DE MOLIBDÊNIO PROMOVIDO POR NÍQUEL NA REAÇÃO
DE REFORMA SECA DO METANO

Camila Gabriele Silva

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

Orientadores: Victor Luis dos Santos
Teixeira da Silva
Fabio Barboza Passos

Rio de Janeiro
Julho de 2019

INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE SOBRE A ATIVIDADE DO
CARBETO DE MOLIBDÊNIO PROMOVIDO POR NÍQUEL NA REAÇÃO DE
REFORMA SECA DO METANO

Camila Gabriele Silva

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

Examinada por:

Prof. Fabio Barboza Passos, DSc.

Profª. Vera Maria Martins Salim, DSc.

Prof. Claudio José de Araujo Mota, DSc.

Profª. Cristiane Assumpcao Henriques, DSc.

Drª Vivian Passos de Souza, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2019

Silva, Camila Gabriele

Influência da natureza do suporte sobre a atividade do carbeto de molibdênio promovido por níquel na reação de reforma seca do metano/ Camila Gabriele Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVII, 131, p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fabio Barboza Passos

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 107-118.

1. Reforma seca. 2. Carbetos de molibdênio. 3. Níquel. I. Silva, Victor Luís dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Eu vos disse estas coisas para que, em mim, tenhais paz.
No mundo tereis aflições. Mas tende coragem! Eu venci o mundo.”

João 16: 32.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por seu amor incondicional e por estar sempre presente na minha vida, me guiando e me dando forças para encarar as dificuldades.

À minha mãe e irmã, que sempre me deram o apoio necessário e compartilham das minhas vitórias. Ao Felipe, pela paciência, ajuda e incentivo nas horas em que tudo parecia dar errado.

Ao meu orientador Fabio Barboza Passos pela orientação, carinho e paciência ao longo de todos esses anos (Projeto Final de Curso, Mestrado e Doutorado). Obrigada por me acolher quando mais precisei. Sem você, não teria chegado até aqui.

A todos meus amigos do NUCAT, mas especialmente à Dora e ao Macarrão, que estavam sempre disponíveis para ajudar seja qual fosse a dificuldade.

E em especial, ao meu orientador Victor Texeira, que me deu um voto de confiança ao me atribuir este trabalho. Onde quer que esteja, sei que estará orgulhoso por eu ter conseguido chegar até aqui. Dedico esta Tese a você, Victor!

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

INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO SUPORTE SOBRE A ATIVIDADE DO CARBETO DE MOLIBDÊNIO PROMOVIDO POR NÍQUEL NA REAÇÃO DE REFORMA SECA DO METANO

Camila Gabriele Silva

Julho/2019

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fabio Barboza Passos

Programa: Engenharia Química

Carbetos de molibdênio suportados em Al_2O_3 , SiO_2 e SiC promovidos por níquel foram avaliados na reforma seca de metano (DRM) a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Vários precursores óxidos foram sintetizados e carburados utilizando o método de carburação à temperatura programada (TPC). Os precursores e catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), carburação a temperatura programada (TPC), fisissorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica e espectroscopia Raman. O efeito do suporte, da razão molar Ni/Mo nos catalisadores e da temperatura de carburação foram investigados. O aumento no teor de Ni levou ao aumento da atividade, mostrando que a relação Ni/Mo ideal para catalisadores de Ni- β - Mo_2C suportados em alumina deve estar na faixa $2 < \text{Ni} / \text{Mo} < 3$, e para os suportados em sílica na faixa de $3 < \text{Ni}/\text{Mo} < 4$. Quanto a temperatura de carburação mostrou-se que à medida que esta aumenta, maior é a formação de carbono na superfície. Os catalisadores suportados em SiC foram ativos e estáveis nas condições testadas independentemente da relação Ni/Mo e da temperatura de carburação, mostrando a superioridade deste suporte, e sua versatilidade quando confrontados com diferentes condições de reação.

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

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE SUPPORT ON THE ACTIVITY OF
MOLIBDENIUM CARBIDE PROMOTED BY NICKEL IN THE METHANE DRY
REFORMING REACTION

Camila Gabriele Silva

July/2019

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Fabio Barboza Passos

Department: Chemical Engineering

Al_2O_3 , SiO_2 and SiC supported molybdenum carbides promoted by nickel were evaluated in the dry reforming of methane (DRM) at 800 °C. Several oxide precursors were synthesized and carburized using temperature-programmed carburization (TPC). The precursors and catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed carburization (TPC), N_2 physisorption, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis and Raman spectroscopy. The increase in Ni content led to increased activity, showing that the ideal Ni/Mo atomic ratio for nickel-supported $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ catalysts supported on alumina should be in the range $2 < \text{Ni/Mo} < 3$, and for supported on silica in the range of $3 < \text{Ni/Mo} < 4$. As for carburizing temperature it has been shown that as it increases, the formation of carbon on the surface increases. SiC supported catalysts were active and stable under the conditions tested independently of Ni/Mo ratio and carburizing temperature showing the superiority of this support and its versatility when faced with different reaction conditions.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica	5
2.1	Metano	5
2.1.1	Utilização do metano	5
2.1.2	Reforma do metano	6
2.2	Reforma do metano com CO ₂ (Reforma seca).....	8
2.2.1	Termodinâmica da reação	8
2.2.2	Catalisadores para a reforma seca do metano	13
2.2.3	Carbetos de metais de transição	23
3	Materiais e métodos	44
3.1	Materiais.....	44
3.1.1	Reagentes	44
3.1.2	Gases.....	44
3.2	Síntese dos óxidos precursores.....	44
3.2.1	Síntese de Ni _{0,2} MoO _x	44
3.2.2	Síntese de Ni _y MoO _x /SiO ₂	45
3.2.3	Síntese de Ni _y MoO _x /Al ₂ O ₃	45
3.2.4	Síntese de Ni _y MoO _x /SiC	46
3.3	Caracterização	46
3.3.1	Difração de raios X (DRX)	47
3.3.2	Carburização à temperatura programada (TPC)	47
3.3.3	Fisissorção de N ₂	49
3.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
3.3.5	Espectroscopia Raman.....	49
3.3.6	Análise Termogravimétrica	49
3.4	Avaliação catalítica	50
4	Resultados.....	53
4.1	Caracterização dos precursores e catalisadores antes da reação	53
4.1.1	Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX)	53
4.1.2	Fisissorção de N ₂	53
4.1.3	Difração de raios-X (DRX)	54
4.1.4	Carburização a Temperatura Programada (TPC).....	58
4.2	Avaliação catalítica	60
4.2.1	Ni _{0,2} MoC _x	60

4.2.2	Ni _y MoC _x /SiO ₂	62
4.2.3	Ni _y MoC _x /Al ₂ O ₃	65
4.2.4	Ni _y MoC _x /SiC.....	68
4.3	Cálculo do TOF e avaliação de limitações por transferência de massa	74
4.4	Caracterização pós-reação.....	76
4.4.1	Análise termogravimétrica	76
4.4.2	Espectroscopia Raman.....	78
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	81
4.5	Análise do efeito da Temperatura de carburação	83
4.5.1	Caracterizações antes da reação	83
4.5.2	Avaliação catalítica.....	90
4.5.3	Caracterização pós-reação.....	96
5	Conclusões e Sugestões	105
6	Referências Bibliográficas	107
	Apêndice A.....	119
	Apêndice B.....	121
	Apêndice C.....	122
	Apêndice D.....	124
	Apêndice E.....	129
	Apêndice F.....	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Composição de equilíbrio para a reforma seca do metano a: (a) 1 atm; (b) 10 atm (EDWARDS; MAITRA, 1995).....	10
Figura 2.2. Conversão de equilíbrio de CH ₄ com a temperatura e razão molar de alimentação (adaptado de (ARORA; PRASAD, 2016).	11
Figura 2.3. Conversão de equilíbrio de CO ₂ com a temperatura e razão molar de alimentação (adaptado de ARORA et al., 2016).	12
Figura 2.4 Razão H ₂ /CO em função da temperatura e razão molar de alimentação a 1 atm (adaptado de NIKOO et al., 2011).....	13
Figura 2.5. Taxas de reação de reforma seca do metano para diferentes tipos de catalisadores (adaptado de ROSTRUP-NIELSEN e HANSEN, 1993).....	15
Figura 2.6. Comparação entre as taxas de reforma a vapor e de reforma seca, para catalisadores à base de níquel e rutênio (adaptado de ROSTRUP-NIELSEN e HANSEN, 1993)	15
Figura 2.7. Quantidade de carbono formado, medida por termogravimetria (adaptado de ROSTRUP-NIELSEN e HANSEN, 1993)	16
Figura 2.8. Efeito sobre a atividade de catalisadores de Ni na reforma seca por adição de pequenos teores de Rh. (■) conversão de CO ₂ , (●) conversão de CH ₄ e (◆) taxa de formação de coque (mg coque/g cat.h). Condições reacionais: 800 °C, 1 atm, 50 mg de catalisador, CH ₄ : 50 mL/min, CO ₂ : 50 mL/min, WHSV: 120.000 mL/g cat.h e 4h de reação (adaptado de HOU et al., 2006).	17
Figura 2.9. Atividade de (■)NCMZ, (◆) CMZ, (▲) NMZ em função do tempo de reação na reação de reforma seca do metano (condições reacionais: T=750°C, P=1 atm, GHSV = 125,000 mL/g.h, CH ₄ /CO ₂ =1): (a) Conversão de CH ₄ , (b) Conversão de CO ₂ , e (c) H ₂ /CO no produto (adaptado de FAN et al., 2010).	18
Figura 2.10. Conversões de CH ₄ e CO ₂ em diferentes temperaturas empregando catalisadores de Ni suportados em La ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂ , MgO, Al ₂ O ₃ , CeO ₂ . Condições reacionais: CO ₂ /CH ₄ = 1, P = 1 atm (adaptado de WANG et al., 1998).	20
Figura 2.11. Perfil de TGA de coque nos catalisadores de Ni a 700 °C.	21

Figura 2.12. Estruturas cristalinas dos carbeto de molibdênio (OYAMA, 1992).....	23
Figura 2.13. Contração do orbital d (Adaptado de CHOI, et al., 2000).	25
Figura 2.14. Esquema geral de uma síntese por TPC (FEITOSA, 2011)	28
Figura 2.15. Perfil de Temperatura Programada de Reação (TPR) do processo de redução/carburação do MoO ₃ . Carburação sob corrente de 20% (v/v) CH ₄ /H ₂ (a) e redução sob corrente de H ₂ puro (b). Mesmas condições em ambos os casos: 0,5g de MoO ₃ ; corrente de 68 μmol s ⁻¹ de gás; taxa de aquecimento de 60 K h ⁻¹ (LEE et al., 1987).	29
Figura 2.16. Perfil de TPR-(CH ₄ -CO ₂) do NiMoO _x . m/e=44:CO ₂ ; m/e=15:CH ₄ ; m/e=18:H ₂ O; m/e=28:CO; m/e=2:H ₂ (adaptado de ZHANG et al., 2011)	31
Figura 2.17. Difractogramas do NiMoO _x durante o tratamento com CH ₄ -CO ₂ em diferentes temperaturas (adaptado de ZHANG et al., 2011).	31
Figura 2.18 Ciclo catalítico de oxidação-recarburação sobre o catalisador Ni-Mo ₂ C preparado por uma alimentação de CH ₄ -CO ₂	32
Figura 2.19. Reforma seca do metano catalisada por Mo ₂ C e carbeto bimetálicos Co-Mo (T=850 °C, P=1 bar, GHSV=3800 h ⁻¹ , CH ₄ :CO ₂ =1) (adaptado de CHENG; HUANG, 2010)	34
Figura 2.20. Reforma seca do metano catalisada por Mo ₂ C e carbeto bimetálicos Ni-Mo (T=850 °C, P=1 bar, GHSV=3800 h ⁻¹ , CH ₄ :CO ₂ =1) (adaptado de CHENG e HUANG, 2010).	35
Figura 2.21. Perfis de TPC dos catalisadores (a) 25NiMo, (b) 50NiMo e (c) 75NiMo. Linha de cima: H ₂ O; Linha de baixo: CO (ou C ₂ H ₆ ou C ₂ H ₄) (adaptado de HIROSE e colaboradores (2011)).	36
Figura 2.22. Difractogramas do catalisador 50NiMo após carburação a 773 (1), 786 (2), 823 (3) e 873 K (4) (adaptado de HIROSE e colaboradores (2011)).	36
Figura 2.23. TPSR de CH ₄ e CO ₂ empregando o catalisador Ni _{0,2} MoC _x . Condições de análise: P = 1 atm, taxa de aquecimento = 5 °C min ⁻¹ e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ de 40 mL min ⁻¹ , CH ₄ /CO ₂ = 1 (adaptado de OLIVEIRA (2016)).	38
Figura 3.1 Esquema da unidade multipropósito	48

Figura 3.2. Esquema representativo da unidade de bancada utilizada para avaliação catalítica.	50
Figura 3.3. Esquema representativo dos testes catalíticos com os carbetos, mostrando as etapas de aquecimento (1), carburação in situ e aquecimento (2), reação de reforma seca do metano (3) e resfriamento (4).	51
Figura 4.1 Difratoograma do óxido precursor $Ni_{0,2}MoO_x$ (1) e da amostra mássica carburada $NiMo_2C$ (2).	55
Figura 4.2 Difratoogramas de raios X dos óxidos precursores (1) $02NiMoO_x/SiO_2$; (2) $03NiMoO_x/SiO_2$ e (3) $04NiMoO_x/SiO_2$ e das amostras carburadas (4) $02NiMoC_x/SiO_2$; (5) $03NiMoC_x/SiO_2$ e (6) $04NiMoC_x/SiO_2$	56
Figura 4.3 Difratoogramas de raios X dos óxidos precursores (1) $02NiMoO_x/Al_2O_3$; (2) $03NiMoO_x/Al_2O_3$ e (3) $04NiMoO_x/Al_2O_3$ e das amostras carburadas (4) $02NiMoC_x/Al_2O_3$; (5) $03NiMoC_x/Al_2O_3$ e (6) $04NiMoC_x/Al_2O_3$	57
Figura 4.4 Difratoogramas de raios X dos óxidos precursores (1) $02NiMoO_x/SiC$; (2) $03NiMoO_x/SiC$ e (3) $04NiMoO_x/SiC$ e das amostras carburadas (4) $02NiMoC_x/SiC$; (5) $03NiMoC_x/SiC$ e (6) $04NiMoC_x/SiC$	57
Figura 4.5 Perfil de formação de H_2O ($m/z = 18$) e CO ($m/z = 28$) obtido durante o TPC da amostra $Ni_{0,2}MoO_x$	58
Figura 4.6. Perfil de formação de H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$) e do íon $m/z=27$ obtido durante o TPC das amostras (1) Ni_yMoO_x/SiO_2 , (2) Ni_yMoO_x/Al_2O_3 e (3) Ni_yMoO_x/SiC	60
Figura 4.7 Conversão de CH_4 , CO_2 (a) e razão H_2/CO (b) em função do tempo de reação, a $800\text{ }^\circ\text{C}$, para a amostra de $Ni_{0,2}MoC_x$ carburada a $750\text{ }^\circ\text{C}$	61
Figura 4.8 Difratoogramas da amostra $Ni_{0,2}MoC_x$ após 20 h de reação a $800\text{ }^\circ\text{C}$	62
Figura 4.9. Conversão de CH_4 e CO_2 , razão H_2/CO e seletividade de H_2 em função do tempo de reação, a $800\text{ }^\circ\text{C}$, para a amostra de Ni_yMoC_x/SiO_2 carburada a $750\text{ }^\circ\text{C}$	63
Figura 4.10. Difratoogramas de RX das amostras Ni_yMoC_x/SiO_2 após 20 h de reação, carburadas à $750\text{ }^\circ\text{C}$	64

Figura 4.11. Conversões de CH ₄ e CO ₂ , razão H ₂ /CO e seletividade de H ₂ em função do tempo de reação, a 800 °C, para as amostras Ni _y MoC _x /Al ₂ O ₃ carburadas a 750 °C. ..	65
Figura 4.12 Difrátogramas de RX das amostras Ni _y MoC _x /Al ₂ O ₃ após 20 h de reação, carburadas à 750 °C.	66
Figura 4.13. Conversões de CH ₄ e CO ₂ , razão H ₂ /CO e seletividade de H ₂ em função do tempo de reação, a 800 °C, para as amostras Ni _y MoC _x /SiC carburadas a 750 °C. 68	68
Figura 4.14 Difrátogramas de RX das amostras Ni _y MoC _x /SiC após 20 h de reação, carburadas à 750 °C.	69
Figura 4.15. Conversões de CH ₄ e CO ₂ e razão H ₂ /CO em função do tempo de reação, a 800 °C, para as amostras Ni _y MoC _x /SiC com razão CH ₄ /CO ₂ =0.6 (a) e 1.5 (b).	72
Figura 4.16 Difrátogramas de RX das amostras Ni _y MoC _x /SiC após 20 h de reação, carburadas a 750 °C, com razão CH ₄ /CO ₂ =0.6 (a) e 1.5 (b).	73
Figura 4.17. Perfis de TG, DTG e DSC dos catalisadores suportados em SiO ₂ (1), Al ₂ O ₃ (2) e SiC (3), de acordo com a razão Ni/Mo: (a) Ni _{0.2} MoC _x /suporte, (b) Ni _{0.3} MoC _x /suporte e (c) Ni _{0.4} MoC _x /suporte, antes da reação (carburados 750°C/2h) e após 20h de reação a 800°C.	77
Figura 4.18 Espectroscopia Raman do catalisador mássico 02NiMo após 20 h de reação a 800°C e carburado a 750°C/2h.	79
Figura 4.19 Espectroscopia Raman das amostras (a) Ni _y MoO _x /SiO ₂ (b) Ni _y MoO _x /Al ₂ O ₃ , (c) Ni _y MoO _x /SiC, após 20 h de reação a 800°C e carburadas a 750°C/2h. (1) 02NiMoC _x /suporte; (2) 03NiMoC _x /suporte and (3) 04NiMoC _x /suporte.	81
Figura 4.20 Micrografias dos catalisadores após 20 h de reação (1a) 02NiMoSi, (1b) 03NiMoSi, (1c) 04NiMoSi; (2a) 02NiMoAl, (2b) 03NiMoAl, (2c) 04NiMoAl; and (3a) 02NiMoSiC, (3b) 03NiMoSiC and (3c) 04NiMoSiC.	82
Figura 4.21 Difrátogramas de RX dos catalisadores suportados em Al ₂ O ₃ carburados a 700, 750 e 800 °C: (a) 02NiMo/Al ₂ O ₃ ; (b) 03NiMo/Al ₂ O ₃ e (c) 04NiMo/Al ₂ O ₃	84
Figura 4.22 Difrátogramas de RX dos catalisadores suportados em SiC carburados a 700, 750 e 800 °C: (a) 02NiMo/SiC; (b) 03NiMo/SiC e (c) 04NiMo/SiC.	85

Figura 4.23 Espectroscopia Raman das amostras (a) 02NiMoC _x /Al ₂ O ₃ ; (b) 03NiMoC _x /Al ₂ O ₃ e (c) 04NiMoC _x /Al ₂ O ₃	86
Figura 4.24 Espectroscopia Raman das amostras (a) 02NiMoC _x /SiC; (b) 03NiMoC _x /SiC e (c) 04NiMoC _x /SiC.....	87
Figura 4.25 Perfis de TG e DTG dos catalisadores suportados em Al ₂ O ₃ , 02NiMoAl (1), 03NiMoAl (2) e 04NiMoAl (3), carburados a: (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C e após 20h de reação a 800 °C.	88
Figura 4.26 Perfis de TG e DTG dos catalisadores suportados em SiC, 02NiMoSiC (1), 03NiMoSiC (2) e 04NiMoSiC (3), carburados a: (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C e após 20h de reação a 800 °C.	89
Figura 4.27 Conversões de CH ₄ e CO ₂ e razão H ₂ /CO para os catalisadores: (a) Ni _{0.2} MoC _x /Al ₂ O ₃ , (b) Ni _{0.3} MoC _x /Al ₂ O ₃ and (c) Ni _{0.4} MoC _x /Al ₂ O ₃	90
Figura 4.28 Difratogramas de RX dos catalisadores após 20 h de reação: (a) Ni _{0.2} MoC _x /Al ₂ O ₃ , (b) Ni _{0.3} MoC _x /Al ₂ O ₃ and (c) Ni _{0.4} MoC _x /Al ₂ O ₃	91
Figura 4.29 Conversões de CH ₄ e CO ₂ e razão H ₂ /CO para os catalisadores: (a) Ni _{0.2} MoC _x /SiC, (b) Ni _{0.3} MoC _x /SiC and (c) Ni _{0.4} MoC _x /SiC.	93
Figura 4.30 Difratogramas de RX dos catalisadores após 20 h de reação: (a) Ni _{0.2} MoC _x /SiC, (b) Ni _{0.3} MoC _x /SiC and (c) Ni _{0.4} MoC _x /SiC.	93
Figura 4.31 Morfologia do catalisador Ni _{0.2} MoC _x /Al ₂ O ₃ após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.....	98
Figura 4.32. Morfologia do catalisador Ni _{0.3} MoC _x /Al ₂ O ₃ após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.....	99
Figura 4.33. Morfologia do catalisador Ni _{0.4} MoC _x /Al ₂ O ₃ após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.....	100
Figura 4.34. Morfologia do catalisador Ni _{0.2} MoC _x /SiC após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.....	101
Figura 4.35. Morfologia do catalisador Ni _{0.3} MoC _x /SiC após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.....	102

Figura 4.36. Morfologia do catalisador $\text{Ni}_{0,4}\text{MoC}_x/\text{SiC}$ após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C..... 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Temperaturas máximas e mínimas calculadas por estudos termodinâmicos para a promoção das reações envolvidas na reforma seca do metano (WANG; LU, 1996).	9
Tabela 2.2. Distâncias metal-metal (pm) em alguns metais e seus carbetos (OYAMA, 1992).	24
Tabela 2.3. Propriedades de alguns carbetos em comparação a seus metais de origem e ao diamante (OYAMA, 1996).	26
Tabela 2.4 Dados de atividade catalítica para a reação de reforma seca do metano a 1073 K. Mistura de gás reagente: CH ₄ :CO ₂ :N ₂ (10:10:80). Vazão: 6.0 l.h ⁻¹ (adaptado de APARICIO et al. 2001).	41
Tabela 4.1 Teor real dos precursores óxidos suportados em Al ₂ O ₃ obtidos por FRX. .	53
Tabela 4.2. Área específica dos suportes, precursores e carbetos.	54
Tabela 4.3 Tamanho de cristalito dos carbetos sintetizados antes e após 20 h de reação.	70
Tabela 4.4. Teor de Ni, dispersão, taxa inicial de reação e TOF dos catalisadores na DRM a 800 °C.	74
Tabela 4.5 Avaliações dos critérios de Mears e Weisz-Prater para os catalisadores testados a 800 °C e 1 atm.	76
Tabela 4.6 Área específica dos carbetos de acordo com a temperatura de carburação.	83
Tabela 4.7 Tamanho de cristalito dos catalisadores antes e depois da reação, de acordo com a temperatura de carburação.	95
Tabela 4.8 Dispersão, taxa inicial de reação e TOF dos catalisadores na DRM a 800 °C.	96

LISTA DE ABREVIATURAS

ΔG – diferença na energia livre de Gibbs

ΔH – diferença de entalpia

A_{cal} – média das áreas dos picos de calibração de N_2

A_{cte} – área do sinal do íon $m/z = 28$ quando não há quimissorção

A_{des} – média das áreas dos picos de dessorção de N_2

A_i – área do sinal do íon $m/z = 28$ na injeção i

A_{N_2} – área de cobertura de uma molécula de N_2

B.E.T – Brunauer, Emmett & Teller

CMT – carbetos de metais de transição

CO_{quim} – quantidade de matéria total de CO quimissorvida

DRM – reforma seca do metano

DRX – difração de raios X

FID – detector por ionização de chama

GN – gás natural

GTL – *gas-to-liquids*

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

K_{eq} – constante de reação no equilíbrio

loop – tubo de volume definido

m/z – razão massa carga dos íons gerados por impacto de elétrons

m_{cat} – massa do catalisador

n_{0r} – quantidade de matéria do reagente r na alimentação

N_A – número de Avogrado

n_{CO} – quantidade de CO em cada pulso

n_{CO} – quantidade de matéria de CO na corrente de saída do reator

n_{des} – quantidade de matéria de N_2 dessorvida

n_{H_2} – quantidade de matéria de H_2 na corrente de saída do reator

N_{inj} – número de injeções

n_r – quantidade de matéria do reagente r na saída do reator

P/P_0 – pressão relativa de N_2

$R_{H_2/CO}$ – razão H_2/CO

S_g – área específica

TCD – detector de condutividade térmica

TPC – carburação à temperatura programada

X_r – conversão do reagente r

1 Introdução

O rápido aumento da população mundial mudou, desde a época da revolução industrial, o cenário energético ao longo dos anos. Prevê-se que a demanda de energia aumentará 57% de 2004 a 2030. A dependência de combustíveis fósseis para atender a esse aumento energético tem criado problemas ambientais devido à produção de gases de efeito estufa. (NOOR et al., 2013). Os seis gases causadores do efeito estufa especificados no protocolo de Kyoto são CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ (metano), N₂O (óxido nitroso), HFCs (hidrofluorcarbonos), PFCs (perfluorcarbonos) e SF₆ (hexafluoreto de enxofre), entre os quais, o papel de CO₂, CH₄ e N₂O são responsáveis por mais da metade do efeito estufa total. Segundo o banco de dados do Banco Mundial (The World Bank Group, 2018), as emissões anuais de CO₂ aumentaram de 22,15 Gt em 1990 para 36,14 Gt em 2014. Enquanto isso, as emissões de CH₄ aumentaram de 6,67 para 8,01 Gt equivalentes de dióxido de carbono (LIU; GUO; XIAO, 2019).

De acordo com o mais recente relatório de avaliação do IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas), a temperatura média global da superfície entre 2046 e 2065 será 0,4 a 2,6 °C maior do que era de 1986 a 2005. Para o período de 2081 a 2100, a temperatura média global da superfície aumentará de 0,3 a 4,8 °C. Esse aquecimento global afetará o rendimento das safras (CHALLINOR et al., 2014; LIU et al., 2013; ZHAO et al., 2016), ciclos de nitrogênio (N) e carbono (C) no sistema planta-solo (LUO et al., 2001; MELILLO JM et al., 2002) e as emissões dos gases de efeito estufa (GEEs), incluindo óxido nitroso (N₂O), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) (BIJLOOR et al., 2008; LI et al., 2019; NOEMI COSENTINO et al., 2013).

As emissões de metano na atmosfera estão associadas a fenômenos naturais (cupins, terras gramíneas, jazidas carboníferas, lagos, pântanos e incêndios florestais) e a atividades antropogênicas (aterros sanitários, processamento de petróleo e gás, estações de tratamento de águas residuais, mineração de carvão, produção de arroz, pecuária e atividades agrícolas) (YUSUF et al., 2012).

Além desses, o biogás e o gás de aterro provenientes da decomposição anaeróbica também constituem uma fonte significativa de CO₂ e CH₄. Essas condições forneceram uma forte motivação para a utilização do metano como recurso energético.

Quase todas as opções para a transformação do metano envolvem sua conversão inicial em gás de síntese (CO + H₂) que pode ser utilizado para produzir hidrocarbonetos líquidos pela reação de Fischer-Tropsch empregando catalisadores de metais de transição do Grupo 8 ou para a produção de metanol sob catalisadores

Cu/ZnO e depois a gasolina sob zeólitas ZSM-5 pelo processo metanol-para-gasolina (MTG) (PENA; GÓMEZ; FIERRO, 1996).

A síntese de amônia ainda é a maior consumidora de gás de síntese, mas o crescente interesse na química de C₁ e na conversão em larga escala do gás natural em combustíveis líquidos durante a década de 90 criaram uma necessidade em explorar os limites da tecnologia da reforma. Estima-se que nas aplicações industriais, mais de 60-70% do custo do processo está associado com a produção de gás de síntese, portanto, a redução dos custos de produção de gás de síntese do mesmo tem uma influência grande e direta na economia de todos os processos industriais a jusante (PENA; GÓMEZ; FIERRO, 1996).

A partir desse cenário, a reforma do metano ganhou bastante atenção. Entre os diferentes processos de reforma, a reforma seca do metano (DRM) poderia apresentar uma abordagem muito interessante, tanto para valorizar uma fonte barata de carbono (CO₂) quanto para reduzir as emissões de carbono global provenientes do aumento do consumo mundial de metano de origem fóssil (LAVOIE, 2014). A reforma seca não apenas utiliza CO₂ e CH₄, o que contribuiu para reduzir a emissão de gases causadores de efeito estufa, mas também produz um gás de síntese industrialmente importante, que é um recurso para a fabricação de produtos de alto valor agregado (JANG et al., 2019). Este gás de síntese com uma relação H₂/CO de 1, produzido pela DRM, pode ser usado para a síntese de hidrocarbonetos de cadeia longa ou produtos químicos oxigenados, como ácido acético, éter dimetílico e oxo-álcoois (GOULD et al., 2014; XIE et al., 2013). Além disso, a relação H₂/CO obtida poderia ser ajustada pela conversão de CO com H₂O a CO₂ e H₂ em uma etapa adicional de reação de deslocamento gás-água para o valor desejado de H₂/CO de 2,0 para a síntese do metanol e Fischer-Tropsch (PAKHARE; SPIVEY, 2014).

O principal desafio da reação de reforma seca do metano é a formação de depósitos de carbono na reação, que rapidamente desativam os catalisadores convencionais para a reforma do metano se usados sem a presença de vapor (WANG; LU, 1996).

O catalisador convencional de níquel suportado usado para a reforma do metano é ativo para a formação de carbono, o que leva ao entupimento do reator, enquanto alternativas para evitar a formação de coque normalmente são caras, pois são baseadas no uso de metais nobres (BRUNGS et al., 2000).

Trabalhos na literatura mostraram que os carbetos de metais de transição possuem atividade comparável à dos metais nobres em diversas reações (LEE; OYAMA; BOUDART, 1987; YORK et al., 1997), com a vantagem de serem mais baratos. Além disso, são tolerantes ao enxofre, composto presente tanto no gás natural

associado quanto no biogás, duas importantes fontes de metano e gás carbônico. Tendo em vista os problemas de desativação relacionados ao uso de catalisadores de níquel ou à desativação de catalisadores devido à presença de compostos de enxofre, os CMT podem ser substitutos em potencial na reação de reforma seca do metano.

York e colaboradores (1997) mostraram que os carbetos de molibdênio e tungstênio foram altamente ativos e estáveis para a reação de reforma seca do metano a pressões elevadas, porém desativaram devido à oxidação pelo CO_2 , quando a reação foi conduzida à pressão atmosférica.

O uso de Ni como promotor para o catalisador Mo_2C apresentou bons resultados na reforma seca do metano. A vantagem do catalisador Ni- Mo_2C sobre o carbeto mássico Mo_2C ou outros carbetos tradicionais é a sua performance estável à pressão atmosférica, que é atribuída ao ciclo oxidação recarburagem da fase carbeto. Em catalisadores do tipo NiMoC_x o Ni seria o responsável pela ativação do CH_4 , enquanto o β - Mo_2C seria o responsável pela ativação do CO_2 . Entretanto, a ativação do CO_2 conduz à oxidação do Mo_2C a MoO_3 , por outro lado, carbono formado nos sítios de Ni possibilita que o MoO_3 seja recarburado a Mo_2C (SHI et al., 2012).

Outra alternativa para minimizar a formação de coque é a utilização de suportes (óxidos básicos e metálicos) na preparação de um catalisador que resista à sinterização e depósito de carbono durante a reforma seca do metano (PIETRASZEK et al., 2011). Os suportes desempenham um papel importante no aumento da atividade catalítica e na supressão da deposição de carbono para a reforma seca do metano. Quando utilizados nesta reação, os suportes básicos auxiliam na gaseificação das espécies de carbono formadas, resultando na supressão da deposição de carbono. Além disso, sua presença também evita a sinterização das fases ativas (FARUK; GU, 2010; LUCRÉDIO; ASSAF; ASSAF, 2011). Suportes de óxido de metal têm sido usados extensivamente devido às suas boas propriedades redox e devido à mobilidade do oxigênio. Óxidos com baixa acidez de Lewis e/ou sítios básicos, como MgO , ZrO_2 , La_2O_3 e CeO_2 mostraram uma melhora no desempenho catalítico e na dispersão do níquel, levando a um aumento na resistência à sinterização e formação de coque (AW et al., 2015; GONG et al., 2013; KAMBOLIS et al., 2010; LOU et al., 2017; MESHKANI; REZAEI; ANDACHE, 2014).

A Al_2O_3 e a SiO_2 são suportes comerciais de baixo custo amplamente utilizados. A vantagem da sílica é a sua baixa acidez superficial, que é um dos fatores importantes para evitar a formação de coque na reação de reforma seca. Poucos trabalhos investigaram o uso de carbetos suportados na reforma seca do metano. Al_2O_3 (FERREIRA-APARICIO et al., 2001) e SBA-15 (HUANG et al., 2011b) foram testadas como suporte e demonstraram uma melhoria na atividade da reação sobre carbetos metálicos. O SiC possui alta condutividade térmica, alta resistência à oxidação, alta

resistência mecânica e é quimicamente inerte, o que o torna um bom candidato para suportar várias reações endotérmicas e exotérmicas (NGUYEN et al., 2009). No entanto, a área específica do SiC típico é inferior a 100 m²/g, restringindo muito a aplicação do carbetos de silício como suporte catalítico. Além disso, é muito difícil fabricar estruturas de SiC com alta área específica devido à alta temperatura de síntese. Portanto, há poucos exemplos usando SiC como suporte (KAMPERMAN et al., 2004) e este nunca foi testado anteriormente como suporte para carbetos metálicos na reação de reforma seca.

Assim, diante das vantagens apresentadas em relação ao uso de carbetos de metais de transição, utilização de promotores e suportes no catalisador, esta Tese teve como objetivos:

- Avaliar a atividade do Mo₂C promovido pelo Ni suportado em SiO₂, em Al₂O₃ e em SiC na reação de reforma seca do metano.
- Avaliar a influência do teor de Ni nos catalisadores na reação de reforma seca do metano.
- Avaliar a influência da temperatura de carburação dos carbetos na reação de reforma seca do metano.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Metano

2.1.1 Utilização do metano

Devido ao aumento na demanda de energia e discussões em torno da proteção do meio ambiente, a produção eficiente e o uso de energia limpa tem sido particularmente importante. O biogás é um tipo de combustível limpo e ambientalmente amigável produzido a partir da decomposição anaeróbica de materiais orgânicos (ARESTA; DIBENEDETTO; TOMMASI, 2001). Quando proveniente de esgotos o mesmo contém usualmente entre 55 a 65% de metano, 35 a 45% de dióxido de carbono e menos de 1% de nitrogênio; o biogás proveniente da digestão de restos orgânicos contém entre 60 a 70% de metano, 30 a 40% de dióxido de carbono e menos de 1% de nitrogênio, enquanto que o proveniente de aterros sanitários possuem entre 45-55% de metano, 30 a 40% de dióxido de carbono e 5 a 15% de nitrogênio (JONSSON et al., 1997).

Além desses componentes principais, o biogás também contém sulfeto de hidrogênio e outros sulfetos, siloxanos, bem como compostos halogenados e aromáticos. Embora as quantidades desses compostos sejam baixas comparadas a quantidade de metano, estes podem gerar impactos ambientais como a diminuição da camada de ozônio, efeito estufa e a redução da qualidade do ar. (ALLEN; BRAITHWAITE; HILLS, 1997).

Atualmente, gases provenientes de lixões representam cerca de 80% de toda produção mundial de biogás (VAN HERLE; MEMBREZ; BUCHELI, 2004). CO_2 e CH_4 provenientes de lixões são reagentes ideais para as reações de reforma devido a sua razão H_2/CO adequada de produção (TSANG; CLARIDGE; GREEN, 1995).

O metano é o principal componente do gás natural, que também é composto por pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos como etano, propano e butano, além de diluentes inertes como nitrogênio e dióxido de carbono (KARAVALAKIS et al., 2012). A maioria dos reservatórios de gás natural está localizada longe dos complexos industriais o que faz com que o transporte do gás natural por gasodutos para os potenciais mercados pode não estar disponível e sua liquefação para ser transportado por navios é de grande custo (LUNSFORD, 2000). Em 2011, um grande volume de gás natural (140 bilhões de metros cúbicos) foi queimado globalmente. As duas desvantagens da queima do gás natural são o desperdício de uma fonte importante de

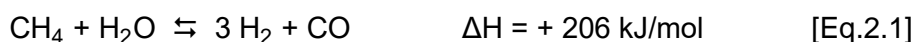
carbono e energia e o aquecimento global devido à produção de gases do efeito estufa (ELVIDGE et al., 2009).

Diante deste cenário, diversas pesquisas têm sido feitas para converter o metano em combustíveis líquidos ou hidrocarbonetos superiores. Várias tecnologias estão disponíveis para produzir gás de síntese a partir do gás natural, uma vez que o gás de síntese é um bloco de construção para combustíveis líquidos valiosos e outros produtos químicos como óleo diesel Fischer-Tropsch, metanol e DME (LUNSFORD, 2000; PENA; GÓMEZ; FIERRO, 1996; ROSTRUP-NIELSEN; BAK HANSEN, 1993).

2.1.2 Reforma do metano

Os quatro processos de transformação do gás natural em gás de síntese são a reforma a vapor do metano, a oxidação parcial do metano com oxigênio ou ar, a reforma autotérmica e a reforma seca do metano com CO₂.

- a) Reforma a vapor: A reforma a vapor do metano é a mais utilizada industrialmente e geralmente é o modo mais econômico de produzir H₂. A reação, descrita nas Equações 2.1 e 2.2, é altamente endotérmica (a temperatura de operação da maioria das unidades de reforma a vapor é maior que 800 °C) e é favorecida a baixas pressões (ARMOR, 1999). Normalmente utiliza-se alta razão H₂O/CH₄ (entre 4 e 5) a fim de se evitar a deposição de coque. Na reforma a vapor o metano é convertido em uma mistura contendo hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono de acordo com as reações (YAMAZAKI; TOMISHIGE; FUJIMOTO, 1996):



- b) Oxidação parcial: a oxidação parcial (equação 2.3) apresenta elevada conversão e alta seletividade (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015) e tem se tornado cada vez mais promissora por ser levemente exotérmica e devido à sua razão H₂/CO adequada para a síntese de metanol e de alcanos pelo processo de Fischer-Tropsch (SATTLETER et al., 2014). Além disso, a presença de O₂ reduz o acúmulo de depósitos de carbono em altas

temperaturas, o que aumenta o tempo de vida do catalisador (SEHESTED et al., 2001).



- c) Reforma autotérmica: na reforma autotérmica, associação combinativa da oxidação parcial (Equação 2.3) com a reforma a vapor (Equações 2.1 e 2.2), a energia para a produção de CO e H₂ é produzida pela oxidação parcial da matéria-prima de hidrocarboneto. O gás natural e o vapor são misturados com O₂ dentro do forno onde as reações de oxidação parcial ocorrem e fornecem calor para que as reações endotérmicas aconteçam (ARMOR, 1999).



- d) Reforma com CO₂: A reforma do metano com CO₂ (reforma seca) possui a menor razão H₂/CO que pode ser produzida, razão 1, que é preferida para a produção de compostos oxigenados. É um processo realizado em altas temperaturas (1073 K) e à pressão atmosférica e pode ser descrito pela Equação 2.4, como ocorrência das reações paralelas inversa de deslocamento gás-água (Eq. 2.5) e inversa de Boudouard (Eq. 2.6) (STAGG-WILLIAMS et al., 2000):



Dentre as vantagens apresentadas pela reforma seca do metano estão os benefícios ambientais oferecidos como, por exemplo, a possibilidade de valorização do biogás, a utilização do metano e do dióxido de carbono, dois gases causadores do efeito

estufa e a conversão do gás natural com alto teor de CO₂ (gás natural do pré-sal) em gás de síntese (MCGUIRE et al., 2011).

2.2 Reforma do metano com CO₂ (Reforma seca)

2.2.1 Termodinâmica da reação

Wang et al. (WANG; LU, 1996) fizeram um estudo termodinâmico da reação de reforma seca do metano. A energia de Gibbs da reação de reforma seca pode ser dada pela equação:



Essa reação é altamente endotérmica e é igualmente favorecida por baixas pressões, mas requer altas temperaturas. A reação reversa de deslocamento gás-água ocorre como reação lateral:



Sob condições estequiométricas da reação de reforma do CO₂, a deposição de carbono ocorre segundo a reação de Boudouard:



e pelo craqueamento do metano:



A variação da energia livre de Gibbs foi utilizada para calcular as temperaturas mínimas de operação para a reforma do CO₂, craqueamento do metano, e as temperaturas limites máximas das outras reações secundárias (Boudouard e reversa de deslocamento gás-água). Supondo $\Delta G^\circ = 0$, foram obtidos os limites máximo e mínimo de temperaturas para as reações 2.4 a 2.7, descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Temperaturas máximas e mínimas calculadas por estudos termodinâmicos para a promoção das reações envolvidas na reforma seca do metano (WANG; LU, 1996).

Reação	T _{mín} (°C)	T _{máx} (°C)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	640	-
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	-	820
$\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$	-	700
$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	557	-

Os autores concluíram que a decomposição do CH_4 ocorre em temperaturas acima de 557 °C, enquanto a reação de Boudouard ocorre acima de 700 °C. Acima de 700 °C a reação de Boudouard não ocorre, e acima de 820 °C não ocorre a reação reversa de deslocamento gás-água. Portanto, é termodinamicamente favorável a realização da reforma seca do metano em temperaturas altas para se evitar as reações paralelas indesejáveis.

Diversos pesquisadores realizaram simulações termodinâmicas para várias temperaturas (JANG et al., 2016; NIKOO; AMIN, 2011a; WANG; LU; MILLAR, 1996; ZHANG; WANG; DALAI, 2007), razões CO_2/CH_4 (NIKOO; AMIN, 2011b), pressões (JANG et al., 2016; WANG; LU, 1996) e oxidante adicional (JANG et al., 2016; WANG; LU, 1996).

A Figura 2.1 mostra a composição de equilíbrio calculada para a reação de reforma na faixa de temperatura de 400-1000 °C usando uma razão CO_2/CH_4 de alimentação de 1:1 em pressões de 1 e 10 atm. Esse cálculo foi baseado assumindo que a mistura reacional está em equilíbrio com as reações 3-5. Pode-se observar que sempre é formado um pouco de água, embora na pressão de 1atm ela desapareça efetivamente acima de 900 °C. A formação da água é reflexo da menor concentração de H_2 em relação ao CO o que é devido à reação reversa de deslocamento gás-água, a principal rota de formação de água. Em comparação com a pressão de 1 atm, a presença de água a 10 atm é muito mais pronunciada, estendendo-se para acima de 900 °C. A 900 °C as conversões de CH_4 foram de 97 e 90 % a 1 e 10 atm, respectivamente (EDWARDS; MAITRA, 1995). A partir desses cálculos é possível concluir que, para a reação de reforma seca do metano, a formação de CO e H_2 e a diminuição da formação de água são favorecidas a baixas pressões e altas temperaturas.

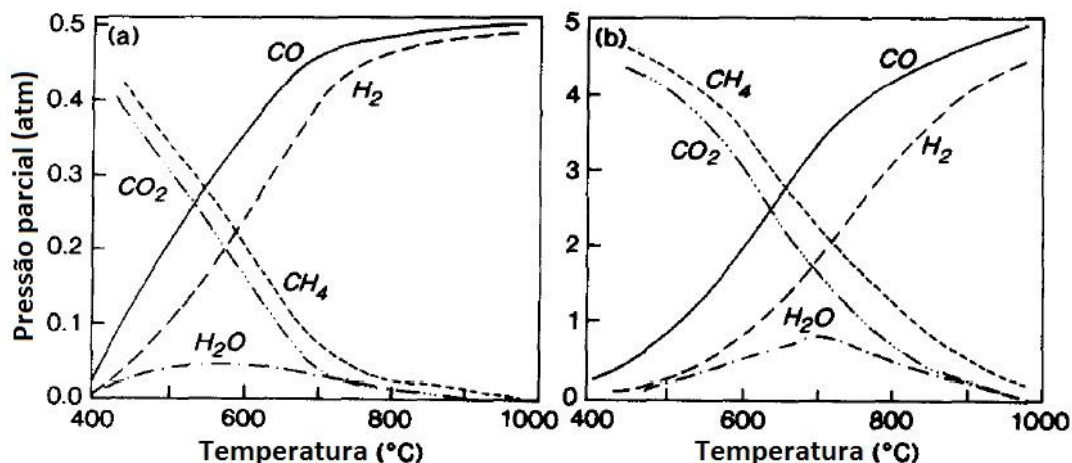


Figura 2.1. Composição de equilíbrio para a reforma seca do metano a: (a) 1 atm; (b) 10 atm (EDWARDS; MAITRA, 1995).

ARORA e colaboradores (ARORA; PRASAD, 2016) mostraram em seu estudo como a variação da razão CO_2/CH_4 influencia na termodinâmica da reação e na formação de carbono. Os autores observaram que a formação de carbono diminui com o aumento da razão CO_2/CH_4 (>1) à temperatura constante, uma vez que a quantidade de H_2 disponível para as reações $CO_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2O$ e $H_2 + CO \rightarrow H_2O + C$ é menor. Para a razão CO_2/CH_4 igual a 0.5, houve um aumento na formação de carbono em temperaturas maiores que 873K, uma vez que o CO_2 é o reagente limitante. Isso ocorre provavelmente devido a reação endotérmica de decomposição do metano, que é favorecida com o aumento da temperatura.

O efeito da temperatura de reação, a pressão atmosférica, no estado de equilíbrio está ilustrado na Figura 2.2. Para todas as razões CO_2/CH_4 , a conversão de CH_4 aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, até 1000 K, a partir de onde a conversão aumenta vagarosamente até atingir 100%. Portanto, a conversão de CH_4 aumenta com a razão CO_2/CH_4 , mostrando que o CO_2 como um gás oxidante suave possui um efeito positivo na conversão de CH_4 na faixa de temperatura de interesse.

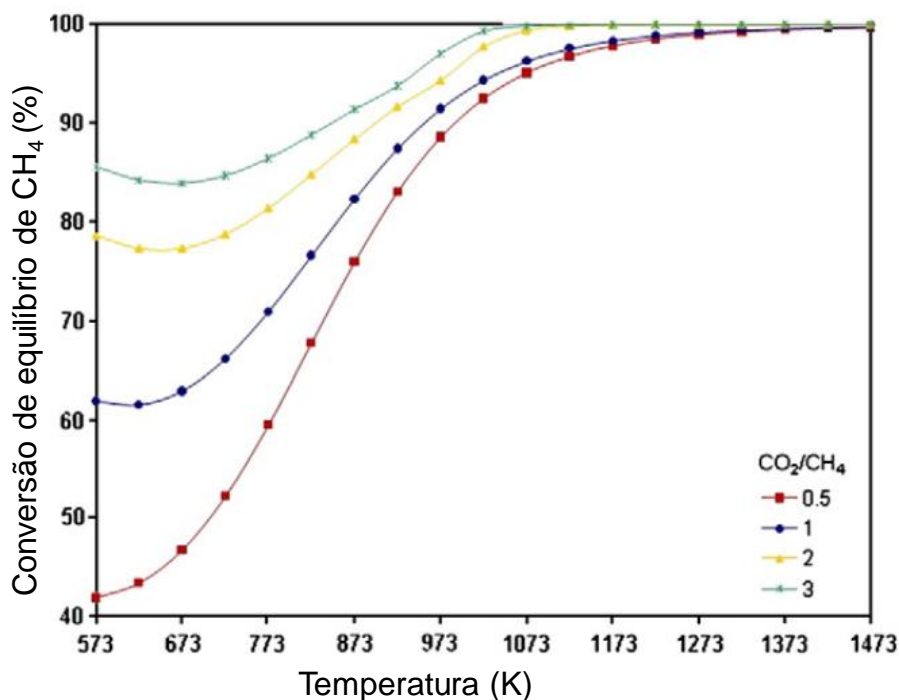


Figura 2.2. Conversão de equilíbrio de CH₄ com a temperatura e razão molar de alimentação (adaptado de (ARORA; PRASAD, 2016)).

Conforme é mostrado na Figura 2.3, a conversão de CO₂ diminui gradualmente com a temperatura, na faixa de 573 K até aproximadamente 838-873K (dependendo da razão CO₂/CH₄). A primeira tendência decrescente pode ser devido a reação $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$, que converte CO₂ e H₂ em uma grande quantidade de carbono e água. A conversão de CO₂ começa a aumentar, uma vez que as reações endotérmicas $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ e $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ são favorecidas a altas temperaturas. A conversão de equilíbrio do CO₂ alcança um máximo entre 1273K e 1473K para todas as razões CO₂/CH₄.

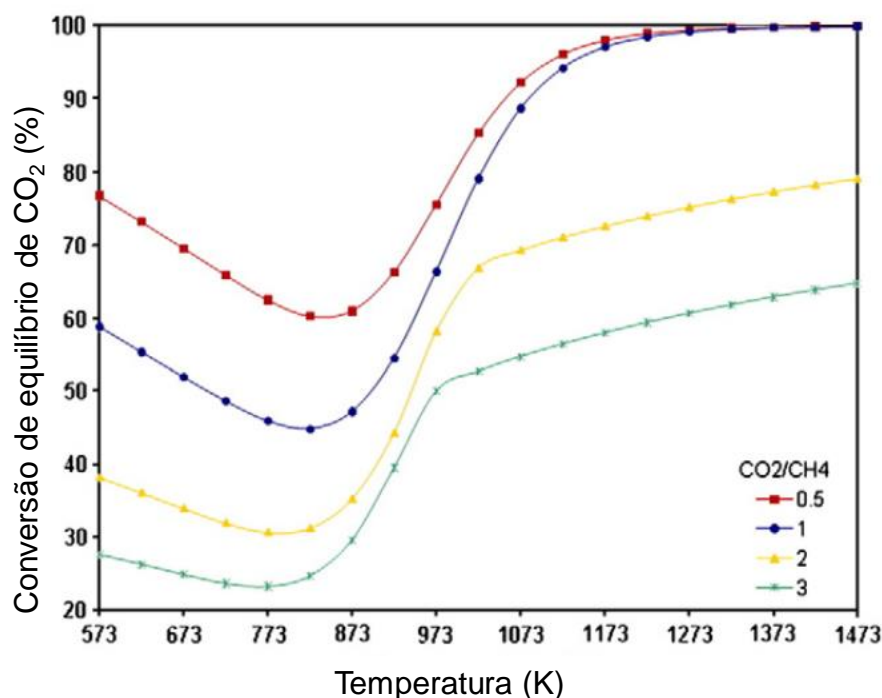


Figura 2.3. Conversão de equilíbrio de CO₂ com a temperatura e razão molar de alimentação (adaptado de ARORA et al., 2016).

A Fig. 2.4 retrata as relações H₂/CO produzidas a partir da reforma seca do metano em função da temperatura e da relação CO₂/CH₄ à pressão atmosférica. Observa-se que a razão H₂/CO sempre diminui com o aumento tanto da temperatura quanto da razão CO₂/CH₄. Além disso, a figura mostra o valor desejável da relação H₂/CO de acordo com a aplicação industrial. Para a produção de um H₂ mais concentrado por exemplo, o ideal é trabalhar em condições abaixo de 823K e sob baixas razões CH₄/CO₂. Já a relação H₂/CO de 2 é necessária para produzir metanol a partir de gás de síntese.

A relação H₂/CO de 1 é necessária para a reação de Fischer Tropsch. Os valores de razão H₂/CO são da ordem de 1 quando se trabalha em temperaturas acima de 1173 K ou com razão CH₄/CO₂=1. Para a temperatura de 1073 K, e razão CH₄/CO₂ de alimentação igual a 1, a razão H₂/CO máxima, será de 1,1.

Razões de equilíbrio H₂/CO superiores às experimentais a uma temperatura mais baixa são um sinal de carbono em excesso formado devido à ocorrência da reação de decomposição de CH₄. Por outro lado, razões H₂/CO menores em comparação com os correspondentes equilíbrios, juntamente com maiores conversões de CO₂, estão associados à ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água (KHALESÍ; ARANDIYAN; PARVARI, 2008).

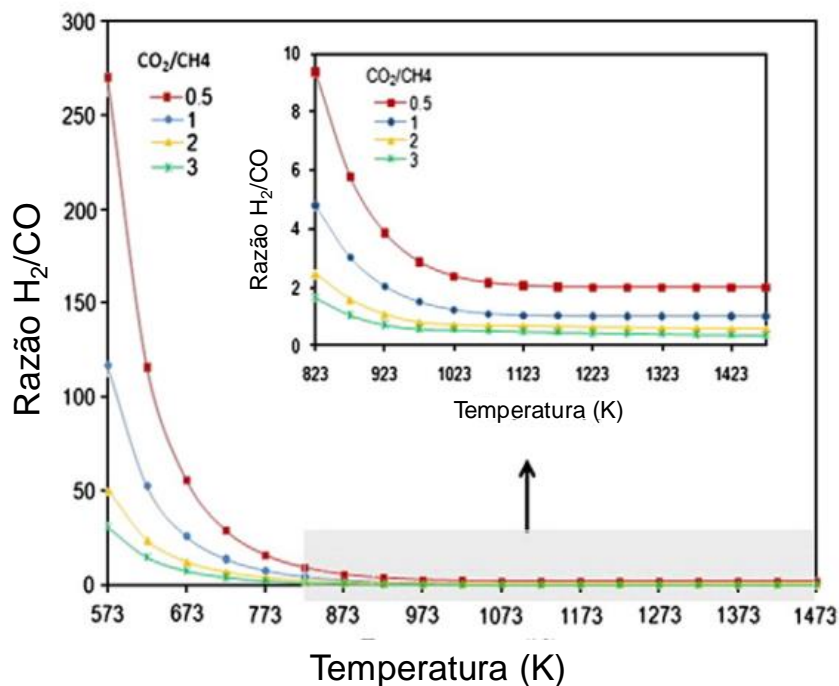


Figura 2.4 Razão H_2/CO em função da temperatura e razão molar de alimentação a 1 atm (adaptado de NIKOO et al., 2011).

Todos os autores que fizeram estudos termodinâmicos da DRM comumente concluíram que a operação da reforma seca em temperaturas acima de 850 °C e baixas pressões é necessária para atingir alta conversão (JANG et al., 2016; NIKOO; AMIN, 2011a; WANG; LU; MILLAR, 1996; ZHANG; WANG; DALAI, 2007). Além disso, a minimização da formação de carbono é particularmente essencial para se operar em condições de reforma seca com estabilidade. Entretanto, é difícil generalizar a formação de carbono baseando-se apenas em cálculos termodinâmicos de acordo com as condições de operação, uma vez que esta é extremamente dependente do tipo de catalisador utilizado.

2.2.2 Catalisadores para a reforma seca do metano

2.2.2.1 Influência do tipo de metal

A reforma seca do metano vem sendo estudada empregando catalisadores de metais nobres (Rh, Ru, Pd e Pt) e metais não-nobres (Ni, Co e Fe) (LIU et al., 2009). Os metais nobres receberam uma atenção especial devido à sua resistência a formação de coque e elevada estabilidade e atividade em altas temperaturas (>750 °C) (DJINOVIĆ et al., 2011).

Hou e colaboradores (HOU et al., 2006) investigaram o efeito de diferentes metais nobres (Rh, Ru, Pt, Pd e Ir) suportados em alumina, a 1 atm, 800 °C, com vazões

de CH₄ e de CO₂ de 25 mL/min, e utilizando uma massa de catalisador de 50 mg, e concluíram que o metal nobre suportado com um teor metálico de 5% possui alta resistência à formação de coque e alta estabilidade. A atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores decresceu na seguinte ordem: Rh/Al₂O₃ > Ru > Ir > Pd > Pt. O catalisador Pd foi o único que apresentou deposição de coque (4.9 mg coque/ g cat h). A menor estabilidade para os catalisadores de Pt e Pd suportados pode ser explicada pela sinterização das partículas metálicas devido às altas temperaturas de reação.

Tsyganok e colaboradores (TSYGANOK et al., 2003) estudaram o efeito da incorporação de metais nobres (Ru, Rh, Pt, Pd, Ir e Au) a MgAlOx e verificaram alta estabilidade e atividade catalítica para Ru, Rh e Ir, a 800 °C, 1 atm e vazões CH₄:CO₂:N₂ 25:25:35 mL.min⁻¹. Entretanto, a estabilidade e a atividade catalítica para os catalisadores Pd, Pt e Au decresceu na ordem Pd > Pt > Au. A deposição de carbono (wt%) sobre os catalisadores decresceu na ordem Pd(102.9) > Au(41.4) > Pt(5.5) > Ir(4.9) > Rh(1.9) > Ru(1.3). A atividade catalítica e a estabilidade dos catalisadores foram de acordo com a quantidade de coque depositado.

Entretanto, mesmo possuindo alta resistência à deposição de carbono e atividade catalítica superior aos demais materiais estudados, os metais nobres não podem ser utilizados em escala industrial devido ao seu alto custo e escassez. Diante deste cenário, metais não-nobres (Ni, Co, Fe) se tornaram uma alternativa adequada para aplicação industrial devido ao baixo custo (CRISAFULLI et al., 2002).

Rostrup-Nielsen e Hansen (ROSTRUP-NIELSEN; BAK HANSEN, 1993) compararam catalisadores a base de Ni, Ru, Rh, Pd, Ir e Pt na reação de reforma seca e a vapor do metano. A atividade dos catalisadores foi medida em pressão atmosférica, temperaturas de 500 e 650 °C, utilizando-se uma razão de alimentação H₂O/CH₄ e CO₂/CH₄ igual a 4. Os testes de reforma seca foram feitos com ou sem a adição de H₂ na alimentação (CO₂/H₂=10). A atividade dos catalisadores para a reforma seca, ilustrada na Figura 2.5, seguiu a seguinte ordem:

Ru, Rh > Ni > Ir, Pt, Pd

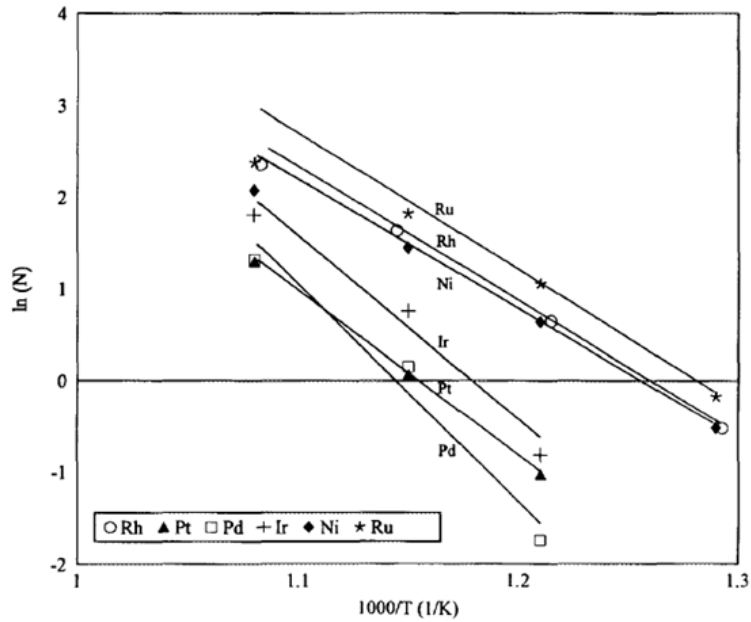


Figura 2.5. Taxas de reação de reforma seca do metano para diferentes tipos de catalisadores (adaptado de ROSTRUP-NIELSEN e HANSEN, 1993)

A substituição do vapor pelo dióxido de carbono resultou em uma diminuição da atividade dependendo do metal. O efeito foi menor para o Ni do que para os metais nobres, como mostrado na Figura 2.6, o que significa que a diferença de atividade entre a reforma a vapor e a reforma seca é menos significativa em catalisadores à base de Ni do que para catalisadores de metais nobres.

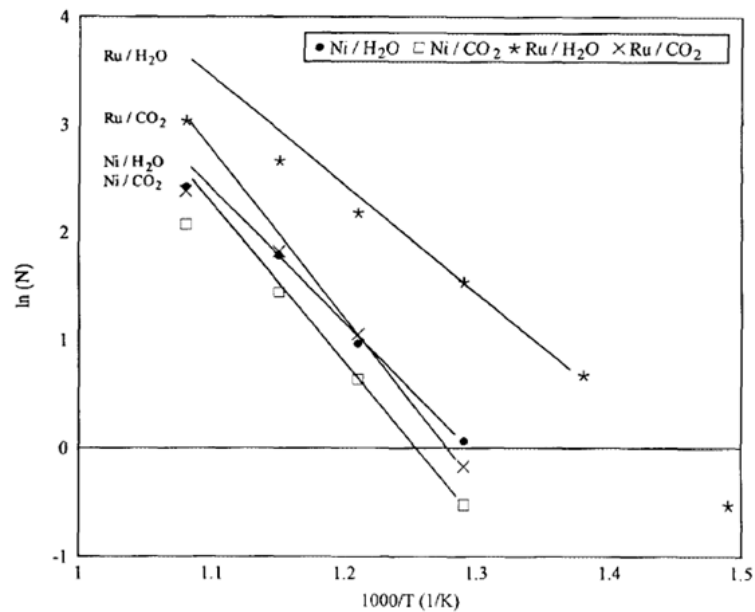


Figura 2.6. Comparação entre as taxas de reforma a vapor e de reforma seca, para catalisadores à base de níquel e rutênio (adaptado de ROSTRUP-NIELSEN e HANSEN, 1993)

Os autores observaram também, como pode ser visto na Figura 2.7, que filamentos de carbono foram formados nos catalisadores de Ni, enquanto nos catalisadores de Ru e Rh nenhum carbono foi formado. No catalisador de Pd, observou-se uma rápida formação de carbono em temperaturas acima de 600 °C. Já a formação de carbono nos catalisadores de Ir e Pt foi mais lenta até aproximadamente 750 °C.

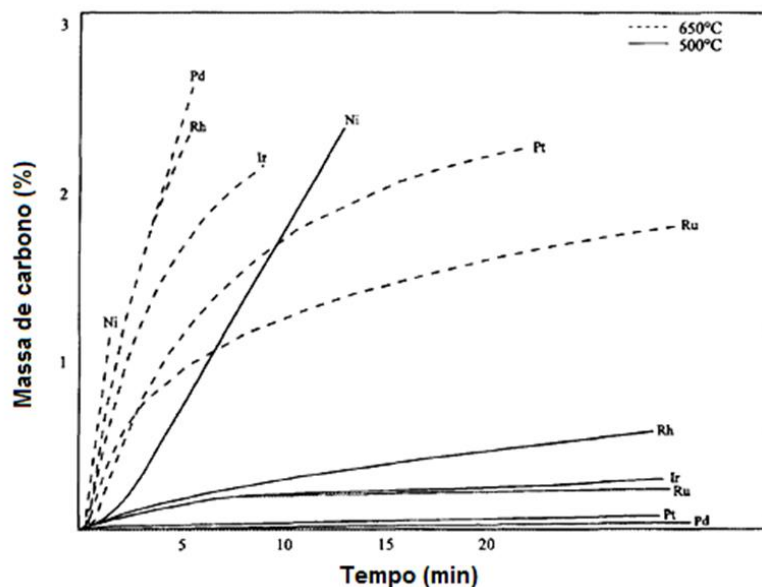


Figura 2.7. Quantidade de carbono formado, medida por termogravimetria (adaptado de ROSTRUP-NIELSEN e HANSEN, 1993)

Hou e colaboradores (HOU et al., 2006) incorporaram diferentes metais ativos (Rh, Ru, Pt, Pd, Ir, Ni e Co) em alumina. A comparação entre os catalisadores de metais nobres (Rh, Ru, Pd, Ir e Pt) e não-nobres (Ni e Co) mostrou uma maior atividade catalítica do Ni e Co comparados com os catalisadores de metais nobres suportados. Entretanto, a maior deposição de coque (mg carbono/g cat h) para os catalisadores de Ni (24) e Co (49.3) mostrou que estes possuem menor resistência à formação de coque comparados aos catalisadores de metais nobres. A desativação devido à deposição de carbono é o maior obstáculo à aplicação do catalisador de Ni suportado (ROSTRUP-NIELSEN; BAK HANSEN, 1993). Todavia, tal fato pode ser resolvido por adição de um dopante básico, pela utilização de suportes com características básicas, ou por desenvolvimento de catalisadores de Ni altamente dispersos (CRISAFULLI et al., 2002). Além disso, a adição de pequenas quantidades de metais nobres (Rh, Ru, Pd, Pt) ao catalisador de Ni produz catalisadores com custo acessível e com boas propriedades catalíticas e menor sensibilidade à deposição de carbono (OCSACHOQUE; POMPEO; GONZALEZ, 2011).

Dessa forma, os autores também investigaram o efeito da adição de Rh sobre o catalisador de Ni suportado em alumina mesoporosa (Yas3-8) e o resultado está apresentado na Figura 2.8. O catalisador de Ni sem a presença de Rh apresentou maior taxa de formação de coque (17.2 mg carbono/mg cat h) e menor conversão para o metano (62%) e CO₂ (68%). Entretanto, com a adição de pequenas quantidades de Rh, o catalisador Rh-Ni apresentou maior atividade catalítica e nenhuma deposição de carbono foi verificada. A maior estabilidade e atividade foram atribuídas pelos autores ao efeito sinérgico entre Rh e Ni, que levou à formação de clusters de Rh Ni.

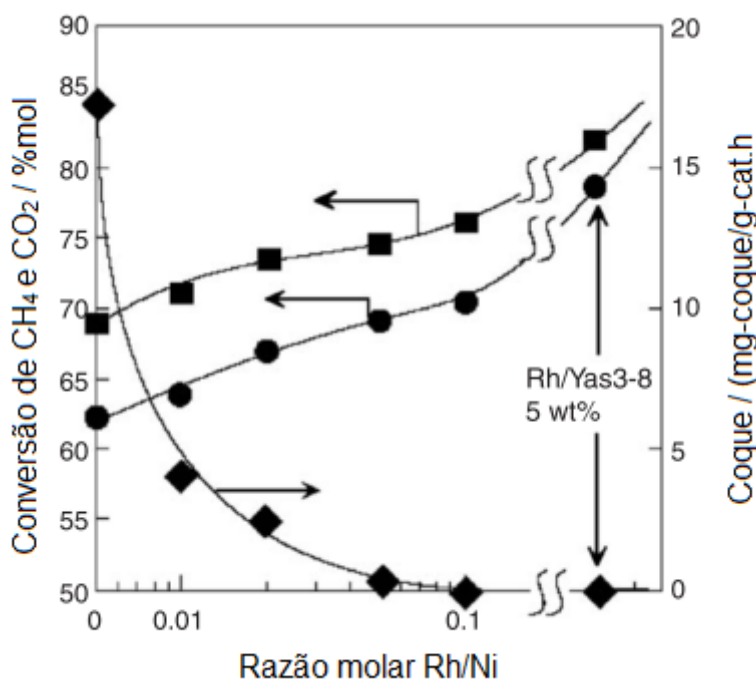


Figura 2.8. Efeito sobre a atividade de catalisadores de Ni na reforma seca por adição de pequenos teores de Rh. (■) conversão de CO₂, (●) conversão de CH₄ e (◆) taxa de formação de coque (mg coque/g cat.h). Condições reacionais: 800 °C, 1 atm, 50 mg de catalisador, CH₄: 50 mL/min, CO₂: 50 mL/min, WHSV: 120.000 mL/g cat.h e 4h de reação (adaptado de HOU et al., 2006).

A maior atividade catalítica de catalisadores bimetálicos foi provada em outro estudo (FAN; ABDULLAH; BHATIA, 2010), o qual reportou uma maior conversão de metano para o catalisador Ni-Co/MgO-ZrO₂ (NCMZ) comparado ao Ni (NMZ) e ao Co (CMZ) monometálicos, como pode ser visto na Figura 2.9. Este resultado foi atribuído a melhor dispersão metálica, menor tamanho de partícula e efeito sinérgico entre Ni e Co. Semelhantemente, a adição de Rh (JÓŹWIAK; NOWOSIELSKA; RYNKOWSKI, 2005) e Pt (PAWELEC et al., 2007) ao Ni suportado em SiO₂ (JÓŹWIAK; NOWOSIELSKA; RYNKOWSKI, 2005) e ZSM-5 (PAWELEC et al., 2007) resultou numa maior conversão

de metano, 84% e 28%, respectivamente, comparado com os catalisadores monometálicos Ni/SiO₂ (72%) e Ni/ZSM-5 (25,8%).

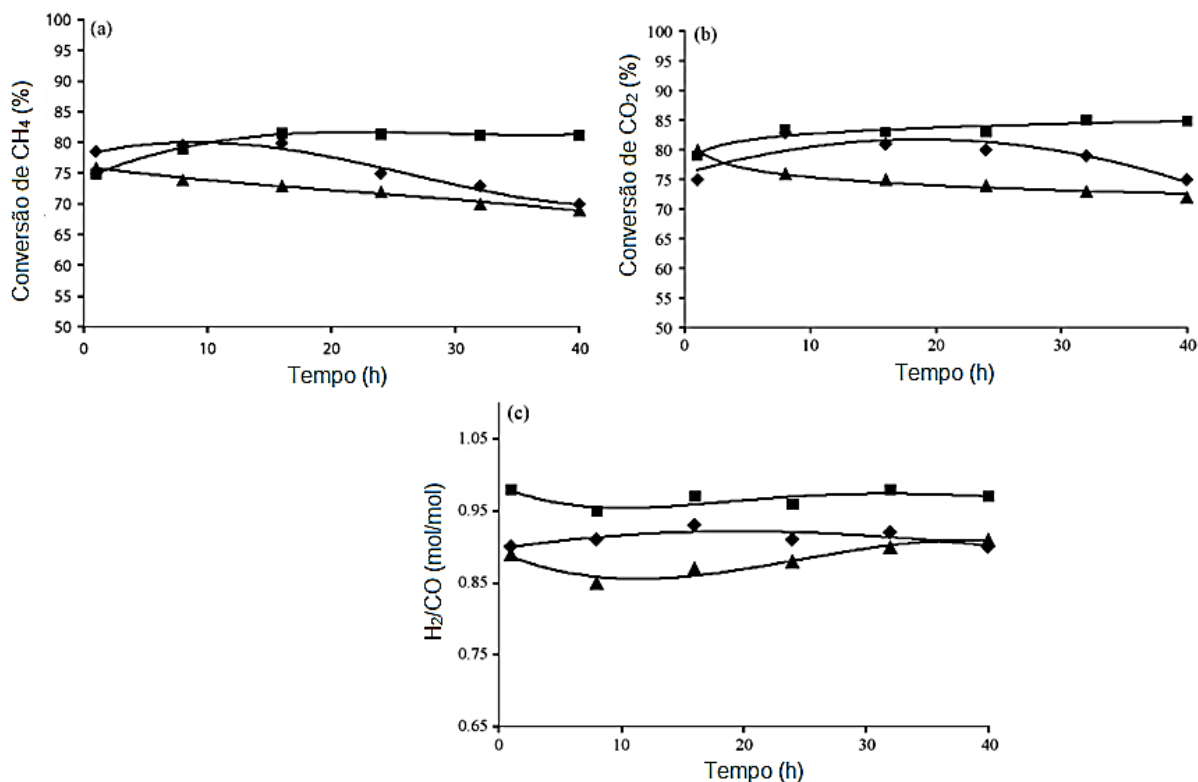


Figura 2.9. Atividade de (■)NCMZ, (◆) CMZ, (▲) NMZ em função do tempo de reação na reação de reforma seca do metano (condições reacionais: T=750°C, P=1 atm, GHSV = 125,000 mL/g.h, CH₄/CO₂ =1): (a) Conversão de CH₄, (b) Conversão de CO₂, e (c) H₂/CO no produto (adaptado de FAN et al., 2010).

2.2.2.2 Influência do suporte

Existem duas maneiras de minimizar a formação do coque: a primeira é trabalhar com altas temperaturas, baixas velocidades espaciais ou diluindo a mistura reacional. A segunda maneira seria através da modificação da composição do catalisador pela utilização de metais nobres, metais de transição, suportes (básicos e óxidos metálicos) e promotores para formar um catalisador que resista a sinterização e a deposição de carbono (PIETRASZEK et al., 2011).

Os suportes desempenham um papel importante no aprimoramento da atividade catalítica e na supressão da deposição de carbono para a reforma seca do metano. Quando empregados na reforma seca do metano, os suportes básicos ajudam na gaseificação das espécies de carbono formados, resultando na supressão da deposição

de carbono. Além disso, a sua presença também evita a sinterização das fases ativas (LUCRÉDIO, et al, 2011; ÖZDEMIR, et al., 2010).

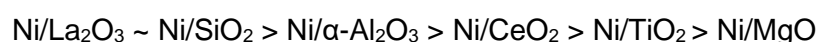
Suportes de óxidos metálicos foram utilizados extensivamente devido às suas boas propriedades redox e devido à mobilidade do oxigênio.

O TiO_2 provou ser um excelente suporte devido à sua habilidade em suprimir a deposição de carbono (BRADFORD; VANNICE, 1999; TAKENAKA et al., 2003) e por destruir grandes ensembles de espécies metálicas.

Os óxidos com baixa acidez de Lewis e/ou sítios básicos, como o MgO , ZrO_2 , La_2O_3 e CeO_2 apresentaram uma melhora na performance catalítica e na dispersão do níquel, levando ao aumento da resistência a sinterização e formação de coque. O acúmulo de depósitos de carbono depende da taxa de oxidação das espécies desidrogenadas $^*\text{CH}_x$ (formadas pela decomposição de CH_4) e, portanto, da disponibilidade de oxigênio na superfície. Consequentemente, o óxido metálico usado no catalisador não desempenha apenas o papel de suporte, mas também deve ser ativo para a adsorção e conversão do CO_2 , fornecendo as espécies de oxigênio que serão responsáveis por oxidar o carbono formado (KAMBOLIS et al., 2010). Diversos autores (CHEN et al., 2013; DJINOVIĆ et al., 2011; ODEDAIRO; CHEN; ZHU, 2013) reportaram que o CeO_2 melhora a dispersão metálica e a resistência à sinterização. As melhorias na atividade catalítica foram atribuídas à forte interação metal-suporte, alta capacidade de armazenamento de oxigênio e ao potencial redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. A modificação da CeO_2 pela adição de ZrO_2 , por exemplo, resultou em boa estabilidade térmica e uma mobilidade de oxigênio superior quando comparado com a CeO_2 sozinha (HORVÁTH et al., 2011; REZAEI et al., 2008).

Wang e colaboradores (WANG; LU, 1998) fizeram um amplo estudo sobre a atividade de catalisadores de Ni suportados com diferentes materiais ($\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, Ni/SiO_2 , Ni/TiO_2 , $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO e Ni/CeO_2) na reforma seca do metano para avaliar o processo de formação de coque que ocorre sobre esses catalisadores. As reações foram feitas a pressão atmosférica com razão de entrada $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$.

As conversões de CH_4 e CO_2 sobre os vários catalisadores de Ni suportados testados, na faixa de temperatura de 500-800 °C, estão ilustradas na Figura 2.10. A ordem de atividade dos catalisadores foi:



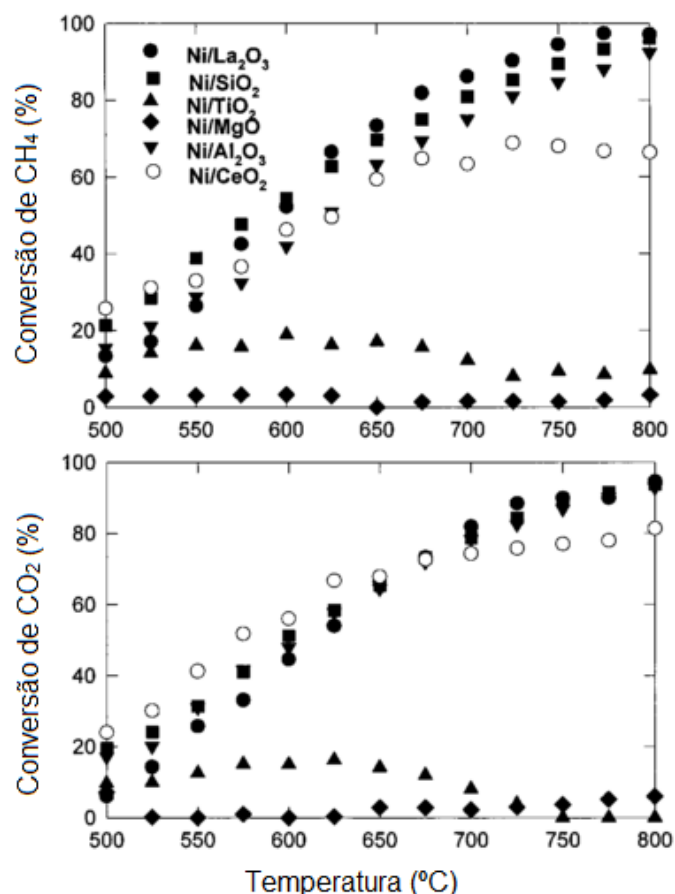


Figura 2.10. Conversões de CH₄ e CO₂ em diferentes temperaturas empregando catalisadores de Ni suportados em La₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO, Al₂O₃, CeO₂. Condições reacionais: CO₂/CH₄ = 1, P = 1 atm (adaptado de WANG et al., 1998).

Uma forte interação metal-suporte resultou numa diminuição significativa da formação de carbono nos catalisadores Ni/TiO₂ e Ni/CeO₂. Entretanto, isso causou um bloqueio dos sítios que resultou em menor atividade e estabilidade catalítica.

Para os catalisadores Ni/La₂O₃, Ni/SiO₂ e Ni/α-Al₂O₃ a alta atividade pode ser atribuída a alta dispersão metálica e/ou a menor interação metal-suporte (que neste caso evitou o bloqueio dos sítios ativos), embora tenham alta capacidade de formação de coque. No estudo do efeito da temperatura de reação, foi mostrado que o catalisador Ni/SiO₂ apresentava maiores conversões de CH₄ e CO₂ que os catalisadores Ni/La₂O₃ e Ni/α-Al₂O₃ quando em baixas temperaturas. Tal fato pode ser atribuído a variação da dispersão metálica nos seus respectivos catalisadores frescos. À medida que a temperatura aumenta, o catalisador Ni/La₂O₃ é o que apresenta maior atividade, o que é contraditório ao maior acúmulo de carbono encontrado no mesmo trabalho (Figura 2.11). A maior atividade deste catalisador pode ser atribuída à descoberta de novos sítios ativos, incluindo espécies de carbono.

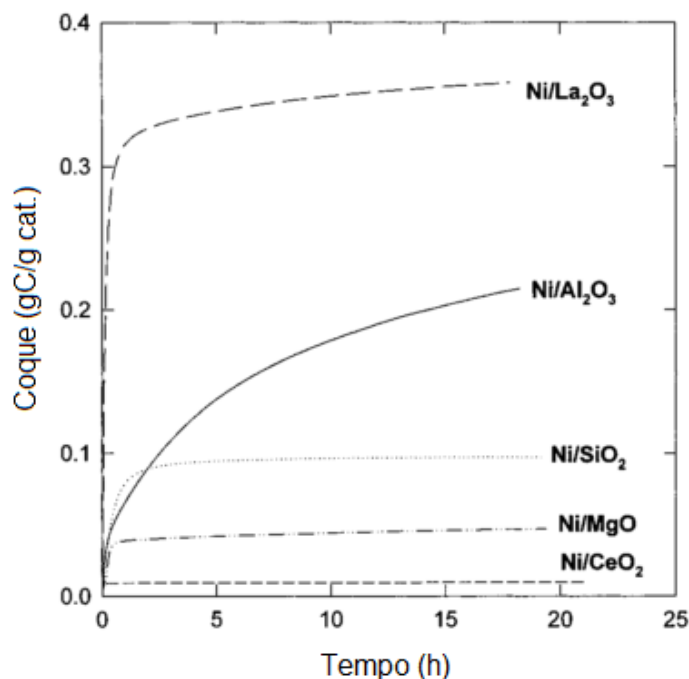


Figura 2.11. Perfil de TGA de coque nos catalisadores de Ni a 700 °C. Condições de reação: CO₂/CH₄ = 1; P = 1 atm (adaptado de WANG et al., 1998).

Zhang e Verykios (ZHANG; VERYKIOS, 1996) já haviam verificado que o catalisador de Ni/La₂O₃ apresentava alta estabilidade devido à uma nova etapa reacional que ocorre na interface do Ni/La₂O₃. Os autores propuseram um mecanismo no qual, sob condições reacionais de reforma seca, o metano se decompunha preferencialmente nos cristalitos de Ni para formar H₂ e espécies de carbono superficiais (CH_x), enquanto o CO₂ adsorvia preferencialmente no suporte La₂O₃ ou nas espécies LaO_x que estavam em torno do cristalito de Ni na forma de La₂O₂CO₃. Em altas temperaturas, as espécies de oxigênio do La₂O₂CO₃ poderiam participar da reação com as espécies de carbono que estavam na superfície (CH_x) ou com os sítios vizinhos de Ni para formar CO. Devido à existência de sítios sinérgicos que consistiam em elementos de La e Ni, as espécies de carbono formadas nos sítios de Ni seriam removidas pelas espécies de oxigênio originadas pelo La₂O₂CO₃, resultando, portanto, em uma performance ativa e estável.

O uso de materiais mesoporosos como suporte também contribuiu para uma maior atividade catalítica, o que é devido a alta área específica e ao grande volume e tamanho de poro uniforme resultando em sítios ativos mais expostos e acessíveis (XU et al., 2012).

A primeira vez que o SiC foi utilizado como suporte na reação de reforma seca, foi no trabalho de Zou e colaboradores (ZOU et al., 2016b). Os autores sintetizaram catalisadores de Ni suportados em um SiC funcionalizado e compararam sua atividade

com o catalisador de Ni suportado em SiC comercial ($S_{\text{BET}}=8,7 \text{ m}^2/\text{g}$). Os suportes SiC foram funcionalizados com carbono, a partir da exposição do SiC comercial a um vapor de CCl_4 saturado com Ar (60 mL/min), gerando o suporte C-SiC. O segundo, N-C-SiC, foi obtido expondo SiC a uma mistura de CCl_4 (saturado com Ar, 60 mL/min) com NH_3 com razão molar $\text{CCl}_4/\text{NH}_3=1/0,375$ a 800 °C por 1h. As áreas específicas obtidas para os suportes C-SiC e N-S-SiC foram de 198,6 e 60,5 m^2/g , respectivamente. Os catalisadores sintetizados foram testados na reforma seca a 700 °C, pressão atmosférica, alimentação de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ com razões 1:1:2 e velocidade espacial de 96.000 mL/(h.g_{cat}).

A atividade dos catalisadores seguiu a seguinte sequência: Ni/N-C-SiC > Ni/C-SiC > Ni/SiC, o que significa que a funcionalização da superfície do suporte SiC influenciou positivamente. Entretanto, a estabilidade dos catalisadores funcionalizados foi relativamente pior que a do catalisador Ni/SiC.

Os resultados de caracterização revelaram que, para os catalisadores Ni/C-SiC e Ni/N-C-SiC, a melhor atividade comparada ao catalisador com o suporte comercial foi atribuída à maior dispersão de Ni e à presença de sítios básicos, enquanto a desativação acelerada pode ter sido resultado da sinterização metálica e deposição de carbono.

Li e colaboradores (Li et al., 2018) estudaram catalisadores de Ni suportados em um SiC ordenado e mesoporoso. A área específica da maioria dos SiC é menor que 100 m^2/g , restringindo a aplicação do carbeto de silício como suporte para catalisadores. Somado a isto, é muito difícil fabricar estruturas de SiC com alta área específica devido à temperatura extremamente alta de síntese. Por isso, existem poucos exemplos utilizando SiC como suporte em catalisadores.

Os autores então propuseram a síntese materiais de carbeto de silício mesoporosos altamente ordenados usando policarbossilano (PCS) como precursor e óxido de silício mesoporoso ordenado (como KIT-6, SBA-15, MCM-41) como molde rígido. Assim, o componente ativo de Ni foi carregado nos poros do material de SiC mesoporoso pelo método de impregnação para ser utilizado na reação de reforma seca. O ponto mais importante investigado pelos autores foram os efeitos de confinamento do suporte SiC com canais mesoporosos ordenados.

Os catalisadores obtidos, com área específica de 217 m^2/g , foram testados na reforma seca a 750 °C por 25 h, utilizando razão CH_4/CO_2 de alimentação de 1:1 e velocidade espacial de 48 L.g⁻¹.h⁻¹. O catalisador apresentou boa atividade e as conversões de CH_4 (67%) e CO_2 foram estáveis, o que foi atribuído pelos autores a boa capacidade de resistir a sinterização metálica e a formação de coque do catalisador, devido ao efeito de confinamento mesoporoso e à interação metal-suporte assim como

à estabilidade a alta temperatura do SiC mesoporoso. O efeito de confinamento foi capaz de manter as partículas de Ni em um tamanho suficientemente pequeno, impedindo a sinterização.

Tendo em vista o alto custo dos catalisadores de metais nobres, os problemas de desativação relacionados ao uso de catalisadores de níquel e a presença de compostos de enxofre na matéria-prima para a reação de reforma seca do metano, que envenenam os catalisadores, os carbetos de metais de transição surgiram como alternativa promissora. Os carbetos apresentam comportamento de metais nobres em determinadas reações, com vantagem de serem mais baratos e tolerantes ao enxofre.

2.2.3 Carbetos de metais de transição

Carbetos de metais de transição (CMT) são produzidos pela incorporação de átomos de carbono nos sítios intersticiais de seu respectivo metal, o que tipicamente inclui todos os elementos 3d e 4d/5d dos grupos 3-6 dos metais de transição iniciais (HWU; CHEN, 2005).

Curiosamente, embora na formação do carbeto estruturas cristalinas simples sejam mantidas, a estrutura do composto é raramente a mesma do metal de origem. Por exemplo, como pode ser visto na Figura 2.12, o molibdênio puro possui uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), mas seu carbeto estável possui uma estrutura hexagonal compacta (hcp) (OYAMA, 1992).

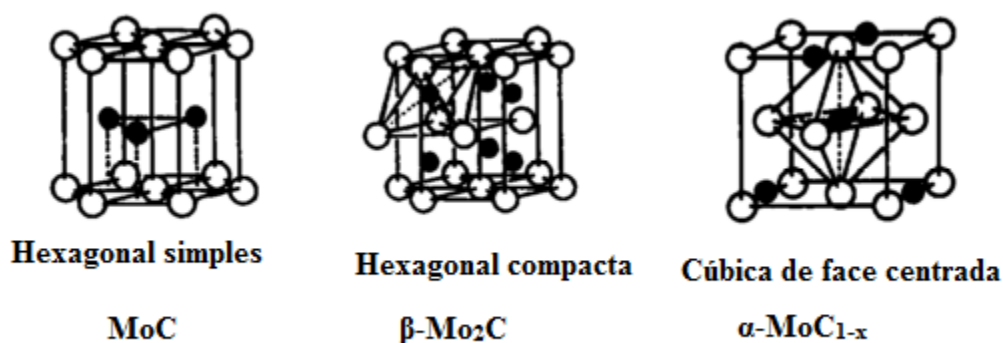


Figura 2.12. Estruturas cristalinas dos carbetos de molibdênio (OYAMA, 1992).

Outro fator que determina a estrutura de cristal são suas propriedades eletrônicas. A ligação destes compostos é devido à mistura dos orbitais s-p do não-metal e a banda s-p-d do metal. De acordo com a teoria de Engel-Brewer dos metais, a estrutura adotada por um metal ou uma liga de substituição depende da contagem de

elétrons s-p. A contagem é determinada a partir da configuração eletrônica obtida espectroscopicamente. Com o aumento dos valores dessa contagem a estrutura se transforma de bcc para hcp ou fcc. Quando $e/a = 1-1,5$, a estrutura obtida é bcc, mudando para hcp quando $e/a = 1,7-2,1$ e para fcc quando $e/a = 2,5-3$. Assim, a Tabela Periódica mostra o Mo como bcc, o Ru, dois elementos a direita como hcp, e o Pd, dois elementos mais a direita como fcc. Essa progressão na estrutura do cristal, bcc \rightarrow hcp \rightarrow fcc, é a mesma encontrada na série Mo, β -Mo₂C e γ -Mo₂N/MoO_xC_y, e está relacionada com o número de valência dos elétrons no C, N e O (OYAMA, 1992).

Uma consequência da presença do não metal nos espaços intersticiais do metal é a expansão da rede, resultando no aumento da distância da ligação metal-metal como pode ser visto na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Distâncias metal-metal (pm) em alguns metais e seus carbetos (OYAMA, 1992).

ELEMENTO	Ti	V	Nb	Mo	W	Re
METAL	295	262	285	272	274	276
CARBETO	432	416	446	300	290	302

Além disso, essa expansão da rede cristalina leva a contração do orbital d e assim, a mesma quantidade de elétrons passa a ocupar um menor espaço, o que faz com que os carbetos apresentem altas densidades eletrônicas no nível de Fermi (EF), densidades essas semelhantes às observadas em metais nobres (CHOI, et al., 2000). A Figura 2.12 representa a contração do orbital d.

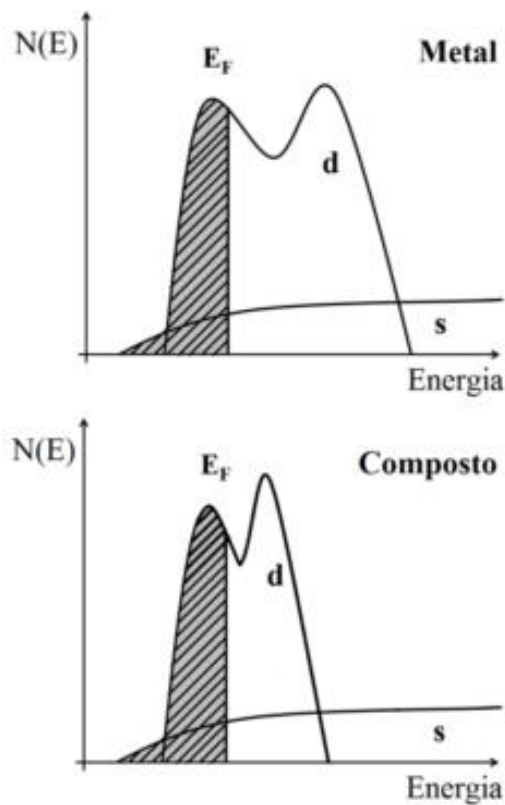


Figura 2.13. Contração do orbital d (Adaptado de CHOI, et al., 2000).

No geral, carbetos de metais de transição possuem propriedades físico-químicas únicas. Por exemplo, compostos de CMTs combinam propriedades físicas de três classes diferentes de materiais: sólidos covalentes, cristais iônicos e metais de transição. Como resultado, compostos de CMTs frequentemente demonstram a dureza extrema dos sólidos covalentes, a alta temperatura de fusão dos cristais iônicos, e a excelente condutividade térmica e elétrica dos metais de transição (HWU; CHEN, 2005). As propriedades de alguns carbetos comparadas a do seu metal de origem podem ser vistas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Propriedades de alguns carbeto em comparação a seus metais de origem e ao diamante (OYAMA, 1996).

	Temperatura de fusão (°C)	Microdureza (kg.mm ⁻²)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Resistividade elétrica (μΩ.m)	Capacidade térmica (j.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Ti	1660	55	120	39	25
TiC	2630	3200	370	68	33,8
V	1917	55	130	20,1	24,9
VC	2830	2600	430	60	32,3
Cr	1857	230	250	20,8	23,4
Cr₃C₂	1895	1300	390	75	32,8
Mo	2610	250	320	5,47	24,1
Mo₂C	2520	1500	230	71	30,1
W	3407	360	340	5,39	24,3
WC	2756	2400	670	22	40
C_(diam)	3800 ^a	7600	900	10 ¹⁸	-

a: temperatura de decomposição.

Além disso, CMTs dos grupos 4-6 dos metais de transição possuem propriedades catalíticas únicas. Da literatura, sabe-se que essas propriedades catalíticas dos CMTs são bastante semelhantes às propriedades dos metais nobres. Particularmente, em reações que envolvem a transformação dos hidrocarbonetos, como desidrogenação e hidrogenação, a performance catalítica dos CMTs é semelhante ou até mesmo superior a dos metais nobres (HWU; CHEN, 2005). Portanto, estes materiais, particularmente carbeto de molibdênio e tungstênio, têm sido propostos como potenciais substitutos de metais nobres (YORK et al., 1997).

O primeiro trabalho que confirmou o comportamento semelhante entre os carbeto metálicos e os metais nobres em algumas reações foi o estudo feito por Levy e Boudart (LEVY; BOUDART, 1973) que verificou que o carbeto de tungstênio catalisava a formação de água a partir de hidrogênio e oxigênio à temperatura ambiente, reduzia o trióxido de tungstênio com hidrogênio na presença de água, e isomerizava o 2,2-dimetilpropano a 2-metilbutano. Esse comportamento catalítico, que é típico da platina, não havia sido exibido até então pelo tungstênio. Os autores concluíram então que as

propriedades eletrônicas do tungstênio eram modificadas pelo carbono de tal forma que se assemelhava às propriedades da platina.

A partir do trabalho de Levy e Boudart, aumentou-se então o interesse na utilização de carbetos na catálise. Porém, esse aumento só foi significativo alguns anos depois, pois as metodologias até então empregadas para síntese de carbetos geravam materiais de baixa área específica.

A partir deste problema, tornou-se um desafio desenvolver métodos de síntese que levassem à formação de carbetos com alta área específica.

2.2.3.1 Síntese de carbetos

As técnicas convencionais de preparação de carbetos metálicos surgiram na indústria metalúrgica do século XIX e envolviam a reação de metais, hidretos metálicos ou óxidos metálicos com quantidades apropriadas de carbono numa atmosfera redutora utilizando temperaturas geralmente altas, como por exemplo, 1500 K para o Mo_2C . Este processo gerava materiais com baixas áreas específicas e baixa pureza o que os tornava impróprios para utilização como catalisadores. A reação desses metais ou de seus óxidos com gases de combustão como hidrocarbonetos leves e CO, também foram utilizados para preparar carbetos metalúrgicos. Porém, esses materiais também apresentavam baixas áreas específicas além de superfícies contaminadas por carbono (LEE; OYAMA; BOUDART, 1987).

Outro método sintético para obtenção de carbetos, a deposição de vapor químico, envolve a nucleação de aglomerados da fase gasosa por reação entre iodetos metálicos ou precursores metálicos carbonílicos em diversas atmosferas incluindo hidrocarbonetos ou gás inerte. A partir desse método, foi possível obter materiais com áreas específicas de $20\text{-}60\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (LEE; OYAMA; BOUDART, 1987).

O método mais empregado para síntese de carbetos de metais de transição é o da Temperatura Programada de Combustão (TPC), proposto pelo grupo de Michael Boudart. O método consiste basicamente em aquecer o óxido até uma determinada temperatura sob uma corrente carburante (mistura de H_2 com um hidrocarboneto), numa taxa de aquecimento pré-determinada (β), para obtenção do carbeto. Um esquema geral pode ser visto na Figura 2.14.

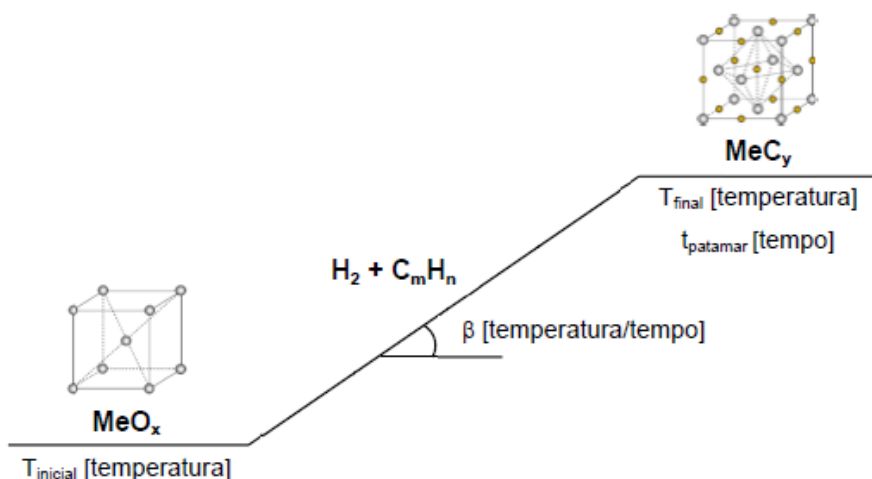


Figura 2.14. Esquema geral de uma síntese por TPC (FEITOSA, 2011)

Os parâmetros T_{inicial} , T_{final} , taxa de aquecimento (β) e as especificações da mistura carburante (hidrocarboneto usado e razão hidrogênio/hidrocarboneto) foram avaliados em diversos trabalhos posteriores a fim de verificar a influência nas propriedades dos carbetos de metais de transição sintetizados.

Lee et al. sintetizaram o Mo_2C a partir do MoO_3 utilizando a técnica de TPC para identificar as transformações pelas quais o MoO_3 passa durante a carburação. O experimento consistiu em passar uma corrente de 20% CH_4/H_2 a uma taxa de 68 $\mu\text{mol/s}$ sobre 0.5 g (5200 μmol) de MoO_3 até a temperatura de 727 °C. Como comparação, foi feita uma redução utilizando H_2 puro em condições idênticas de fluxo, quantidade de reagente na entrada e taxa de aquecimento. Foram obtidos perfis semelhantes de formação de H_2O , mostrando que tanto a redução quanto a carburação ocorrem em duas etapas, como pode ser visto na Figura 2.15 (LEE; OYAMA; BOUDART, 1987).

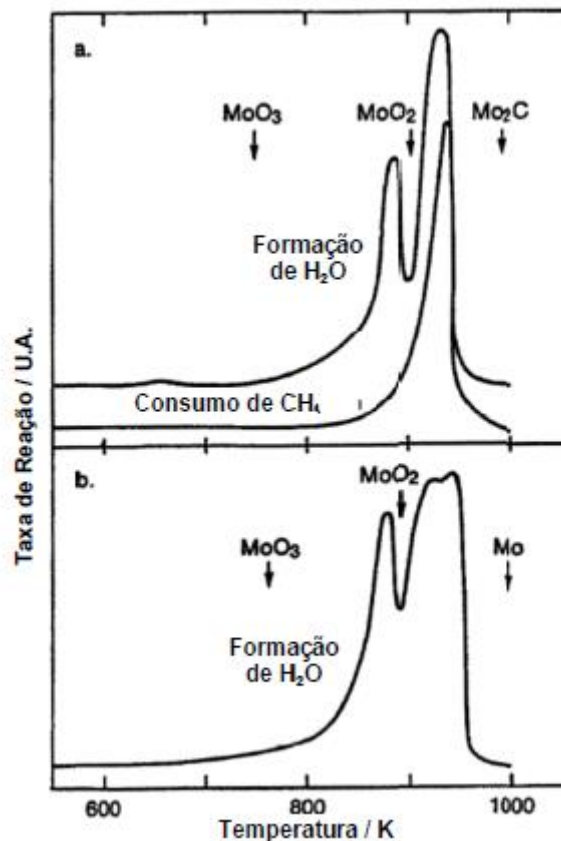


Figura 2.15. Perfil de Temperatura Programada de Reação (TPR) do processo de redução/carburização do MoO_3 . Carburização sob corrente de 20% (v/v) CH_4/H_2 (a) e redução sob corrente de H_2 puro (b). Mesmas condições em ambos os casos: 0,5g de MoO_3 ; corrente de $68 \mu\text{mol s}^{-1}$ de gás; taxa de aquecimento de 60 K h^{-1} (LEE et al., 1987).

As taxas de formação de água e de consumo de metano foram obtidas monitorando a composição do gás de saída do reator com um cromatógrafo gasoso. Tanto para a síntese do carbeto quanto para a redução, a formação de água apresentou dois picos, sendo que o primeiro ocorreu na mesma temperatura. Quando o TPC ou TPR foi interrompido após o primeiro pico de formação de água, o material em ambos os casos foi analisado por DRX e identificado como sendo MoO_2 , indicando que esse pico de formação de H_2O está associado à reação $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$. Quando o TPC foi interrompido antes do primeiro pico, diversos subóxidos de MoO_3 foram detectados. Já a análise do material presente no reator após o segundo pico de formação de H_2O , revelou a presença de Mo_2C ou Mo indicando que no caso da síntese de Mo_2C , o carbono é incorporado ao MoO_2 simultaneamente à redução do mesmo. A análise de DRX mostrou que a carburização por TPC com uma mistura 20% CH_4/H_2 produz Mo_2C hexagonal com área específica de $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto a passagem apenas de uma corrente de H_2 produz Mo metálico com área de $3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

2.2.3.2 Aplicação dos carbetos de metais de transição em reações de reforma seca do metano

Carbetos de metais de transição mássicos

O primeiro estudo nessa área, conduzido por YORK e colaboradores, descobriu que os carbetos de metais de transição são ativos em reações de reforma, apresentam atividade comparável à dos metais nobres e são menos suscetíveis à formação de coque do que o níquel. Entretanto, esses catalisadores desativavam por oxidação do Mo_2C a MoO_2 e MoO_3 (YORK et al., 1997).

Carbetos bimetálicos de Co-W e Ni-W foram desenvolvidos e aplicados na reação de reforma seca do metano pela primeira vez por Shao e colaboradores (SHAO et al., 2005). O catalisador Co-W-C foi ativo e estável durante 80 h de reação em condições reacionais de $P = 3.4 \text{ atm}$ e $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, apesar dos resultados positivos e da alta estabilidade térmica desses materiais, os catalisadores desativaram rapidamente devido à oxidação pelo CO_2 a pressão atmosférica.

Diante das vantagens apresentadas pelos catalisadores de carbetos bimetálicos, ZHANG e colaboradores prepararam o catalisador NiMoC_x por síntese in-situ através da carburação do NiMoO_x com metano e dióxido de carbono como gases da alimentação para a reforma seca do metano em pressão atmosférica (ZHANG et al., 2011).

As performances do catalisador monometálico Mo_2C e do bimetálico Ni- Mo_2C , sintetizados por carburação in-situ, foram investigadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Para todas as amostras, a conversão de CH_4 foi menor que a conversão de CO_2 , devido à ocorrência da reação secundária de deslocamento gás-água reversa. Entre os três catalisadores, o Mo_2C foi o que apresentou a pior atividade e estabilidade, com conversões de CH_4 e CO_2 em torno de 7% e 10% respectivamente, após 3 h de reação. Além disso, a seletividade para H_2 e a razão H_2/CO detectadas foram baixas. Quando utilizado o catalisador Ni- Mo_2C , as conversões de CH_4 e CO_2 foram em torno de 82% e 93%, respectivamente, dentro de um período de 35 h.

O estudo da carburação do NiMoO_x em CH_4/CO_2 , ilustrado na Figura 2.16, mostrou que o processo de redução se dá em três estágios na faixa de temperatura estudada. Na faixa de $550\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$, foi observado formação de H_2O . Acima de $650 \text{ }^\circ\text{C}$, houve um consumo considerável de CH_4 e CO_2 , correspondendo à formação de CO , H_2O e H_2 , os quais aumentaram com a elevação da temperatura e alcançam um máximo em $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

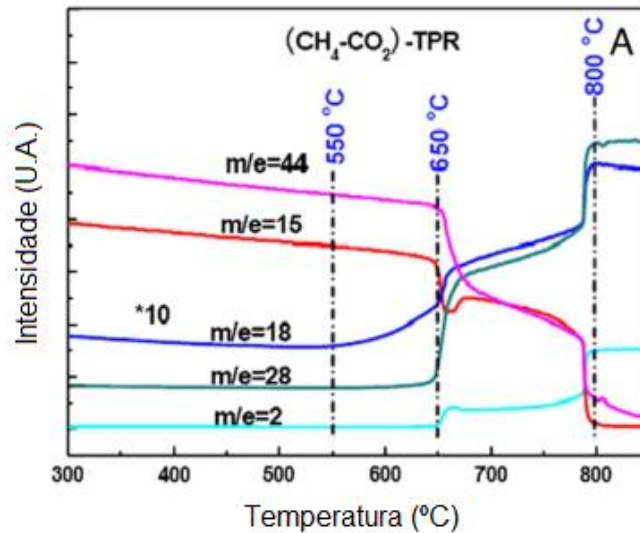


Figura 2.16. Perfil de TPR-(CH₄-CO₂) do NiMoO_x. m/e=44:CO₂; m/e=15:CH₄; m/e=18:H₂O; m/e=28:CO; m/e=2:H₂ (adaptado de ZHANG et al., 2011)

Os difratogramas obtidos durante o TPR-(CH₄-CO₂) (Figura 2.17), mostraram que após a redução a 650°C, a amostra apresentava picos de difração de MoO₂ e nenhum pico referente ao NiO, o que indica que o NiMoO_x primeiro é convertido a MoO₂ e níquel metálico durante o tratamento com CH₄-CO₂. O padrão de DRX coletado após a redução carbotérmica a 800 °C mostrou picos de difração típicos de níquel metálico e carbeto de molibdênio. Apenas um pico de MoO₂ foi observado, indicando que o NiMoO_x pode ser carburado a NiMo₂C sob atmosfera de CH₄-CO₂ a 800 °C.

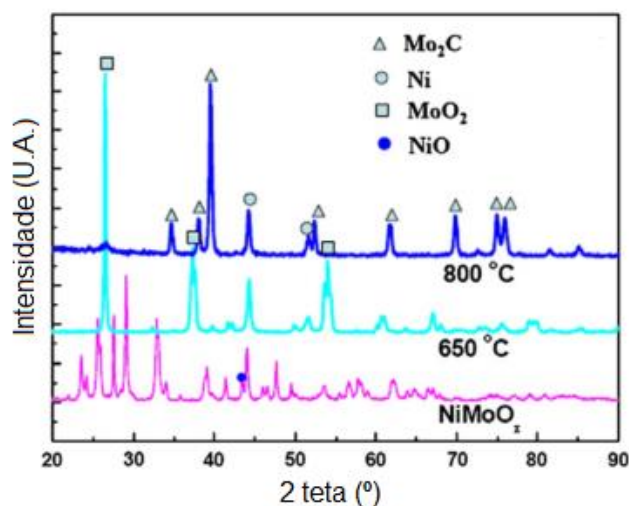
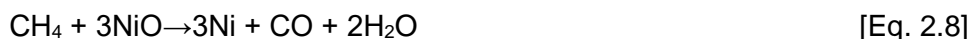


Figura 2.17. Difratogramas do NiMoO_x durante o tratamento com CH₄-CO₂ em diferentes temperaturas (adaptado de ZHANG et al., 2011).

De acordo com os resultados de DRX e TPR, os autores propuseram as seguintes etapas para a carburação in-situ do NiMoO_x em CH₄/CO₂. Primeiramente,

espécies de NiO são reduzidas a níquel metálico na faixa de temperatura de 550 °C a 650 °C.



Devido à formação de níquel metálico, a dissociação do metano melhora significativamente, gerando espécies de carbono e hidrogênio.



Essas espécies de carbono e hidrogênio formadas, reduzem o MoO₃ a MoO₂.



Em seguida, o oxigênio do MoO₂ é substituído por espécies de carbono, produzindo Mo₂C.



Os autores então propõem que durante a reação de reforma seca do metano, com uma alimentação de CH₄ e CO₂, a taxa de carburação do MoO_x é maior do que a taxa de oxidação do Mo₂C sobre o catalisador Ni-Mo₂C. Com a remoção a tempo das espécies de oxigênio produzidas na dissociação do CO₂, o catalisador de Ni-Mo₂C pode ser gerado por carburação in-situ e se manter cataliticamente ativo sob corrente de CH₄-CO₂. Assim, os autores propõem o chamado ciclo de oxidação-recarburação, que pode ser estabelecido sobre o catalisador de Ni-Mo₂C devido ao acoplamento de reações entre o níquel metálico e o carbeto de molibdênio (Figura 2.18). Sem o níquel, as espécies de MoO₂ são carburadas pelo CH₄, porém, a taxa de carburação passa a ser menor que a taxa de oxidação e o então ciclo de oxidação-recarburação não pode ser estabelecido, reoxidando o Mo₂C a MoO₂.

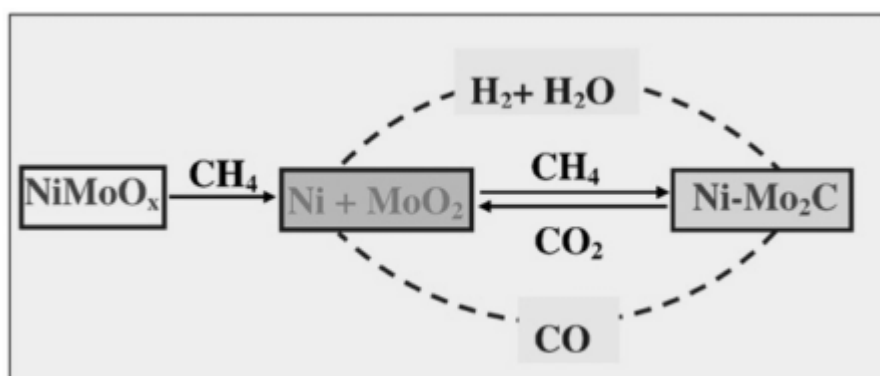


Figura 2.18 Ciclo catalítico de oxidação-recarburação sobre o catalisador Ni-Mo₂C preparado por uma alimentação de CH₄-CO₂.

CHENG e HUANG publicaram um importante trabalho em 2010, em que estudavam a reação de reforma seca do metano em catalisadores de carbetos de Co-

Mo e Ni-Mo. Para isso, prepararam diversos carbetos bimetálicos Ni-Mo com diferentes razões molares Me/Mo (Me=Co, Ni) como 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5. As reações foram feitas a 850 °C, com uma mistura estequiométrica na alimentação de CH₄/CO₂=1 (CHENG; HUANG, 2010).

Os resultados das atividades para os catalisadores Co-Mo testados são apresentados na Figura 2.19. No início da reação, todos os catalisadores de carbetos bimetálicos de Co-Mo mostraram alta atividade para a reação de reforma seca comparados com os catalisadores Mo₂C. A conversão de metano para o catalisador Co_{0,1}Mo₁C_x foi de 82,2% nos primeiros 100 min de reação, e depois diminuiu levemente para 80,8%. Os catalisadores bimetálicos Co_{0,2}Mo₁C_x e Co_{0,3}Mo₁C_x apresentaram atividades melhores que o catalisador Co_{0,1}Mo₁C_x. O catalisador bimetálico Co_{0,4}Mo₁C_x foi o que apresentou a maior atividade e estabilidade dentre os catalisadores de carbeto bimetálico Co-Mo. A conversão de metano foi de 89,8% para um tempo de reação de 120 min e nenhuma desativação foi observada. Entretanto, quando a razão molar Co/Mo foi de 0,5 a estabilidade diminuiu significativamente, com uma conversão de 70,8% após 120 min de reação. Esses resultados mostraram que a atividade e estabilidade do catalisador de carbeto de Mo na reação de reforma seca do metano aumentou significativamente quando a razão molar Co/Mo variou entre 0,1 e 0,4. Combinados com os resultados de caracterização de DRX, XPS e adsorção de N₂, os autores concluíram que os carbetos bimetálicos de Co-Mo (Co/Mo abaixo de 0,4) apresentavam alta atividade e estabilidade. Entretanto, o tempo de reação de 120 min avaliado pelos autores é muito curto para discutir a estabilidade de um catalisador.

O estudo associou essa atividade e estabilidade ao efeito promotor e a formação da fase carbeto Co-Mo, que pode ser o componente ativo para a reação. Para o catalisador Co_{0,5}Mo₁C_x, o efeito promotor diminuiu. Isso ocorre porque a alta razão molar Co/Mo facilita a separação do Co da fase carbeto Co-Mo, o que é consistente com outros resultados da literatura, dando ao catalisador um tempo de vida muito curto. O trabalho, entretanto, não especifica o que é e nem como ocorre o efeito promotor.

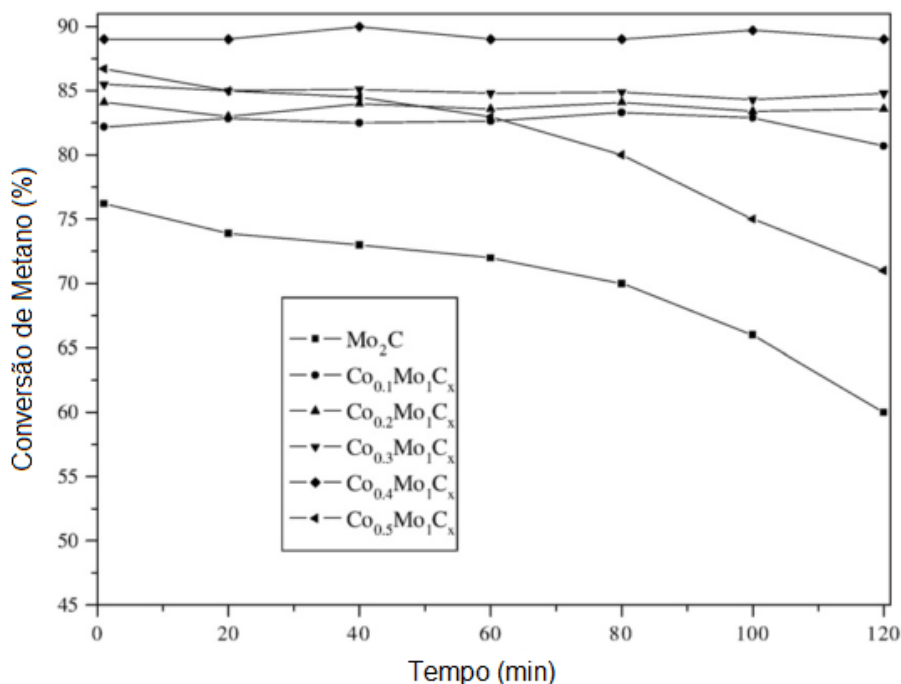


Figura 2.19. Reforma seca do metano catalisada por Mo₂C e carbeto bimetalílicos Co-Mo (T=850 °C, P=1 bar, GHSV=3800 h⁻¹, CH₄:CO₂=1) (adaptado de CHENG; HUANG, 2010)

Os resultados para as atividades dos catalisadores de carbeto bimetalílico Ni-Mo estão mostrados na Figura 2.20 e foram semelhantes aos catalisadores de carbeto bimetalílicos Co-Mo. A conversão de CH₄ sobre o catalisador Ni_{0,1}Mo₁C_x foi em torno de 87% para todos os tempos de reação. A atividade inicial para o catalisador Ni_{0,2}Mo₁C_x foi 89,2%, e essa conversão foi mantida por 120 min sem nenhuma desativação. Para o catalisador Ni_{0,3}Mo₁C_x a conversão foi de 86% por 80 min e depois diminuiu ligeiramente para 81%. Entretanto, quando as razões molares Ni/Mo foram de 0,4 e 0,5, a estabilidade do catalisador diminuiu significativamente, com conversões de 75% e 69% após 120 min de reação. Entretanto, no início da reação, todos os catalisadores Ni-Mo apresentaram alta atividade para a reforma seca do metano comparados ao catalisador Mo₂C. Esses resultados mostraram que a adição de pequena quantidade de Ni ao óxido de molibdênio aumenta a atividade e estabilidade do catalisador de carbeto de molibdênio. Combinados aos resultados de DRX, XPS e adsorção de N₂, a alta atividade e estabilidade dos catalisadores de carbeto de molibdênio dopados com níquel podem estar associadas, assim como para os catalisadores de carbeto bimetalílicos de Co-Mo, com o efeito promotor e a formação da fase carbeto Ni-Mo, que pode ser outro componente ativo para a reação de reforma seca. Para o catalisador Ni_{0,4}Mo₁C_x e Ni_{0,5}Mo₁C_x, as caracterizações realizadas mostraram que o efeito promotor do Ni diminuiu, o que é devido a separação de fase do átomo de Ni que passa a existir principalmente na forma de metal puro quando a razão Ni/Mo é maior que 0,3. Da

mesma forma que os catalisadores de carbetos bimetálicos de Co-Mo, o tempo de reação avaliado foi pequeno para discutir a estabilidade dos catalisadores Ni-Mo, e o efeito promotor não foi explicado.

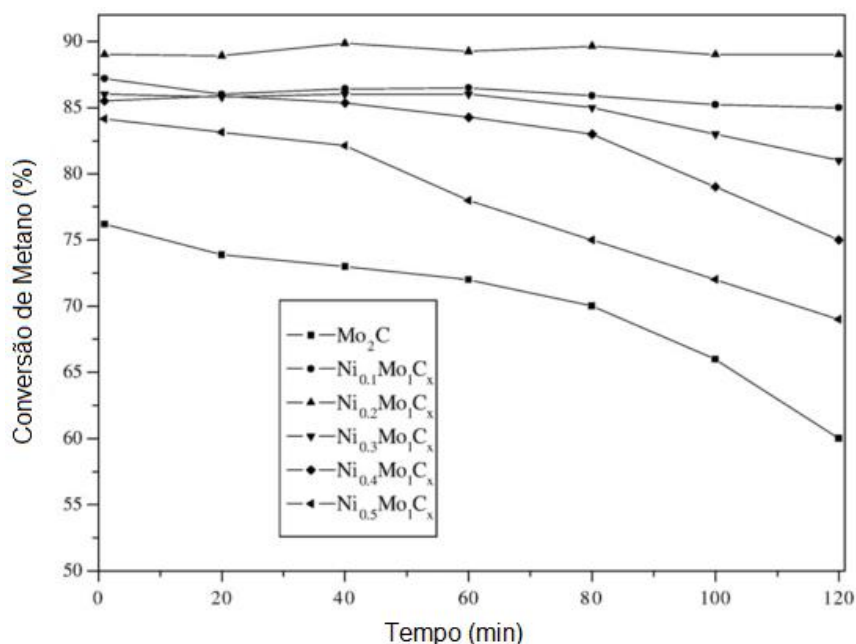


Figura 2.20. Reforma seca do metano catalisada por Mo₂C e carbetos bimetálicos Ni-Mo (T=850 °C, P=1 bar, GHSV=3800 h⁻¹, CH₄:CO₂=1) (adaptado de CHENG e HUANG, 2010).

HIROSE e colaboradores (HIROSE; OZAWA; NAGAI, 2011) sintetizaram os mesmos carbetos bimetálicos de molibdênio e níquel, também variando as razões molares Ni/Mo em Ni/Mo=25/75 (25NiMo), Ni/Mo=50/50 (50NiMo) e Ni/Mo=75/25 (75NiMo) a fim de investigar a influência do teor de Ni nas atividades na reforma do metano com CO₂ a baixa razão CO₂/CH₄. Os autores utilizaram um microrreator sob pressão atmosférica e temperatura de reação de 973 K.

A análise de Temperatura Programada de Carburação, ilustrada na Figura 2.21, mostrou que para o catalisador 25NiMo, foram observados picos de formação de água nas temperaturas de 677, 719 e 886 K e um pico de formação de CO (ou C₂H₆ ou C₂H₄) em 906 K. Para os catalisadores 50NiMo e 75NiMo, o pico de água em 677 K ficou mais largo. O aumento na razão Ni/Mo diminuiu a temperatura de formação de água de 886 para 870 K e a temperatura de formação de CO de 906 para 875 K.

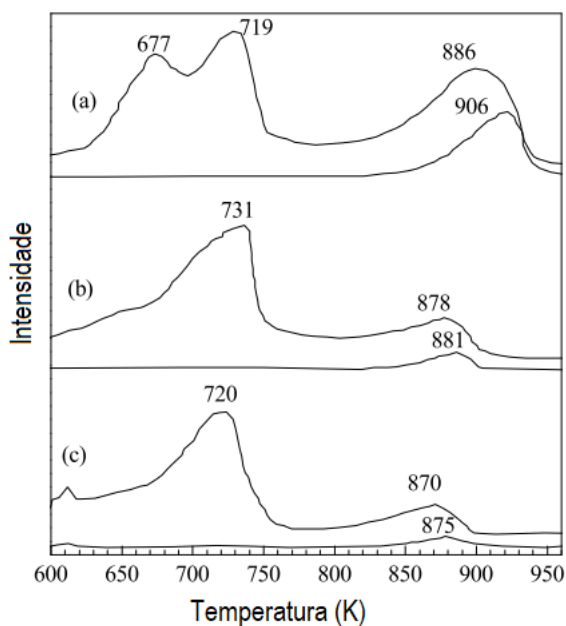


Figura 2.21. Perfis de TPC dos catalisadores (a) 25NiMo, (b) 50NiMo e (c) 75NiMo. Linha de cima: H₂O; Linha de baixo: CO (ou C₂H₆ ou C₂H₄) (adaptado de HIROSE e colaboradores (2011)).

A fim de verificar as espécies formadas ao longo da carburacão, os autores analisaram o catalisador 50NiMo após a carburacão em diversas temperaturas, por DRX (Figura 2.22).

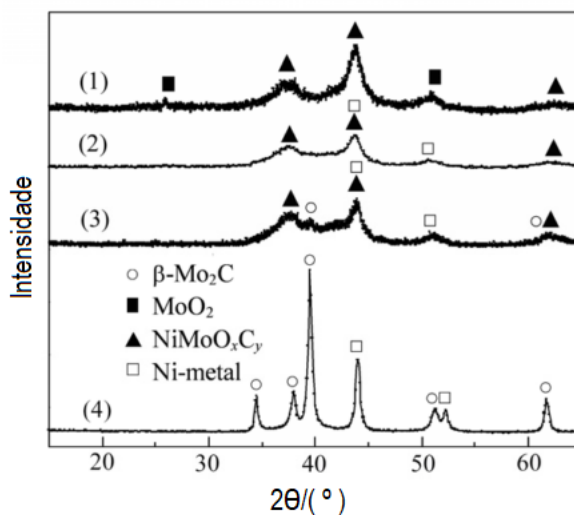


Figura 2.22. Difratogramas do catalisador 50NiMo após carburacão a 773 (1), 786 (2), 823 (3) e 873 K (4) (adaptado de HIROSE e colaboradores (2011)).

Quando o catalisador foi carburado a 773 K, observou-se a presença de oxidocarbeto de níquel molibdenio (NiMoO_xC_y) e espécies MoO₂. Já na análise pós carburacão a 786 K, NiMoO_xC_y e Ni metálicos foram as espécies observadas. A 873 K, apenas β-Mo₂C e Ni metálico estavam presentes no catalisador.

Combinando os resultados de DRX com os resultados de TPC apresentados, concluiu-se que a formação de água em 720 K foi devido à transformação $\text{NiMoO}_4 \rightarrow \text{NiMoO}_x\text{C}_y$ e a formação de água e CO (ou C_2H_6 ou C_2H_4) em 880 K estava relacionado a transformação do NiMoO_xC_y a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni metálico. Embora o NiMoO_xC_y não tenha sido detectado na análise de DRX, o TPC revelou que a água e o CO continuaram a evoluir até aproximadamente 900 K, tornando evidente a presença de NiMoO_xC_y na superfície. Consequentemente, o aumento no teor de Ni abaixou a temperatura de transformação do NiMoO_xC_y , à medida que se produzia $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni metálico.

Pela análise de DRX pós reação de todos os catalisadores, os autores concluíram que a alta temperatura de carburacão usada para o catalisador com menor razão Ni/Mo aumentou a taxa de formação de H_2 e formou menor quantidade de água e carbono. Consequentemente, o catalisador 25NiMo que foi carburado a 813 K apresentou maior formação de H_2 e foi o que gerou menor deposição de carbono.

De fato, o carbono grafitico foi formado à medida que a razão Ni/Mo aumentou. Esse tipo de formação de carbono está de acordo com os cálculos de Sehested et al. (SEHESTED et al., 2001), que mostrou que a formação de carbono no catalisador Mo_2C requer maior energia livre de Gibbs que o catalisador de níquel. Isso significa que o catalisador de carbeto de molibdênio é mais resistente à formação de carbono que o catalisador de níquel.

O trabalho de OLIVEIRA (PMC RODRIGUES DE OLIVEIRA, 2016) também analisou o comportamento do catalisador NiMoC_x na reação de reforma seca do metano, variando parâmetros como método de preparação, morfologia do carbeto (nanoestruturado), temperatura de reação (700 – 850 °C) e a vazão dos gases reacionais. Devido aos trabalhos já existentes na literatura e aqui citados, a razão molar Ni/Mo escolhida pelo autor foi a de Ni/Mo=0,2.

O catalisador $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ foi considerado o mais estável, o que pode ser atribuído à formação do NiMoO_4 no óxido precursor, favorecendo que um maior número de partículas de Ni e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ coexistissem na mesma fase. Nos demais catalisadores preparados, Ni/ Mo_2C -C (impregnação de níquel ao MoO_3 comercial) e Ni/ Mo_2C -N (impregnação de níquel MoO_3 nanoestruturado) o Ni está na maior parte na forma de NiO.

Com relação a temperatura de reação, verificou-se que em temperaturas abaixo de 800 °C, a decomposição do metano ocorria numa menor taxa do que a ativação do CO_2 ($\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$) na amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$. O oxigênio formado reagia com o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, oxidando-o a MoO_2 ($\beta\text{-Mo}_2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_2$) fazendo com que o catalisador perdesse a sua atividade, uma vez que o MoO_2 não é ativo na reforma seca do metano.

Uma análise de TPSR foi realizada com o objetivo de avaliar a evolução da conversão de CH₄ e CO₂ sobre o catalisador Ni_{0,2}MoC_x em função da temperatura, sendo o resultado obtido apresentado na Figura 2.23.

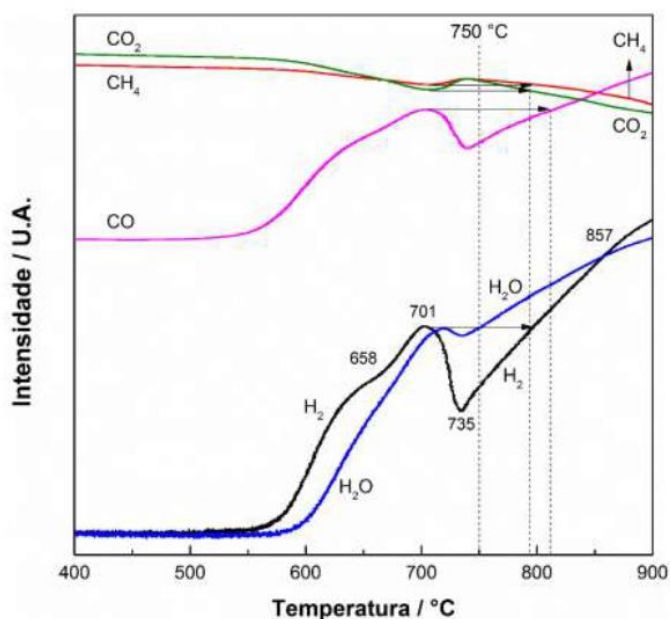


Figura 2.23. TPSR de CH₄ e CO₂ empregando o catalisador Ni_{0,2}MoC_x. Condições de análise: P = 1 atm, taxa de aquecimento = 5 °C min⁻¹ e vazão da mistura CH₄/CO₂ de 40 mL min⁻¹, CH₄/CO₂ = 1 (adaptado de OLIVEIRA (2016)).

Pelo gráfico observou-se que a reação de reforma seca começou a ocorrer a partir de 550 °C. Em 600 °C, verificou-se que o sinal da H₂O começava a aumentar, indicando a ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água. Em 658 °C o sinal do CO₂ que até então era maior, cruza o do CH₄ indicando que a taxa de consumo do CO₂ passou a ser maior do que a do CH₄. Na temperatura em torno de 701 °C, enquanto os sinais de H₂O e H₂ apresentaram um máximo local, os sinais de CH₄ e CO₂ apresentaram um mínimo, sugerindo a ocorrência de um processo de desativação.

A partir de 735 °C os sinais da H₂O, H₂, CH₄ e CO₂ voltaram a aumentar, indicando a ocorrência simultânea das reações reversa de deslocamento gás-água e de reforma seca.

Já a partir de 857 °C, o sinal de H₂ cruzou o sinal da H₂O, mostrando que a partir desta temperatura a reação de reforma seca passou a ser favorecida cineticamente. Tal fato foi comprovado ao realizar a reação nas temperaturas de 800 e 850 °C, em que se observou que quando a temperatura aumentou de 800 para 850 °C a razão H₂/CO também aumentou.

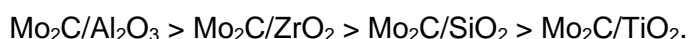
Apesar dos sinais de CH₄, CO₂ e H₂ terem apresentado as mesmas intensidades nas temperaturas de 800 e 700 °C, o sinal relativo ao CO estava com uma intensidade

menor na temperatura de 800°C. Como o sinal do CO está associado à oxidação do β - Mo_2C a MoO_2 , conclui-se que na temperatura de 700 °C o carbeto estava oxidando a uma taxa maior do que a 800 °C e, conseqüentemente, desativando. A hipótese foi confirmada realizando-se a reação a 700 °C.

Carbetos de metais de transição suportados

Poucos estudos foram realizados para testar o efeito do suporte sobre a atividade e estabilidade do catalisador monometálico Mo_2C e de catalisadores de carbeto bimetálicos sob condições de reforma.

BRUNGS e colaboradores (BRUNGS et al., 2000) avaliaram catalisadores de carbeto de molibdênio suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 e TiO_2 nas seguintes condições reacionais: temperatura de 1220K e pressão de 6 bar. Eles observaram que os carbeto eram mais estáveis a altas pressões, perto daquelas desejadas industrialmente. Foi visto também que a escolha do suporte para o carbeto de molibdênio é crucial para a estabilidade do catalisador, e a ordem de estabilidade dos catalisadores encontrada nesse estudo foi:



O tempo de calcinação do precursor MoO_3 /suporte se mostrou importante, com o catalisador mais estável sendo formado apenas a partir de pequenos tempos de calcinação, o que pode ser atribuído à menor dispersão do MoO_3 nessa condição. Finalmente, concluíram que os carbeto de molibdênio suportados em Al_2O_3 ou ZrO_2 são sistemas promissores para a reforma seca do metano, com o $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ não mostrando nenhum sinal de desativação após reforma seca por 40h.

Da mesma forma, estudos feitos por NAITO e colaboradores (NAITO; TSUJI; MIYAO, 2002), mostraram que a estabilidade do $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZrO}_2$ com teor de Mo de 1% foi superior ao mesmo carbeto não suportado e suportado em outros materiais. Foi proposto que a zircônica reduzia a formação de coque e a ativação do CO_2 tomava lugar na interface metal-suporte, reduzindo a oxidação do Mo_2C .

O primeiro trabalho estudando o efeito do suporte em carbeto de metais de transição bimetálicos, foi o estudo feito por DARUJATI e colaboradores (DARUJATI; THOMSON, 2005), em que avaliaram a estabilidade do carbeto de molibdênio (Mo_2C) na reforma seca do metano sob os suportes Al_2O_3 , ZrO_2 e MgO e na presença de promotores como Ce, K e Zr nas condições reacionais de 900 °C, 1 bar, velocidade espacial de 3800 h^{-1} e alimentação estequiométrica.

A escolha do cério como promotor foi baseada em relatos de que esse material aumenta a estabilidade do Ni como catalisador de reforma. O potássio foi escolhido devido a sua habilidade em controlar o coque durante a reforma sobre o catalisador de Ni, e a escolha da zircônia foi devido a trabalhos anteriores que sugeriam a presença de um mecanismo redox similar ao da céria.

Os resultados apontaram que a gama-alumina se mostrou superior comparada a outros suportes devido a sua alta área específica, e o carvão de molibdênio suportado em gama-alumina apresentou maior atividade que o carvão de molibdênio mássico. Sobre esse suporte, um grande teor de Mo, que é atribuído a forte interação entre o MoO_3 e o Al_2O_3 , formou uma monocamada de molibdênio, que resultou numa grande dispersão do Mo_2C , o que mostrou ser crucial para manter a estabilidade do catalisador devido à alta concentração de óxidos de Mo redutíveis e alta conversão de CH_4 sobre o carvão.

A ordem de impregnação mostrou ser um fator importante para o Ce, pois quando o Ce foi impregnado e calcinado antes de impregnar o Mo, houve um aumento acentuado na estabilidade e apenas uma pequena diminuição na conversão de metano. Neste caso, a oxidação não foi identificada na análise de DRX do catalisador após a reação. Segundo a literatura, este fato pode ocorrer devido a eficiência da céria agindo no controle do mecanismo redox e a dependência do processo do tamanho da partícula de Ce. Calcinar a céria antes de impregnar o Mo ajuda a fixar as partículas de Ce, prevenindo a aglomeração e assim mantendo o controle do mecanismo redox. Portanto, o catalisador 3% Ce- $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi o mais estável devido as propriedades redox do Ce como promotor. O potássio diminuiu a concentração de Mo da superfície, levando a baixa atividade e rápida desativação. Já a adição de Zr teve um pequeno efeito tanto na conversão do metano quanto na taxa de desativação.

Posteriormente, APARICIO e colaboradores (FERREIRA-APARICIO et al., 2001) estudaram catalisadores bimetálicos de Ni-Mo suportados em alumina, carburados ou não, na reação de reforma seca do metano e os resultados de atividade, conversão e seletividade estão apresentados na Tabela 2.4. Para o catalisador reduzido Mo-Ni/ Al_2O_3 nenhuma mudança significativa na atividade foi observada com a adição de Ni, ao contrário das amostras carburadas. Neste último caso, a atividade aumentou uma ordem de magnitude, embora o nível de performance tenha sido bem distante do catalisador Ni/ Al_2O_3 .

Tabela 2.4 Dados de atividade catalítica para a reação de reforma seca do metano a 1073 K.

Mistura de gás reagente: CH₄:CO₂:N₂ (10:10:80). Vazão: 6.0 l.h⁻¹

(adaptado de APARICIO et al. 2001).

Catalisador	Tratamento em H ₂ /N ₂			Tratamento com H ₂ /CH ₄ /N ₂		
	Atividade (μmol CH ₄ .g ⁻¹ .s ⁻¹)	CO ₂ /CH ₄ convertido	S _{H₂} (%)	Atividade (μmol CH ₄ .g ⁻¹ .s ⁻¹)	CO ₂ /CH ₄ convertido	S _{H₂} (%)
Mo	0.01	17.3	4.4	0.48	4.9	22.9
Mo/Al ₂ O ₃	1.20	2.5	26.2	1.41	1.4	63.7
NiMo/Al ₂ O ₃	1.28	2.4	30.0	11.55	1.3	66.3
Ni/Al ₂ O ₃	182.93	1.1	88.5	222.75	1.1	88.7

Foi observado que o efeito sinérgico entre os metais Ni e Mo reduziu a temperatura de carburação do molibênio, aumentou sua atividade catalítica e sua seletividade a hidrogênio na reação de reforma seca do metano, ao mesmo tempo em que evitou a formação de estruturas carbonáceas indesejadas causadas pela decomposição do metano. A mobilidade de espécies carbonáceas, que são geradas a altas taxas nos centros do Ni, é limitada provavelmente pelo molibdênio, o qual incorpora os átomos de carbono na sua estrutura para formar o carbeto. A redução da deposição de carbono causada pelo molibdênio e o aumento da atividade induzida pelo Ni são propriedades promissoras dessas amostras que podem ter aplicações interessantes no desenvolvimento de novos catalisadores para a reforma seca do metano.

Yao e colaboradores (YAO et al., 2018) também avaliaram catalisadores Ni-Mo₂C suportados em alumina na reforma seca. O objetivo principal do trabalho foi provar a superioridade dos catalisadores do tipo Ni-Mo₂C/Al₂O₃ em relação ao Ni-Mo/Al₂O₃ da DRM e investigar o efeito da concentração de H₂ durante o processo de carburação. Para isso os autores utilizaram duas misturas carburantes diferentes, uma contendo H₂/CH₄ puro (H₂/CH₄=80/20) e outra 5% H₂/CH₄ (H₂/CH₄/Ar=4/20/76). Os catalisadores foram testados na reação de reforma seca por 300 min nas temperaturas de 550, 600, 650, 750, 800, 850 e 900 °C.

Em todas as condições, o catalisador carburado com a mistura 5% H₂/CH₄ obteve conversões maiores de CO₂ e CH₄. As conversões também aumentaram com o aumento da temperatura de reação, variando de 10.6% (550 °C) a 99.2% (850 °C) para o catalisador carburado com corrente 5 % H₂/CH₄ e de 0.5% (550 °C) a 78.5% (850 °C) para o catalisador carburado com H₂/CH₄ puro.

Em 900 °C a conversão de CH₄ foi 7.2% maior que o catalisador carburado pela corrente pura de H₂/CH₄, o que foi atribuído a reação do CO₂ com o carbono formado na superfície durante a carburação.

Entretanto, os autores fizeram um estudo reacional de apenas 300 min de reação, não sendo possível avaliar se de fato os catalisadores se mantiveram estáveis.

Também sobre o suporte Al₂O₃, o estudo de Duan e colaboradores (DUAN et al., 2016) avaliou o catalisador Ni-Mo₂C/Al₂O₃, contendo 15% (molar) de Ni e com teores de Mo variando em 0%, 3%, 5% e 10% (molar) a 800 °C e 1 atm. Foi utilizada uma massa de 300 mg de catalisador, razão de alimentação CH₄/CO₂=1 e vazão de 30 mL/min.

O catalisador com teor de Mo de 5% (Ni_{0,15}Mo_{0,05}-Al₂O₃) apresentou a maior estabilidade, avaliada em 15h de reação. As conversões de CH₄ foram em torno de 89,4% e as de CO₂, 94%. A razão H₂/CO ficou em torno de 0,99, indicando a baixa ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água.

A desativação sofrida pelo catalisador com maior teor de Mo, 10%, foi atribuída a deposição de carbono durante a reação e a existência de fases separadas de Ni⁰ e Mo₂C, com pouca interação. Assim, sem espécies Mo₂C próximas, o carbono produzido pela decomposição do CH₄ nos sítios de Ni, não é totalmente transformado em CO, e pode depositar na superfície do catalisador.

HUANG e colaboradores (HUANG et al., 2011a) estudaram o catalisador Ni/Mo₂C/SBA-15 na reação de reforma seca do metano para a produção de gás de síntese. A peneira molecular mesoporosa SBA-15 foi usada como suporte para o catalisador, porque é um tipo de sílica mesoporosa ordenada com diâmetro de poro largo, parede fina e boa estabilidade hidrotérmica (ZHAO et al., 1998). O catalisador Ni/Mo₂C/SBA-15 obteve uma melhor performance catalítica e anti-coque devido às menores partículas metálicas, alta dispersão metálica, e melhor distribuição de poros comparado com o β-Mo₂C. O catalisador levou a uma alta conversão de CH₄ e CO₂ sob as condições reacionais e permaneceu estável e ativo a 1073 K por 180 h. O equilíbrio entre a deposição e o consumo de carbono pode ser atribuído à migração de carbono da superfície do níquel ao carbeto de molibdênio, o que pode prevenir a oxidação do carbeto de molibdênio e eliminar a deposição de coque.

O mesmo grupo de pesquisadores, em um trabalho posterior (HUANG et al., 2011b), avaliou o efeito da razão atômica Mo/Ni (0, 0.3, 0.5 e 0.7) nos catalisadores bimetalicos Ni-Mo suportados em SBA-15, com teor de Ni de 12%. Apesar de formar menos carbono que os catalisadores de Ni monometálicos, os catalisadores bimetalicos também apresentaram depósitos de carbono após a reação. Dois tipos de depósitos de carbono foram identificados para os catalisadores 1Ni e 0.5Mo1Ni, tubos de carbono e

carbono encapsulado, sendo o carbono encapsulado o principal tipo presente no catalisador 1Ni.

A vantagem do catalisador bimetálico 0.5Mo1Ni foi o menor tamanho de partícula de Ni, calculado pela equação de Scherrer, em relação aos demais catalisadores, que seguiu a ordem 1Ni (20.6 nm) > 0.3Mo1Ni (19.5 nm) > 0.7Mo1Ni (15.7 nm) >> 0.5Mo1Ni (10.7 nm). Diversos estudos já haviam concluído que o tamanho da partícula metálica era um fator crucial para a inibição da formação de carbono.

Portanto, fatores como forte interação metal-suporte, forte basicidade, pequenos tamanhos de partículas metálicas e a presença de espécies Mo₂C, foram considerados essenciais para o bom desempenho destes catalisadores na reação de reforma seca do metano.

Diante das vantagens apresentadas com relação ao uso dos suportes em catalisadores e da utilização dos carbeto de metais de transição em diversas reações, os catalisadores de Ni-Mo₂C foram testados suportados em SiO₂, Al₂O₃ e SiC. O suporte SiC nunca havia sido testado na reforma seca, nem em conjunto com este carbeto. Logo, os resultados apresentados são inéditos.

3 Materiais e métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,0% de pureza, Fluka Analytical);
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97% de pureza mínima, Vetec);
- Alumina (ultra pura, BASF)
- Ácido cítrico anidro (99,5% pureza, Vetec)
- SiC (Sigma Aldrich)
- Sílica Cab-O-Sil M-5 (Cabot)

3.1.2 Gases

- Hidrogênio (99,9992% de pureza, Air Products);
- Hélio (99,9997% de pureza, Air Products);
- Metano (99,95% de pureza, Air Products);
- Nitrogênio (99,9992% de pureza, Air Products);
- Dióxido de carbono (99,995% de pureza, Air Products);
- Argônio (99,9992% de pureza, Air Products);
- Mistura 30% (v/v) N_2/He (Linde Gases);
- Mistura 20% (v/v) CO/He (Linde Gases);
- Mistura 0,5% (v/v) O_2/N_2 (Linde Gases).

3.2 Síntese dos óxidos precursores

3.2.1 Síntese de $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$

O óxido $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$ foi sintetizado pelo método de co-precipitação de forma a se obter uma razão molar $\text{Ni}/\text{Mo} = 0,2$. Massas adequadas dos sais $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,73 g) e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (8,20 g) foram dissolvidos separadamente na menor quantidade de água deionizada possível por meio de agitação manual. As quantidades de água utilizadas para dissolver os sais de níquel e molibdênio foram, respectivamente, 5 e 55 mL. Em seguida, a solução de níquel foi vertida no béquer contendo a solução

de molibdênio e a solução resultante foi colocada num banho de silicone, com temperatura controlada de 80 °C e sob agitação mantida por meio de um agitador magnético, durante 4 h (CHENG; HUANG, 2010). Ao término do tratamento, a lama resultante foi levada para uma estufa a 110 °C por 24 h e, em seguida, calcinada em mufla a 550 °C por 4 h com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ (ZHANG et al., 2011). O sólido resultante, denominado Ni_{0,2}MoO_x de aparência amarelo-esverdeada, foi macerado até a obtenção de um pó uniforme.

3.2.2 Síntese de Ni_yMoO_x/SiO₂

O Ni_yMoO_x/SiO₂ foi sintetizado utilizando-se o método de impregnação ao ponto úmido de forma a obter razões molares Ni/Mo = 0,2, 0,3 e 0,4 e um teor de 20% de Mo no catalisador. Massas adequadas dos sais Ni(NO₃)₂.6H₂O e (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O para preparar 5 g de catalisador foram dissolvidas separadamente na menor quantidade de água deionizada possível e em 10 mL, respectivamente, por meio de agitação manual. O sal de molibdênio não se dissolveu completamente. Em seguida, dissolveu-se também em 10 mL de água uma massa de ácido cítrico correspondente à proporção molar ácido cítrico:Mo de 1:1. Misturou-se então a solução de molibdênio com a solução de ácido cítrico, para solubilização total do sal de molibdênio e para evitar a precipitação da solução ao adicionar o sal de níquel. Em seguida, a solução de níquel foi vertida no béquer contendo a solução de molibdênio com ácido cítrico e a solução resultante foi utilizada para impregnação no suporte SiO₂ previamente tratado com água, seco a 120 °C por 3h e calcinado a 500 °C por 6 h(10 °C/min). Após sucessivas impregnações com secagens intermediárias, o catalisador foi seco na estufa a 110 °C por 24 h e em seguida, calcinado em mufla a 550 °C por 4 h com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. O sólido resultante, denominado Ni_yMoO_x/SiO₂ de aparência amarelo-esverdeada, foi macerado até a obtenção de um pó uniforme.

3.2.3 Síntese de Ni_yMoO_x/Al₂O₃

O Ni_yMoO_x/Al₂O₃ foi sintetizado utilizando-se o método de impregnação ao ponto úmido de forma a obter razões molares Ni/Mo = 0,2, 0,3 e 0,4 e um teor de 20% de Mo no catalisador. Massas adequadas dos sais Ni(NO₃)₂.6H₂O e (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O para preparar 5 g de catalisador foram dissolvidas separadamente na menor quantidade de água deionizada possível e em 10 mL, respectivamente, por meio de agitação manual. O sal de molibdênio não se dissolveu completamente. Em seguida, dissolveu-se

também em 10 mL de água uma massa de ácido cítrico correspondente à proporção molar ácido cítrico:Mo de 1:1. Misturou-se então a solução de molibdênio com a solução de ácido cítrico, para solubilização total do sal de molibdênio e para evitar a precipitação da solução ao adicionar o sal de níquel. Em seguida, a solução de níquel foi vertida no béquer contendo a solução de molibdênio com ácido cítrico e a solução resultante foi utilizada para impregnação no suporte Al_2O_3 previamente calcinado por 2 h a 500 °C (10 °C/min). Após sucessivas impregnações com secagens intermediárias, o catalisador foi seco na estufa a 110 °C por 24 h e em seguida, calcinado em mufla a 550 °C por 4 h com uma taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1} . O sólido resultante, denominado $\text{Ni}_y\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aparência amarelo-esverdeada, foi macerado até a obtenção de um pó homogêneo.

3.2.4 Síntese de $\text{Ni}_y\text{MoO}_x/\text{SiC}$

O $\text{Ni}_y\text{MoO}_x/\text{SiC}$ foi sintetizado pelo método de impregnação ao ponto úmido de forma a se obter razões molares Ni/Mo = 0,2, 0,3 e 0,4 e um teor de 20% de Mo no catalisador. Massas adequadas dos sais $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para preparar 5 g de catalisador foram dissolvidas separadamente na menor quantidade de água deionizada possível e em 10 mL, respectivamente, por meio de agitação manual. O sal de molibdênio não se dissolveu completamente. Em seguida, dissolveu-se também em 10 mL de água uma massa de ácido cítrico correspondente a proporção molar ácido cítrico:Mo de 1:1. Misturou-se então a solução de molibdênio na solução de ácido cítrico. Em seguida, a solução de níquel foi vertida no béquer contendo a solução de molibdênio com ácido cítrico e a solução resultante foi utilizada para impregnação no suporte SiC. Após sucessivas impregnações com secagens intermediárias, o catalisador foi seco na estufa a 110°C por 24h e em seguida foi calcinado em mufla a 550 °C por 4 h com uma taxa de aquecimento de 2 °C min^{-1} . O sólido resultante, denominado $\text{Ni}_y\text{MoO}_x/\text{SiC}$, de aparência acinzentada, foi macerado até a obtenção de um pó homogêneo.

3.3 Caracterização

Os carbetos foram sintetizados in-situ. Entretanto, para fins de caracterização e poder manuseá-los na atmosfera, foi necessário sintetizar uma pequena quantidade ex-situ e realizar uma passivação logo após a síntese devido à natureza pirofórica desses materiais.

Para a carburação ex-situ, os catalisadores foram aquecidos da temperatura ambiente até 300 °C sob fluxo de N₂ puro 15mL.min⁻¹ com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Ao atingir a temperatura de 300 °C, o gás de admissão ao reator foi modificado para uma mistura 20% (v/v) CH₄/H₂ de 100 mL.min⁻¹ e mantido nesta temperatura por 8 h. Em seguida, iniciou-se o aquecimento da temperatura de 300 °C até a temperatura de carburação, 700, 750 ou 800 °C, com taxa de 1 °C.min⁻¹. O catalisador foi mantido na temperatura de carburação por 2 h.

Assim, alcançada a temperatura ambiente, mudou-se o gás enviado ao sistema, de N₂ para uma mistura 0,5 % (v/v) O₂/He (30 mL min⁻¹).

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

Para determinar as fases presentes e a cristalinidade das amostras foi realizada a análise de difração de raios-X no equipamento Rigaku Miniflex com radiação CuK α (1,540 Å) dos catalisadores calcinados. Os difratogramas foram obtidos entre $2\theta = 2^\circ$ até $2\theta = 90^\circ$. Foi utilizado um passo de $0,05^\circ$ e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Após a obtenção dos difratogramas, os mesmos foram comparados com o banco de dados PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF para PC), por meio do software JADE 5, de forma a identificar as fases presentes. O cálculo do tamanho de cristalito também foi realizado pelo software JADE.

3.3.2 Carburação à temperatura programada (TPC)

A fim de investigar as temperaturas e fenômenos envolvidos durante a transformação óxido \rightarrow carbeto, a metodologia TPC foi empregada nas amostras. A carburação dos óxidos precursores foi realizada em uma unidade multipropósito, como mostrada na Figura 3.1.

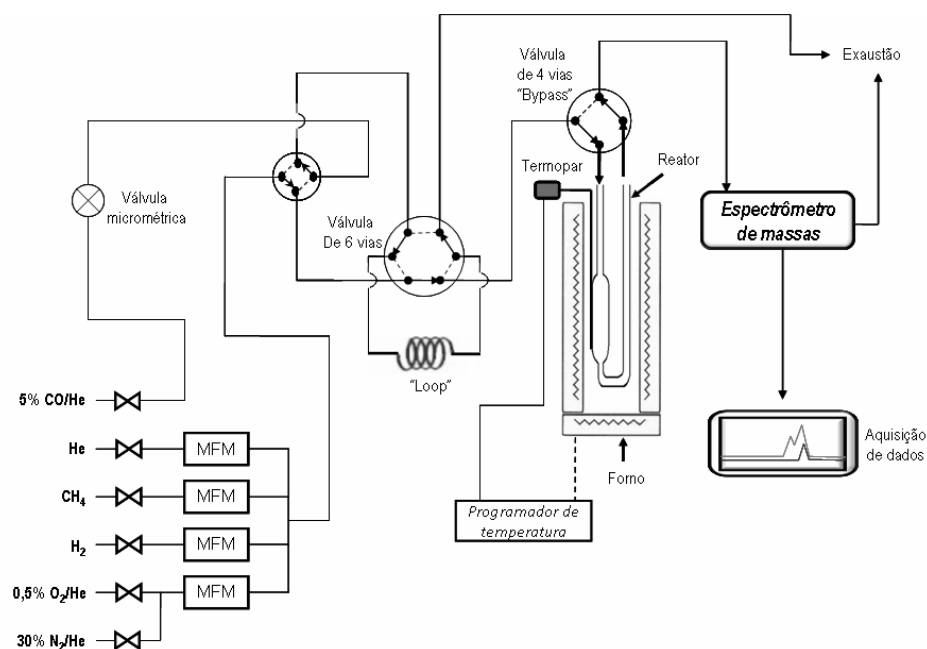


Figura 3.1 Esquema da unidade multipropósito

Compondo a unidade, há um reator de quartzo em forma de U (6 mm de diâmetro, possuindo um bulbo de 18 mm de diâmetro no qual o sólido era depositado sobre lã de quartzo), um forno controlado por um controlador/programador Therma (modelo TH 2031P), um termopar e um painel de gases. Além disso, há ainda duas linhas de gases independentes: uma que pode alimentar o reator de forma contínua e outra que é capaz de injetar um volume conhecido de gás diretamente no reator. A primeira das linhas é conectada a um medidor de vazão com 4 canais e segue para uma válvula de 6 vias, que pode ser usada para a adicionar o volume do *loop* na corrente desta linha. Antes de se conectar ao reator, a linha ainda passa por uma válvula de 4 vias que pode tanto direcionar os gases diretamente para a exaustão (*by-pass*) quanto para o reator. A outra linha tem sua vazão controlada por uma válvula micrométrica e serve para a injeção de gases através de pulsos: uma válvula de 6 vias permite que os gases passem pelo *loop* e sigam ou diretamente para a exaustão ou sejam adicionados à primeira linha, fazendo com que um volume conhecido seja injetado no reator, tornando possível quantificá-lo.

Para análise dos gases de saída do reator utilizou-se um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) que permitia o monitoramento dos sinais dos íons $m/z = 2$ (H_2), 4 (He), 16 (CH_4), 18 (H_2O), 28 (N_2/CO), 32 (O_2), 44 (CO_2).

Antes da carburação, foi realizado um pré-tratamento das amostras com He a $300\text{ }^\circ C$ por 30 min (50 mL/min), taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ C/min$. A carburação foi

realizada elevando-se a temperatura de ambiente até 1000 °C, com uma taxa de 1 °C/min, passando no reator uma mistura de 20 % v/v CH₄/H₂, (20/80 mL/min).

3.3.3 Fisissorção de N₂

A fim de determinar a área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros dos precursores, catalisadores suportados e suportes utilizou-se um equipamento Accelerated Surface Area and Porosimetry (ASAP 2010, Micrometrics). Anteriormente à análise, as amostras foram submetidas a um tratamento in situ sob vácuo a 200 °C. Por fim, a obtenção das isotermas foi feita pelo método volumétrico, com a adsorção de nitrogênio a 77 K.

A área específica foi obtida pela metodologia BET (Brunauer-Emmett-Teller) e o volume total e a distribuição do diâmetro dos poros foram feitas pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) adsorção.

Para a amostra mássica, NiMoC_x, foi utilizado o método B.E.T. de um ponto, descrito no Apêndice A.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico da FEI Company, modelo Quanta 400, foi utilizado para análise de formação de carbono filamentar nas amostras. O equipamento foi operado a 30 kV e apresenta uma resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em elétrons secundários. Nas micrografias estão disponíveis informações como distância de trabalho (WD), tamanho de spot, ampliação da imagem e tensão empregada (HV).

3.3.5 Espectroscopia Raman

Análises de espectroscopia Raman foram realizadas com o objetivo de verificar a formação de carbono filamentar nas amostras. As análises foram realizadas nas amostras após a carburação e após os testes catalíticos, a temperatura ambiente, em um Microscópio Raman ConfocalWitec alpha 300, usando a lente objetiva 50x e laser verde com comprimento de onda 532 nm. Foram analisadas 3-4 regiões de cada amostra.

3.3.6 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um equipamento modelo STA 7300 da HITACHI. As amostras foram analisadas com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C, sob fluxo de ar.

3.3.7. Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Para a geração de raios X foi utilizado um tubo de Rh e para a contagem do sinal utilizou-se detector em fluxo. As amostras foram analisadas no estado sólido, após serem compactadas na forma de pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 18 mm de diâmetro, feitas em um pastilhador Carver, modelo C, aplicando-se uma pressão de 4 toneladas. Cada pastilha continha aproximadamente 0.3 g de catalisador.

3.4 Avaliação catalítica

A reação de reforma seca do metano foi realizada em uma unidade de bancada (Figura 3.2) composta por um reator de quartzo em forma de U, um forno, um controlador/programador de temperatura, um cromatógrafo (modelo GC 2014 da marca Shimadzu), um controlador de vazão Bronkhorst e um banho térmico para manter a temperatura adequada num trap, que retinha a água presente na linha para que a mesma não fosse enviada ao cromatógrafo. A unidade possui duas válvulas: uma de 4 vias, utilizada para direcionar se os gases passam ou não pelo reator (válvula na posição reator e by-pass, respectivamente), e outra de 6 vias antes da exaustão, composta por um loop de volume conhecido que é utilizado para realizar as injeções dos gases no cromatógrafo.

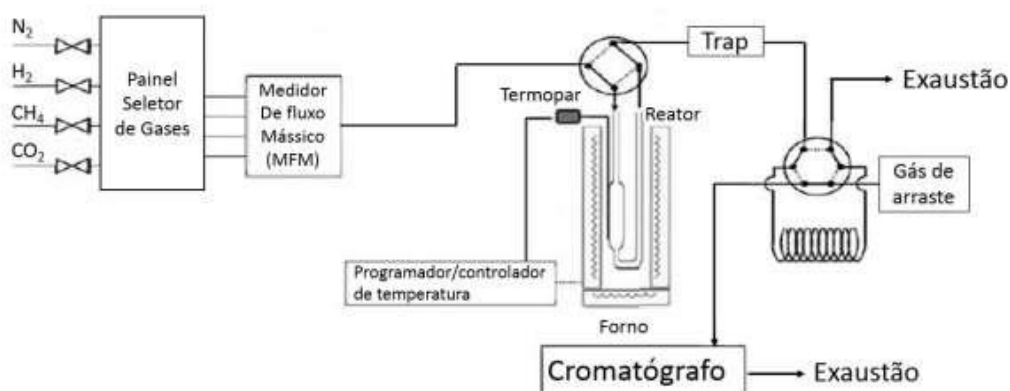


Figura 3.2. Esquema representativo da unidade de bancada utilizada para avaliação catalítica.

A reação foi feita utilizando 300 mg de precursor para carburação in situ (descrita na seção 3.3) que era depositado sob lâ de quartzo em um reator de leito fixo à pressão atmosférica.

Após realizada a carburação, o gás de admissão ao reator foi trocado para N₂ puro (50 mL/min) e o reator foi aquecido de 700 ou 750 °C, dependendo da temperatura de carburação, até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O gás de admissão foi então novamente trocado para a mistura reacional, contendo CH₄, CO₂ e N₂, sendo o último usado como padrão interno, e o catalisador avaliado por 20 h. A vazão total de alimentação utilizada nos testes foi de 50 mL/min e a razão v/v de CH₄:CO₂:N₂ foi de 1:1:0,5. Após as 20 h de avaliação o forno era desligado e o gás admitido no reator trocado para 15 mL/min de N₂ puro.

A Figura 3.3 esquematiza o procedimento dos testes catalíticos, em que a temperatura de carburação variou de acordo com a análise.

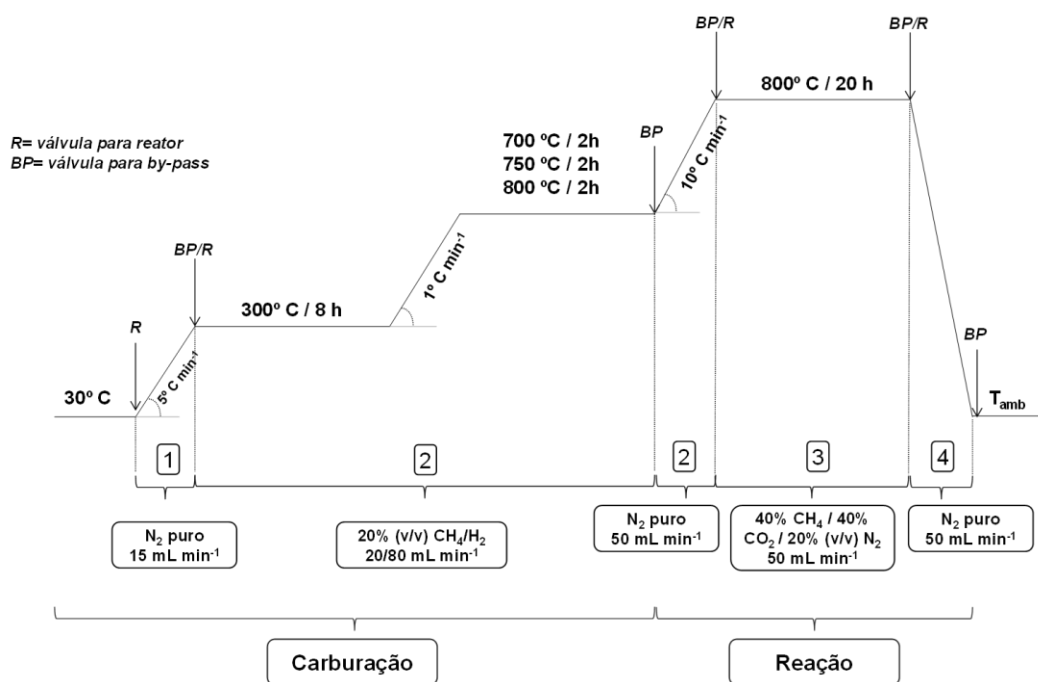


Figura 3.3. Esquema representativo dos testes catalíticos com os carbetos, mostrando as etapas de aquecimento (1), carburação in situ e aquecimento (2), reação de reforma seca do metano (3) e resfriamento (4).

Foi utilizado um cromatógrafo GC-2014 da Shimadzu dotado de 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 (atual Agilent), utilizando arraste de argônio e detecção realizada por TCD. A primeira injeção dos

produtos no cromatógrafo foi realizada após 0,5 h do início da reação, sendo então realizada uma nova injeção a cada 1,5 h, totalizando 14 análises por cada teste catalítico.

Para o cálculo das conversões dos reagentes (CH₄ e CO₂), da razão molar H₂/CO na corrente de saída e da seletividade de H₂ foram utilizadas as Equações 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente, onde X_r é a conversão do reagente r, n_r a vazão molar do reagente r na corrente de saída, n_r⁰ é vazão r na alimentação, R_{H₂/CO} é a razão H₂/CO, n_{CO} e n_{H₂} é a vazão molar de de CO e H₂ na corrente de saída, respectivamente, e n_{CH₄}⁰ é vazão molar de CH₄ na corrente de entrada

$$X_r = 1 - \frac{n_r}{n_r^0} \quad (\text{Equação 3.1})$$

$$R_{H_2/CO} = \frac{n_{H_2}}{n_{CO}} \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{2 \cdot n_{CH_4}^0} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Mais especificamente, as conversões de CH₄ e CO₂ foram calculadas a partir das áreas corrigidas de CH₄, CO₂ e N₂ na saída e da carga:

$$X_{CH_4} = 100 * \left(1 - \frac{\text{área corrigida CH}_4}{\text{área corrigida N}_2} * \frac{\text{área N}_2 \text{ carga}}{\text{área CH}_4 \text{ carga}} \right) \quad (\text{Equação 3.4})$$

$$X_{CO_2} = 100 * \left(1 - \frac{\text{área corrigida CO}_2}{\text{área corrigida N}_2} * \frac{\text{área N}_2 \text{ carga}}{\text{área CO}_2 \text{ carga}} \right) \quad (\text{Equação 3.5})$$

em que as áreas corrigidas correspondem a área real dividida pelo fator de resposta.

Para o cálculo da seletividade, a razão $\frac{n_{H_2}}{n_{CO}}$ corresponde à razão de composição de saída de H₂ e CO, baseado também nas áreas corrigidas.

$$\text{Composição de saída de H}_2 = \frac{\text{área corrigida de H}_2}{\text{área total (corrigida)}} \quad (\text{Equação 3.6})$$

$$\text{Composição de saída de CO} = \frac{\text{área corrigida de CO}}{\text{área total (corrigida)}} \quad (\text{Equação 3.7})$$

Para a seletividade de H₂, a fórmula estendida foi:

$$\text{Seletividade de H}_2 = 100 * \frac{\frac{\text{área corrigida de H}_2}{\text{área corrigida de N}_2} * \frac{\text{área N}_2 \text{ carga}}{\text{área CH}_4 \text{ carga}}}{2 * \text{conversão de CH}_4} \quad (\text{Equação 3.8})$$

4 Resultados

4.1 Caracterização dos precursores e catalisadores antes da reação

4.1.1 Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da análise quantitativa por FRX dos precursores do Ni-Mo₂C suportados em Al₂O₃ onde se verificou que o teor real de MoO₃ em cada suporte foi muito próximo ao nominal. Isso indica que durante a preparação dessas amostras por este método não ocorreram erros de medida nem perda de material.

Tabela 4.1 Teor real dos precursores óxidos suportados em Al₂O₃ obtidos por FRX.

Precursores	Composição	%Massa (Nominal)	%Massa (Real)
Ni _{0.2} MoO ₃ /Al ₂ O ₃	NiO	3.11	3.35
	MoO ₃	30	30.88
	Al ₂ O ₃	66.89	65.77
Ni _{0.3} MoO ₃ /Al ₂ O ₃	NiO	4.66	5.75
	MoO ₃	30	33.88
	Al ₂ O ₃	65.34	60.37
Ni _{0.4} MoO ₃ /Al ₂ O ₃	NiO	6.22	6.61
	MoO ₃	30	31.93
	Al ₂ O ₃	63.78	61.45

Como o método de preparação se mostrou adequado, só foram realizadas caracterizações de fluorescência de raios-X para estas amostras.

4.1.2 Fisissorção de N₂

Os valores de área específica (S_g) dos óxidos empregados como precursores, dos carbetos, assim como dos suportes utilizados, encontram-se listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Área específica dos suportes, precursores e carbetos.

Amostras	S _g óxidos (m ² g ⁻¹)	S _g carbetos (m ² g ⁻¹)
NiMoO _x	161	16
SiO ₂	188	n.a.
Ni _{0,2} Mo/SiO ₂	122	133
Ni _{0,3} Mo/SiO ₂	111	130
Ni _{0,4} Mo/SiO ₂	106	129
Al ₂ O ₃	205	n.a.
Ni _{0,2} Mo/Al ₂ O ₃	161	177
Ni _{0,3} Mo/Al ₂ O ₃	133	172
Ni _{0,4} Mo/Al ₂ O ₃	136	172
SiC	42	n.a.
Ni _{0,2} Mo/SiC	31	43
Ni _{0,3} Mo/SiC	35	35
Ni _{0,4} Mo/SiC	34	34

O MoO₃ apresenta um valor de área específica muito baixo, não podendo ser determinado por estar abaixo da faixa de sensibilidade do equipamento. Para o suporte Al₂O₃, o valor de área específica encontrado foi elevado, o que já era esperado devido à porosidade do material. Já para o suporte SiC, o valor determinado de 42 m²g⁻¹.

Pode-se observar que em todos os materiais suportados não houve nenhuma variação no valor de área específica do suporte empregado. Com efeito, a diminuição do valor de S_g observado é consistente com o teor de 30 % de MoO₃ se este é considerado como um óxido não poroso. Este resultado indica que a incorporação do MoO₃ não conduziu a entupimento ou bloqueio dos poros dos suportes.

4.1.3 Difração de raios-X (DRX)

Os óxidos sintetizados e seus respectivos carbetos foram analisados por DRX para identificação das fases cristalinas presentes. Para realizar a análise, os carbetos foram preparados ex-situ e então passivados com uma mistura gasosa contendo 0,5%

(v/v) de O_2/N_2 por aproximadamente 16 h. A etapa de passivação foi necessária porque os carbetos metálicos de transição são pirofóricos no ar.

O difratograma da amostra mássica $Ni_{0,2}MoO_x$ está apresentado na Figura 4.1. Como se pode observar, todo o molibdênio se encontrou na forma de $\alpha-MoO_3$ (PDF #: 05-0508), sendo esta a fase termodinamicamente mais estável dos óxidos de molibdênio (SINAIM et al., 2012), e todo o níquel estava na forma de $NiMoO_4$ (PDF # 33-0948), confirmando o resultado apresentado na literatura (CHENG; HUANG, 2010)

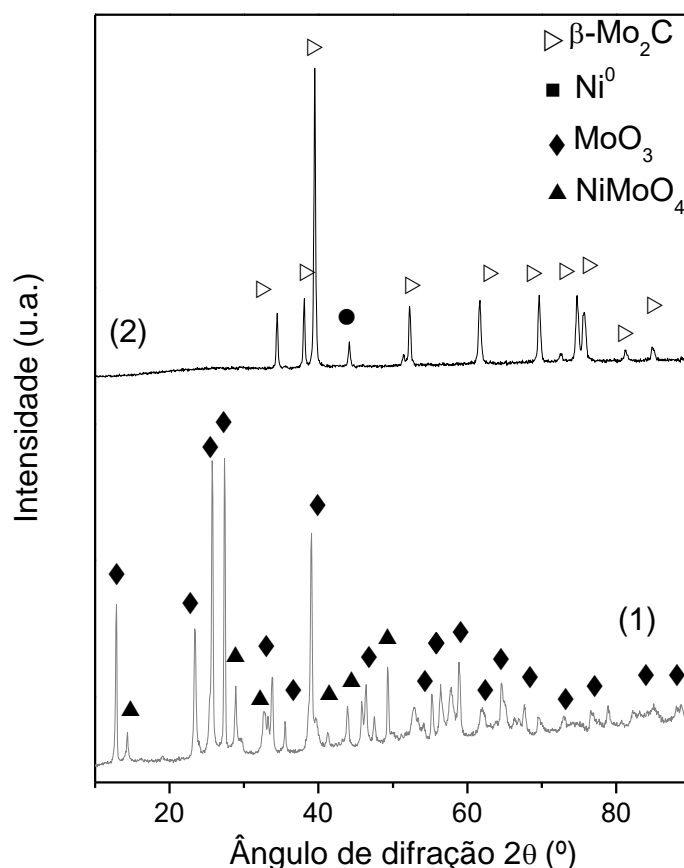


Figura 4.1 Difratograma do óxido precursor $Ni_{0,2}MoO_x$ (1) e da amostra mássica carburada $NiMo_2C$ (2).

Para os catalisadores Ni_yMoO_x/SiO_2 (Figura 4.2), o molibdênio e o níquel também estavam na forma de $\alpha-MoO_3$ (PDF #: 05-0508) e $NiMoO_4$ (PDF # 33-0948), respectivamente. Para as amostras Ni_yMoC_x/SiO_2 carburadas, os picos a $37,9^\circ$, $39,4^\circ$, $61,5^\circ$, $74,6^\circ$ estão relacionados com o $\beta-Mo_2C$ (PDF #: 35-0787). Um pico menos intenso a $2\theta = 44,4^\circ$ refere-se ao Ni metálico (PDF #: 04-0850).

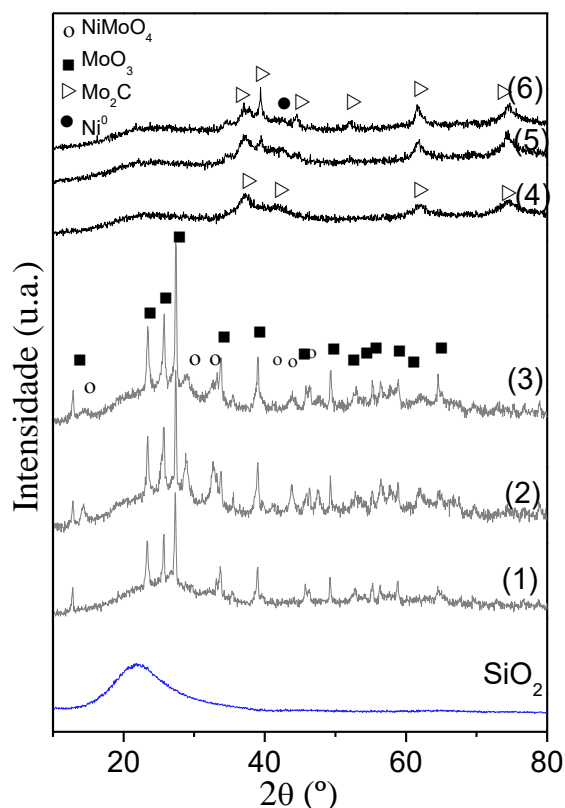


Figura 4.2 Difratogramas de raios X dos óxidos precursores (1) 02NiMoO_x/SiO₂; (2) 03NiMoO_x/SiO₂ e (3) 04NiMoO_x/SiO₂ e das amostras carburadas (4) 02NiMoC_x/SiO₂; (5) 03NiMoC_x/SiO₂ e (6) 04NiMoC_x/SiO₂.

Os difratogramas dos catalisadores Ni_yMoO_x/Al₂O₃ (Figura 4.3) apresentaram picos próximos a 37,0°, 45,1°, 60,9° e 65,5°, o que pode ser atribuído à γ -Al₂O₃ (PDF#: 10-0425). É possível concluir que o molibdênio estava na forma de α -MoO₃. Não foi possível identificar qualquer fase de Ni nos óxidos suportados em alumina. Para a amostra Ni_yMoC_x/Al₂O₃ carburada, os picos em 39,7° e 74,7° estão relacionados com β -Mo₂C (PDF #: 35-0787). Picos a 2 θ = 42,1° e 51,1° referem-se a Ni⁰ (PDF #: 04-0850).

Como observado para os óxidos precursores suportados em SiO₂, as fases presentes de Mo e Ni em Ni_yMoO_x/SiC também foram α -MoO₃ e NiMoO₄ (Figura 4.4). O carbeto de silício identificado no suporte era moissanita-3C com picos próximos a 35,6°, 41,4°, 60°, 71,8° e 75,5° (PDF #: 29-1129). Para a amostra carburadas, Ni_yMoC_x/SiC, os picos em 34,3°, 37,9°, 39,4°, 52,1°, 61,5°, 69,6°, 74,6°, 75,5° estão relacionados com o β -Mo₂C (PDF #: 35-0787). Um pico menos intenso a 2 θ = 44,4° refere-se ao Ni metálico (PDF #: 04-0850).

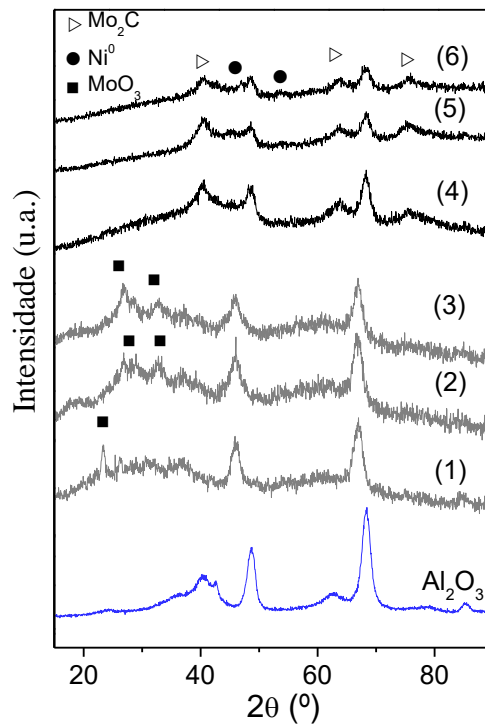


Figura 4.3 Difratoformas de raios X dos óxidos precursores (1) 02NiMoOx/Al₂O₃; (2) 03NiMoOx/Al₂O₃ e (3) 04NiMoOx/Al₂O₃ e das amostras carburadas (4) 02NiMoCx/Al₂O₃; (5) 03NiMoCx/Al₂O₃ e (6) 04NiMoCx/Al₂O₃.

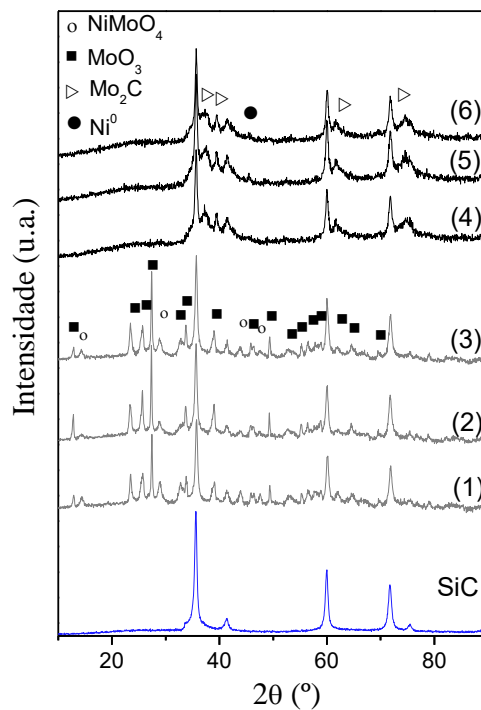


Figura 4.4 Difratoformas de raios X dos óxidos precursores (1) 02NiMoOx/SiC; (2) 03NiMoOx/SiC e (3) 04NiMoOx/SiC e das amostras carburadas (4) 02NiMoCx/SiC; (5) 03NiMoCx/SiC e (6) 04NiMoCx/SiC.

4.1.4 Carburção a Temperatura Programada (TPC)

A fim de investigar as temperaturas e fenômenos envolvidos durante a transformação óxido → carbeto, a metodologia de TPC foi aplicada as amostras. O perfil de formação de água ($m/z = 18$) e CO ($m/z = 28$) obtido por espectrometria de massas em linha está apresentado nas Figura 4.5 e 4.6.

Para a amostra $Ni_{0,2}MoO_x$ (Figura 4.5), o primeiro pico de água ocorre em 337 °C e pode estar relacionado a redução do $NiMoO_4$. Este óxido se reduz em temperaturas na faixa de 250-400 °C, podendo formar Ni^0 e MoO_2 (BRITO; LAINE; PRATT, 1989). Já o segundo pico de H_2O ocorre na temperatura de 367 °C e pode ser atribuído a redução do MoO_3 devido ao spillover de H_2 no Ni^0 formado. Por último, o pico final de formação de água que ocorre na temperatura de 537 °C é acompanhado pelo pico de CO que ocorrem em 568 °C, levando à transformação $MoO_2 \rightarrow \beta-Mo_2C$ (OYAMA, 1992).

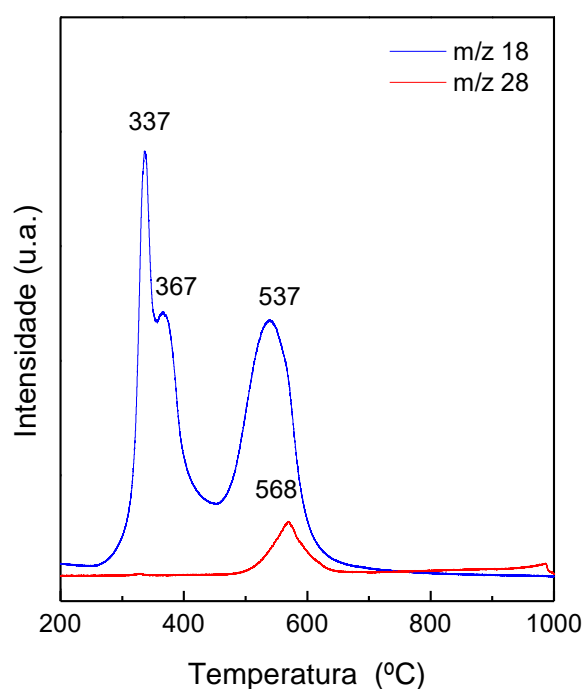


Figura 4.5 Perfil de formação de H_2O ($m/z = 18$) e CO ($m/z = 28$) obtido durante o TPC da amostra $Ni_{0,2}MoO_x$.

Para as amostras suportadas em sílica, o primeiro pico de formação de H_2O a 343 °C está relacionado com a redução $MoO_3 \rightarrow MoO_2$. O segundo pico de formação de H_2O a 507 °C, imediatamente antes do pico de CO (713 °C), pode estar relacionado com a transformação $MoO_2 \rightarrow \beta-Mo_2C$ (LEE; OYAMA; BOUDART, 1987).

Para as amostras suportadas em alumina, o primeiro pico de formação de H₂O ocorreu a 301 °C e pode estar relacionado à redução de NiMoO₄. Este óxido é reduzido a temperaturas na faixa de 250-400 °C e pode formar Ni⁰ e MoO₂ (YORK et al., 1997). O segundo pico de H₂O ocorreu a uma temperatura de 331 °C e pode ser atribuído à redução de MoO₃ devido ao *spillover* de H₂ do Ni⁰ formado. Finalmente, o pico final de formação de água ocorrendo na temperatura de 562 °C foi acompanhado pelo pico de CO ocorrendo a 674 °C, levando à transformação MoO₂ → β-Mo₂C (LEE; OYAMA; BOUDART, 1987).

Para todas as amostras suportadas em SiC, foram observados 5 picos de formação de água. O primeiro pode estar relacionado à redução de NiMoO₄, já que este óxido reduz na faixa de 250-400 °C e pode formar Ni⁰ e MoO₂. O segundo pico (aproximadamente 355 °C) pode estar relacionado à redução MoO₃ → MoO₂ das partículas de MoO₃ não suportadas. Para as partículas de MoO₃ suportadas, a redução de MoO₂ ocorre a uma temperatura mais alta (formação do terceiro pico) devido à interação com o suporte (495 °C). O último pico de água, que ocorre aproximadamente a 541 °C, pode estar relacionado à transformação MoO₂ → β-Mo₂C (LEE; OYAMA; BOUDART, 1987).

Observa-se para todas as amostras suportadas que há um segundo pico de formação de CO acima de 900 °C, que pode estar associado à formação de eteno (C₂H₄) que ocorre devido à ativação do CH₄ na superfície do carbetto de molibdênio segundo a reação $2 \text{CH}_{4s} \rightarrow 2 \text{CH}_{2s} + 4 \text{H}_s \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2$ (SOUSA, 2013). O monitoramento do sinal do íon m/z = 27, correspondente à espécie C₂H₃, permitiu confirmar a formação desse composto. O eteno é formado a altas temperaturas, pois nesse caso o processo de carburação já conduziu à formação de uma quantidade de carbetto suficiente para promover a reação $2 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2$.

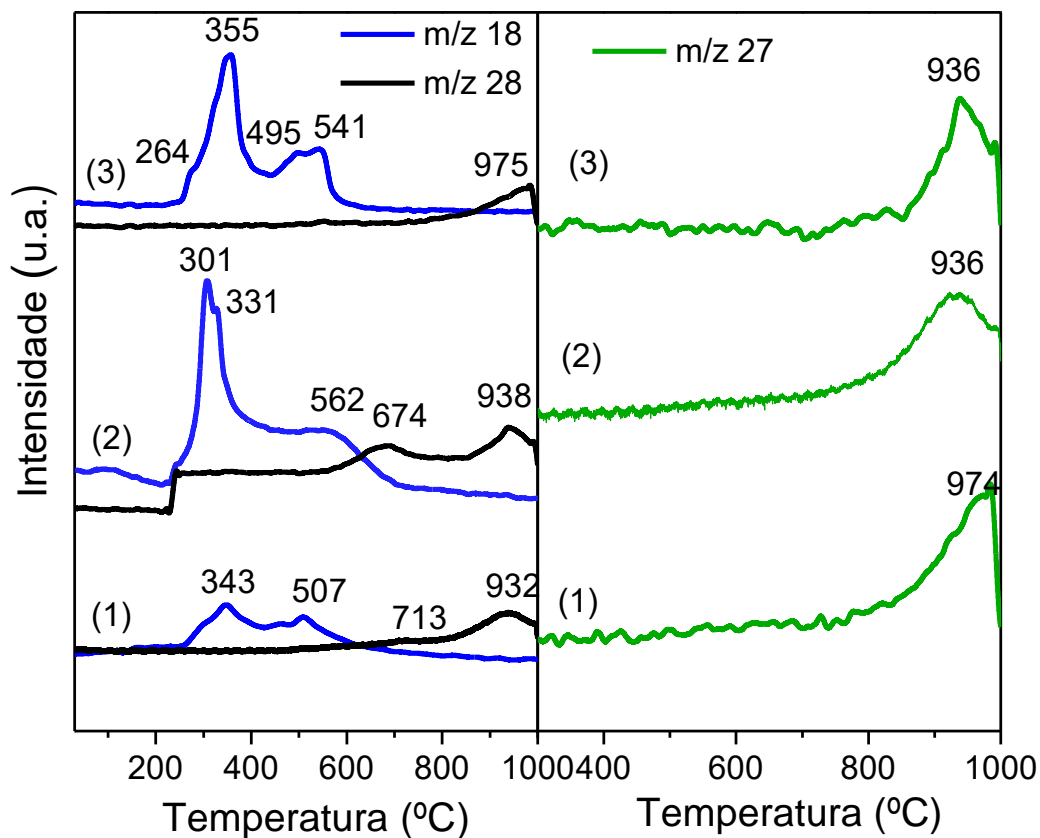


Figura 4.6. Perfil de formação de H₂O (m/z = 18), CO (m/z = 28) e do íon m/z=27 obtido durante o TPC das amostras (1) Ni_yMoO_x/SiO₂, (2) Ni_yMoO_x/Al₂O₃ e (3) Ni_yMoO_x/SiC.

4.2 Avaliação catalítica

4.2.1 Ni_{0,2}MoC_x

O catalisador mássico, já reportado na literatura, foi sintetizado e avaliado nas mesmas condições reacionais que os catalisadores suportados a fim de comparação. A Figura 4.7 compara as conversões de CH₄ e CO₂, em função do tempo de reação, a 800 °C para a amostra de Ni_{0,2}MoO_x carburada a 750 °C.

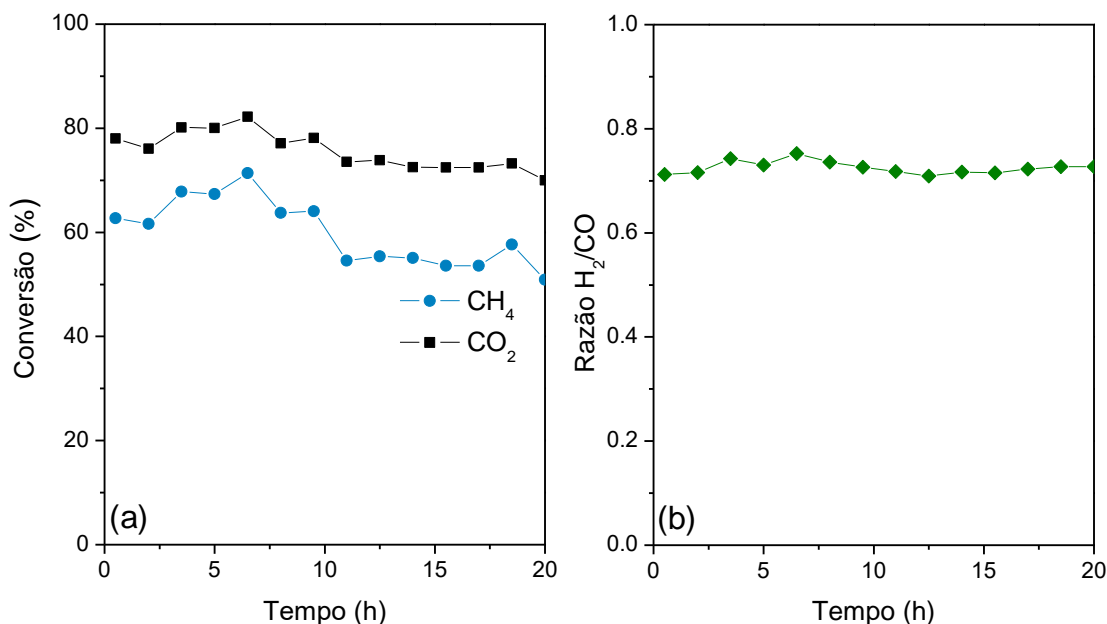
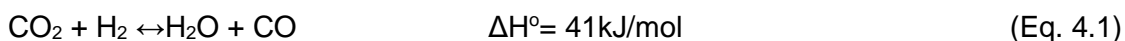


Figura 4.7 Conversão de CH₄, CO₂ (a) e razão H₂/CO (b) em função do tempo de reação, a 800 °C, para a amostra de Ni_{0,2}MoC_x carburada a 750 °C.

Observa-se que a conversão para o CH₄ foi em torno de 62% e a conversão para o CO₂ foi em torno de 76% o que mostra que o catalisador se manteve estável e ativo durante as 20h de reação.

O difratograma da amostra após 20 h (Figura 4.8) de reação apresentou picos referentes às fases β-Mo₂C e Ni⁰. Nestes casos, pode-se concluir que a taxa de decomposição do metano foi praticamente igual à taxa de ativação do CO₂, o que explica a atividade e estabilidade do catalisador nessas condições.

A Figura 4.7-b apresenta a razão H₂/CO em função do tempo de reação para os testes realizados com a amostra Ni_{0,2}MoO_x. A razão H₂/CO foi em torno de 0,71, próximo a 1, valor esperado pela estequiometria da DRM. O fato da razão H₂/CO ser menor do que 1 pode ser atribuído à reação reversa de deslocamento gás-água, representada na reação 5.1:



Nas condições do teste catalítico esta reação está em equilíbrio termodinâmico (SEHESTED et al., 2001) e ocorre em fase gasosa (TINGEY, 1965) independente da presença ou natureza do catalisador. A reação reversa de deslocamento gás-água faz com que parte do CO₂ alimentado ao reator reaja com o H₂ produzido na DRM, fazendo com que a razão H₂/CO fique abaixo de 1 e que a conversão do CO₂, em geral, seja maior do que a conversão do CH₄.

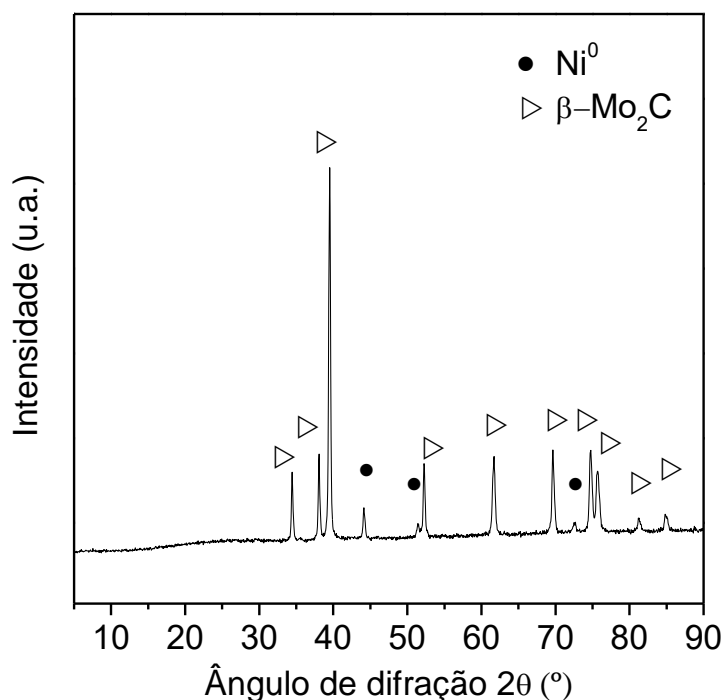


Figura 4.8 Difratogramas da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ após 20 h de reação a 800°C .

4.2.2 $\text{Ni}_y\text{MoC}_x/\text{SiO}_2$

A Figura 4.9 mostra as conversões de CH_4 e CO_2 , em função do tempo de reação, a 800°C para as amostras $\text{Ni}_y\text{MoC}_x/\text{SiO}_2$ carburadas a 750°C . A conversão de CH_4 para razões molares $\text{Ni}/\text{Mo} = 0,2$ e $0,3$ (02NiMoSi e 03NiMoSi) foi na faixa de 15-20% e a conversão de CO_2 foi em torno de 30%. Já para o catalisador 04NiMoSi, as conversões foram em torno de 67% para o CH_4 e 76,5% para o CO_2 . Apesar dos altos valores de conversão, estes oscilaram durante as 20 horas de reação, mostrando um comportamento instável deste catalisador. As razões H_2/CO de 0,3 - 0,4 (para 02NiMoSi e 03NiMoSi) e 0,75 (04NiMoSi) foram menores que 1, valor esperado pela estequiometria da reforma seca.

Os catalisadores tradicionalmente utilizados para reforma seca, como o Ni, geralmente desativam devido à deposição de carbono em sua superfície durante a reação (YORK et al., 1997), o que leva ao bloqueio dos sítios ativos e ao entupimento do reator. No entanto, no caso dos catalisadores de carbeto de molibdênio, a desativação normalmente observada é associada à sua oxidação em MoO_2 que ocorre devido à ativação da molécula de CO_2 (CLARIDGE et al., 1998; HAKIM; SARI, 2013; TINGEY, 1965; YORK et al., 1997; ZANGANEH; REZAEI; ZAMANIYAN, 2013).

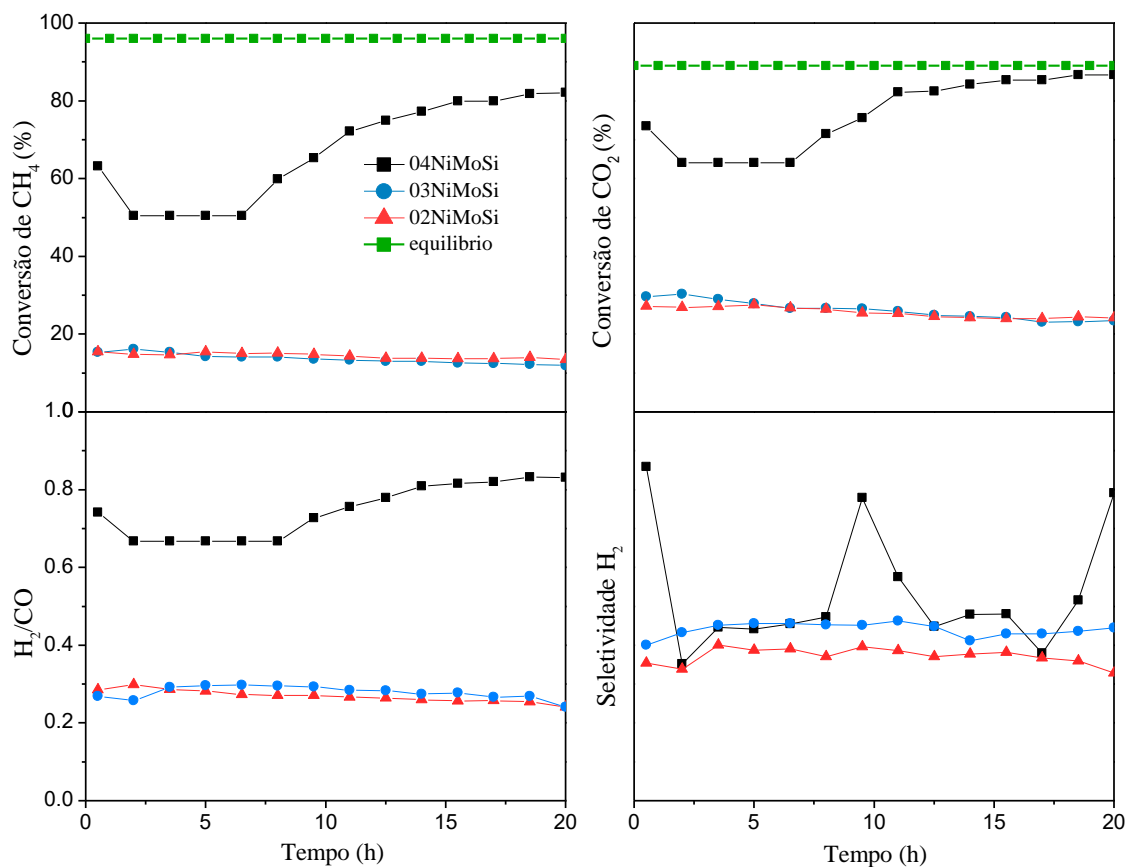


Figura 4.9. Conversão de CH_4 e CO_2 , razão H_2/CO e seletividade de H_2 em função do tempo de reação, a $800\text{ }^\circ\text{C}$, para a amostra de $\text{Ni}_y\text{MoC}_x/\text{SiO}_2$ carburada a $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Com o objetivo de investigar a causa da baixa atividade dos catalisadores 02NiMoSi e 03NiMoSi , as amostras de $\text{Ni}_y\text{MoC}_x/\text{SiO}_2$ foram analisadas por DRX imediatamente após o teste catalítico e os resultados estão apresentados na Figura 4.10. Os difratogramas de todas os catalisadores mostraram picos relacionados ao MoO_2 (PDF # 32-0671) confirmando que a desativação durante a reação ocorreu devido à oxidação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$.

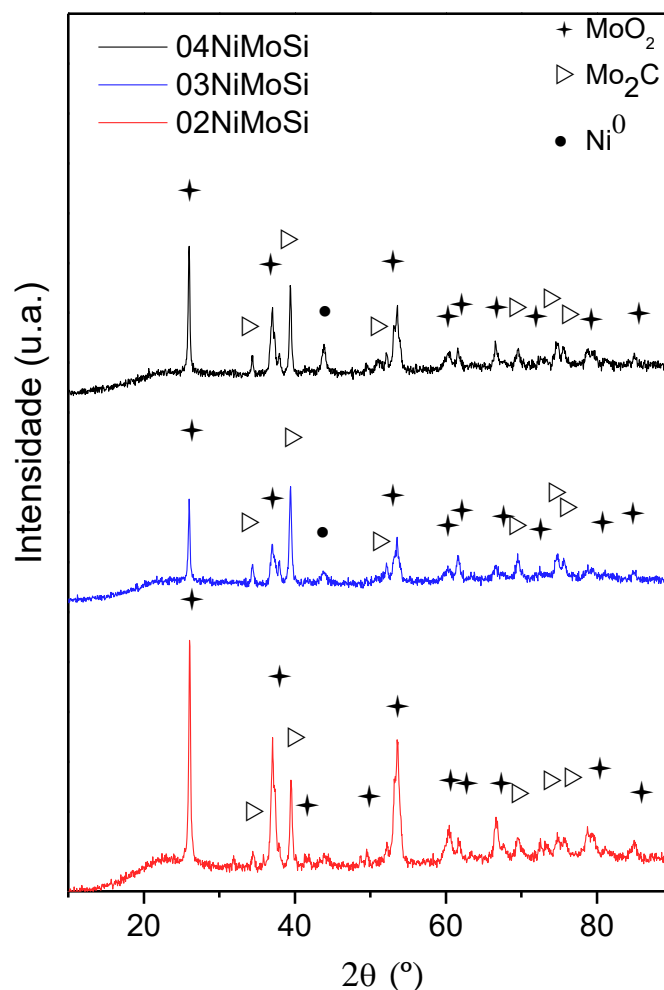


Figura 4.10. Difratogramas de RX das amostras Ni_yMoC_x/SiO_2 após 20 h de reação, carburadas à 750 °C.

O desempenho ruim e instável dos catalisadores suportados em SiO_2 pode ser atribuído às fracas interações entre MoO_3 e Ni com a SiO_2 e sua incapacidade de promover uma boa dispersão das partículas na superfície do suporte (GONZA et al., 2005), como pode ser visto no DRX dessas amostras. Além disso, as interações fracas entre o Ni e a SiO_2 permitem que as partículas de Ni se movam ao longo da superfície (MO et al., 2014). Essa mobilidade do Ni pode inviabilizar o contato íntimo entre as fases Ni e Mo_2C , responsável pela estabilidade dos catalisadores.

Essa estabilidade deve-se ao ciclo de oxidação-recarburação da fase de carbetto, relatado anteriormente na literatura. De acordo com este ciclo, o Ni promove a reação de decomposição de CH_4 , como mostrado na Eq. [4.2]



O β - Mo_2C é responsável pela ativação do CO_2 (Eq [4.3]).



Durante a ativação de CO_2 ocorre a formação de O_2 adsorvido, responsável pela oxidação de Mo_2C a MoO_2 . Por outro lado, o carbono formado em sítios de Ni permite que o MoO_2 seja (re) carburado a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e, assim, a estabilidade e a atividade do sistema são mantidas durante a reação.

4.2.3 $\text{Ni}_y\text{MoC}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Para os catalisadores suportados em Al_2O_3 , o desempenho catalítico variou de acordo com o teor de Ni (Figura 4.11). O catalisador 02NiMoAl apresentou baixos valores de conversão, em torno de 10%. Para este catalisador, a razão H_2/CO foi de 0,18, valor inferior ao obtido para todos os demais catalisadores e bem abaixo de 1, valor esperado pela estequiometria da reação.

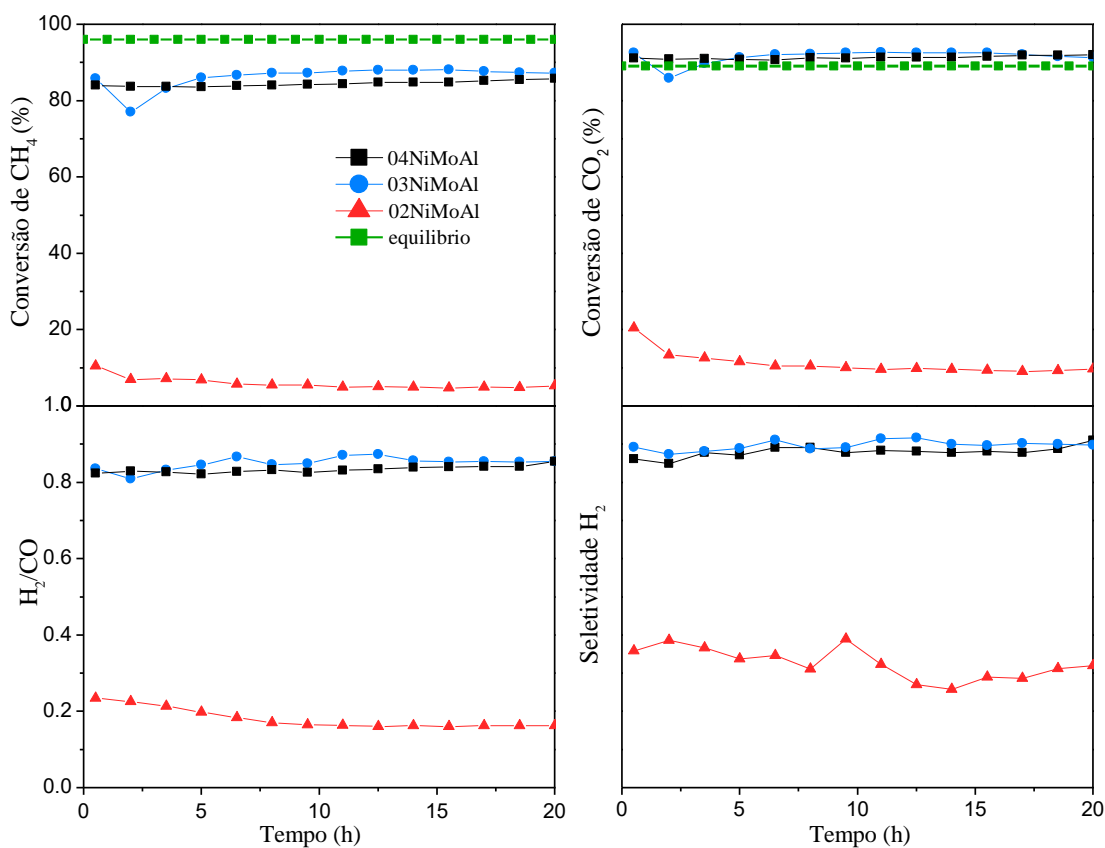


Figura 4.11. Conversões de CH_4 e CO_2 , razão H_2/CO e seletividade de H_2 em função do tempo de reação, a $800\text{ }^\circ\text{C}$, para as amostras $\text{Ni}_y\text{MoC}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ carburadas a $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Para investigar melhor as causas da desativação do catalisador 02NiMoAl, foi realizada uma análise de DRX após 20 h de reação (Figura 4.12). O difratograma apresentou picos de difração relacionados à espécie MoO_2 e a ausência de picos de β -

Mo₂C, indicando que todo o carbeta foi oxidado durante o teste catalítico, o que causou a desativação do 02NiMoAl.

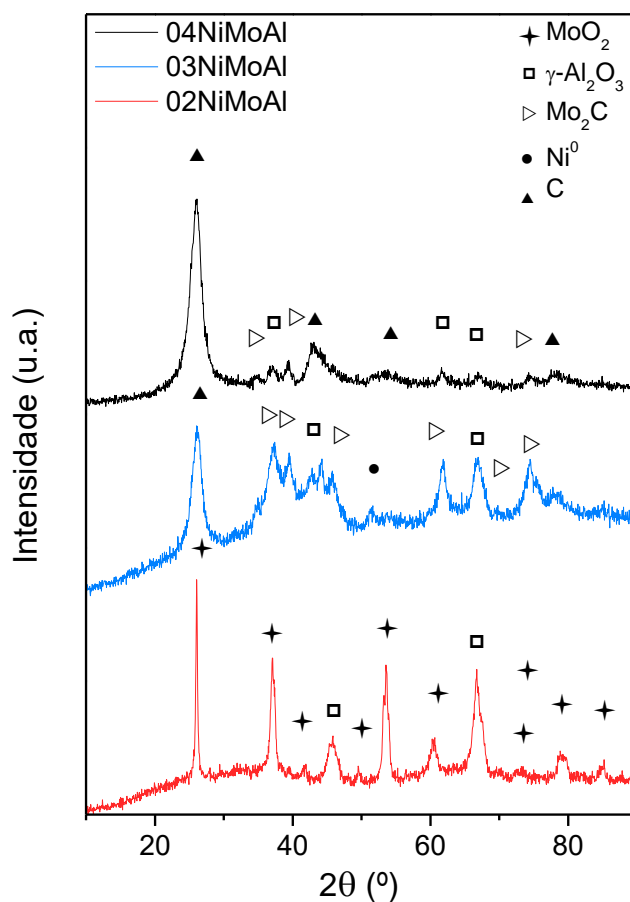


Figura 4.12 Difratomogramas de RX das amostras Ni_yMoC_x/Al₂O₃ após 20 h de reação, carburadas à 750 °C.

Os catalisadores 03NiMoAl e o 04NiMoAl foram ativos e estáveis durante as 20 horas de reação. Como a condição de reação do catalisador que desativou (02NiMoAl) foi idêntica à dos catalisadores que não desativaram (03NiMoAl e 04NiMoAl), a ocorrência desse fenômeno indesejado pode ser atribuída à perda de Ni da superfície através da migração deste para a rede da alumina, formando aluminatos de níquel (NiAl₂O₄). Devido à sobreposição dos padrões de DRX da γ -Al₂O₃ e NiAl₂O₄, é difícil identificar claramente as fases de aluminato de níquel por DRX (ZHANG et al., 2017).

Embora a formação de aluminatos possa ter ocorrido para todos os catalisadores suportados em alumina, os catalisadores 03NiMoAl e 04NiMoAl possuem um maior teor de Ni, portanto houve apenas uma migração parcial de Ni para a rede de alumina. Assim, uma quantidade suficiente de Ni permaneceu na superfície do catalisador, permitindo contato íntimo entre o Ni e o carbeta de molibdênio, um requisito para a manutenção do ciclo de oxidação-recarburação da fase carbeta.

De fato, nos difratogramas das amostras com maiores teores de Ni (03NiMoAl e 04NiMoAl), a presença das fases β -Mo₂C e Ni⁰ e a ausência de linhas de difração relacionadas ao MoO₂ indica que esses catalisadores permaneceram ativos e estáveis devido à existência da fase Mo₂C.

Além dos picos de difração de β -Mo₂C, Ni⁰ e Al₂O₃, os difratogramas mostraram a presença de picos de difração relacionados ao carbono a $2\theta = 26,4^\circ$ (PDF # 41-1487), o que é consistente com a maior quantidade de Ni presente nestes catalisadores, o principal responsável pela decomposição de CH₄. Embora o suporte de alumina tenha propriedades interessantes para uso em catálise, os sítios ácidos da alumina promovem a deposição de carbono, gerando um efeito negativo na estabilidade e atividade do catalisador (DIEUZEIDE et al., 2015), uma vez que o Ni também favorece a deposição de carbono.

As conversões de equilíbrio da DRM nas condições de 1073 K e 1 atm, com relação CO₂/CH₄ de 1, são $X^{Eq}_{CH_4} = 96,3\%$ e $X^{Eq}_{CO_2} = 88,6\%$. Como o equilíbrio termodinâmico foi calculado considerando o carbono sólido, os valores de conversão de CH₄ abaixo do equilíbrio demonstram resistência à deposição de carbono (NIKOO; AMIN, 2011b). Como pode ser observado, os catalisadores suportados em Al₂O₃ apresentaram conversões de CH₄ mais próximas do equilíbrio e maior deposição de carbono. Embora as conversões de equilíbrio de CO₂ tenham sido menores que o CH₄ na temperatura avaliada, as conversões de CO₂ foram sempre superiores às do CH₄ experimentalmente. Esse fato ocorre devido à reação reversa de deslocamento gás-água.

Sabe-se que em sistemas com altas dispersões, a camada de MoO₃ pode se tornar tão fina que aumenta a quantidade de MoO₃ em contato com o suporte. Existem várias conseqüências possíveis devido à interação entre o MoO₃ e o suporte. A primeira é que uma reação pode ocorrer entre o óxido e o suporte gerando um composto na superfície (por exemplo, Al₂(MoO₄)₃), que pode ser difícil de converter em carbetos (BRUNGS et al., 2000).

A segunda é a formação de uma camada de carbetos tão fina que, se ocorrer a desativação, não haverá carbono carbídico suficiente para se deslocar para a superfície e estabilizar o catalisador (BRUNGS et al., 2000).

Além disso, a superfície do MoO₃ pode interagir com o suporte, de modo que a transição de MoO₃ para Mo₂C se torna mais difícil, ou, a oxidação de Mo₂C para MoO₂ mais fácil (BRUNGS et al., 2000). Neste caso, para os catalisadores suportados em SiO₂ e Al₂O₃, supõe-se que a interação de MoO₃ com um suporte contendo oxigênio pode facilitar a oxidação de Mo₂C a MoO₂.

4.2.4 Ni_yMoC_x/SiC

Como pode-se observar na Figura 4.13, os catalisadores suportados em SiC foram ativos e estáveis nas condições testadas com conversões de CH₄ de 80% e conversões de CO₂ de 90%, independentemente da relação Ni/Mo. A taxa de decomposição de CH₄ foi aproximadamente igual à taxa de ativação de CO₂, que manteve o catalisador estável e ativo ao longo de 20 horas de reação. As razões H₂/CO apresentaram valores em torno de 0,8, indicando uma baixa ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água.

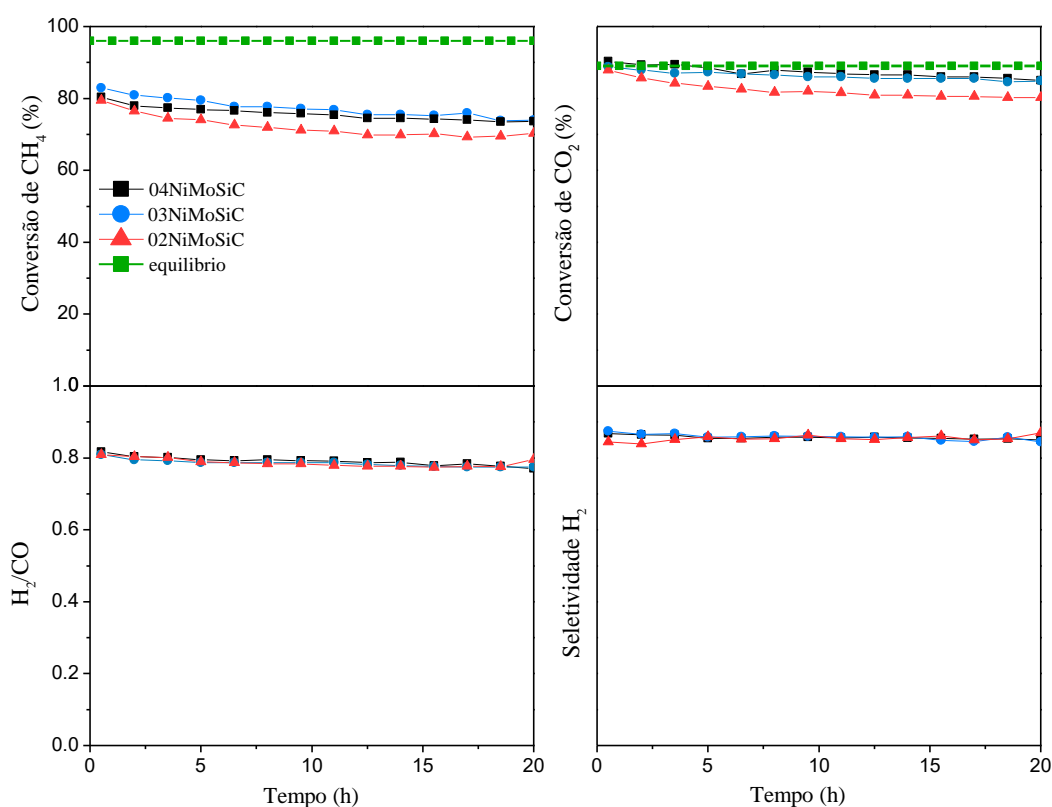


Figura 4.13. Conversões de CH₄ e CO₂, razão H₂/CO e seletividade de H₂ em função do tempo de reação, a 800 °C, para as amostras Ni_yMoC_x/SiC carburadas a 750 °C.

A análise de DRX das amostras suportadas em SiC após 20 horas de reação (Figura 4.14) apresentou picos relacionados ao suporte SiC, e as fases Mo₂C e Ni⁰. A coexistência das fases de carbeto de molibdênio e níquel metálico explicam a estabilidade e a atividade desses catalisadores.

Diversos fatores podem estar relacionados à boa estabilidade e atividade dos catalisadores suportados em SiC, dentre eles, a alta condutividade térmica, alta resistência mecânica e alta taxa de transferência de massa do material SiC, o que favorece a redução de pontos quentes, diminui a queda de pressão e diminui a

deposição de carbono durante a reação de reforma seca do metano (GAO et al., 2017a). O rendimento de H_2 , bem como a relação H_2/CO , é um indicador da ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água. A ocorrência dessa reação indesejável também é evidenciada pelo excesso de consumo de CO_2 em relação ao CH_4 , de acordo com a estequiometria da reação de reforma seca (PAWAR et al., 2015). Portanto, os catalisadores que apresentaram as maiores conversões, também apresentaram maiores rendimentos de H_2 .

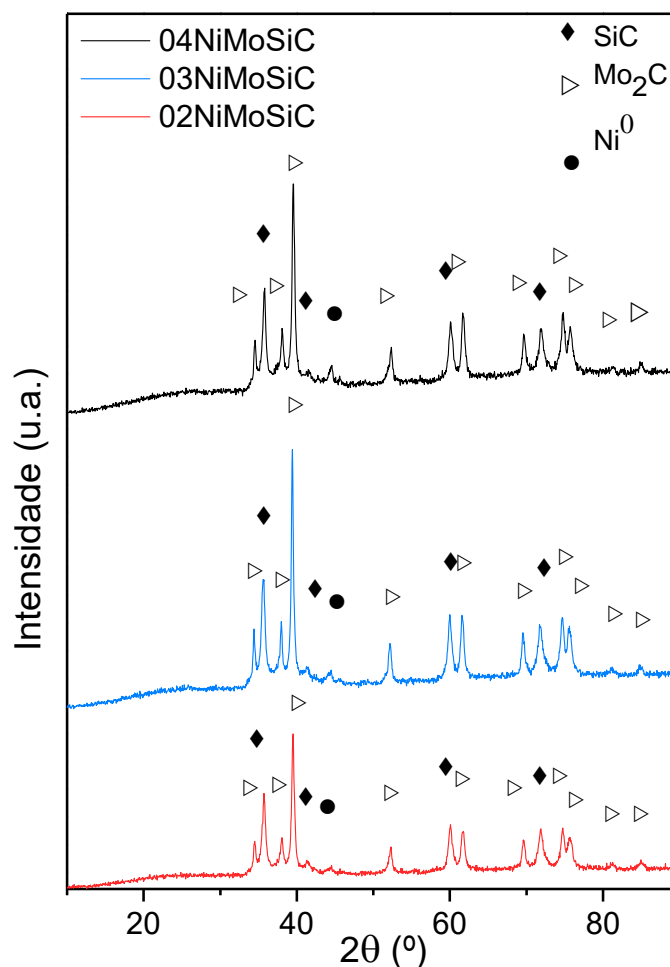


Figura 4.14 Difratogramas de RX das amostras Ni_yMoC_x/SiC após 20 h de reação, carburadas à 750 °C.

O software JADE foi usado para calcular o tamanho do cristalito e os resultados são mostrados na Tabela 4.3. Sabe-se que, de acordo com o mecanismo proposto para formação de carbono, o tamanho da partícula de níquel influencia significativamente a taxa de nucleação de carbono, pois a formação de carbono começa mais dificilmente em catalisadores que possuem tamanhos de cristalitos menores (SEHESTED et al., 2001).

Tabela 4.3 Tamanho de cristalito dos carbetos sintetizados antes e após 20 h de reação.

Amostras	Tamanho de cristalito (nm)			
	Antes da reação		Após a reação	
	$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	Ni^0	$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$	Ni^0
NiMoO_x	41	34	44	50
SiO_2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$\text{Ni}_{0,2}\text{Mo}/\text{SiO}_2$	7,7	12,4	31,1	9
$\text{Ni}_{0,3}\text{Mo}/\text{SiO}_2$	7,8	7	32,8	7,5
$\text{Ni}_{0,4}\text{Mo}/\text{SiO}_2$	15,1	14,7	34,2	15,5
Al_2O_3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$\text{Ni}_{0,2}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,7	4,6	n.a.	12,9
$\text{Ni}_{0,3}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,0	4,2	4,9	9,7
$\text{Ni}_{0,4}\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,5	17,1	8,1	14,7
SiC	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
$\text{Ni}_{0,2}\text{Mo}/\text{SiC}$	14,3	11,5	27,7	10,5
$\text{Ni}_{0,3}\text{Mo}/\text{SiC}$	14,4	23,3	36,8	10,7
$\text{Ni}_{0,4}\text{Mo}/\text{SiC}$	14,6	18,2	34,9	13,3

Pode-se observar que no geral, exceto para os catalisadores suportados em SiC, os cristalitos de Ni aumentaram de tamanho após 20 h de reação, indicando uma leve sinterização. Embora os catalisadores suportados em Al_2O_3 tenham apresentado menor tamanho de cristalito de Ni, foram os que mais formaram carbono durante a reação, uma vez que menores tamanhos de partículas de Ni também promovem a decomposição de CH_4 (SHI et al., 2014; WANG; LIU; XU, 2009).

A diminuição do tamanho de cristalito de Ni após 20 h de reação nos catalisadores suportados em SiC pode ajudar a explicar a menor formação de carbono verificada nestes catalisadores.

Geralmente, o alto desempenho catalítico está associado ao pequeno tamanho de partícula (MA et al., 2016), portanto, com relação à $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, é possível observar que os catalisadores suportados em Al_2O_3 apresentaram menores tamanhos de cristalito e,

de fato, apresentaram as maiores conversões de CH₄ e CO₂. No entanto, foram também os catalisadores que apresentaram maior formação de carbono. Para todos os catalisadores houve um ligeiro aumento no tamanho dos cristalitos de β-Mo₂C após a reação, indicando que houve uma leve sinterização durante a reação. Este resultado pode ser explicado considerando a alta temperatura usada na corrida catalítica.

O comportamento promissor dos catalisadores suportados em SiC levou ao estudo de outras condições de reação, como a relação CH₄/CO₂ na reação.

CH₄ e CO₂ não estão na estequiometria 1:1 em fontes como o biogás e o gás natural. Portanto, a existência de um catalisador que seja ativo em condições com excesso de CH₄ ou CO₂ seria interessante. Em vista disso, os catalisadores Ni_yMoC_x/SiC foram testados com relações CH₄/CO₂ iguais a 0,6 (Figura 4.15a) e 1,5 (Figura 4.15b).

Quando a relação CH₄/CO₂ foi de 0,6, o catalisador 04NiMoSiC foi o único cujas conversões permaneceram constantes ao longo de 20 horas de reação, com conversões de CH₄ em torno de 95% e de CO₂ em torno de 75%. No entanto, esses valores estão dentro da faixa dos valores esperados de acordo com a termodinâmica da reação, onde para as relações CH₄/CO₂ entre 1-2 a conversão de CH₄ seria entre 95-100% e a conversão de CO₂ entre 68-87% (ARORA; PRASAD, 2016), dificultando a avaliação da estabilidade do catalisador. Os valores da razão H₂/CO ficaram em torno de 0,7, o que indica a baixa ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água. O catalisador com menor teor de Ni apresentou o pior resultado dentre os três.

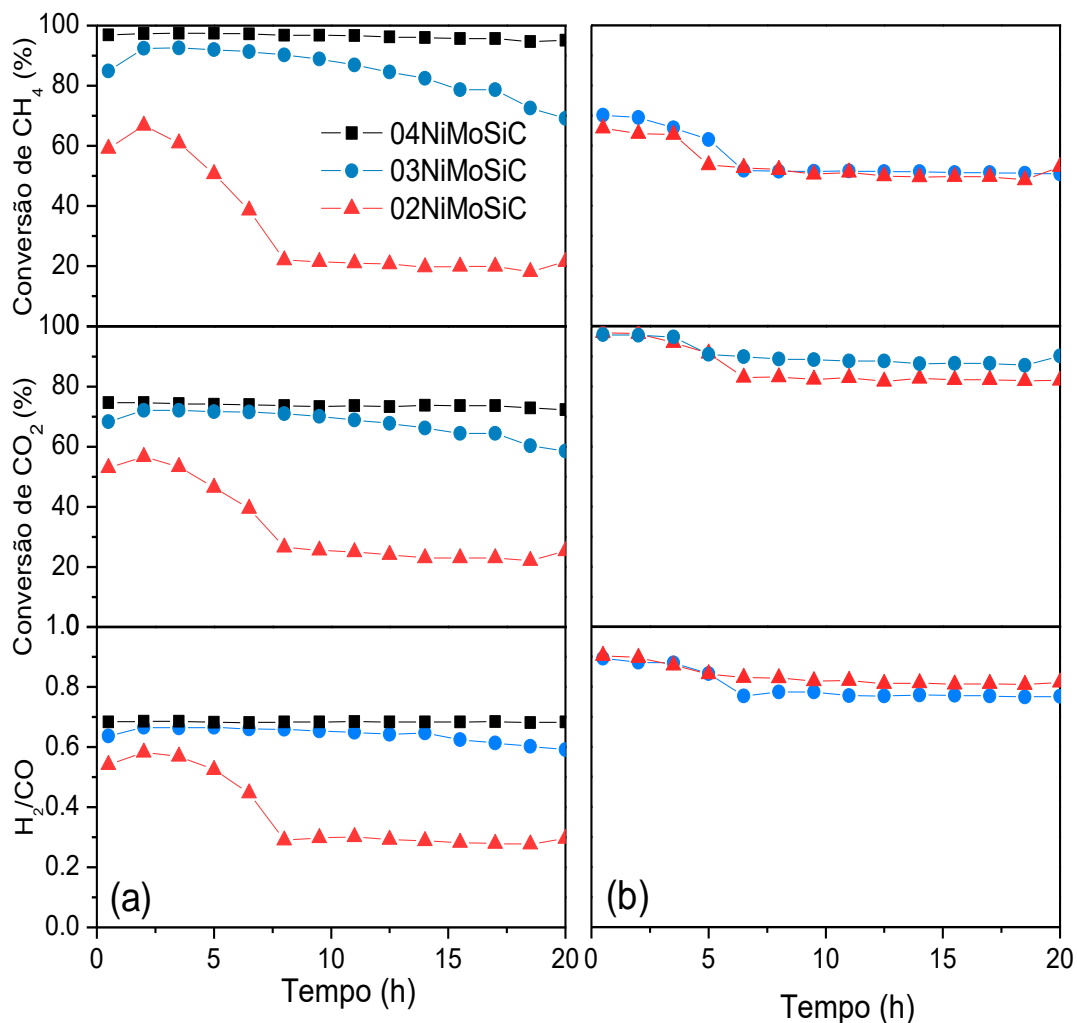


Figura 4.15. Conversões de CH_4 e CO_2 e razão H_2/CO em função do tempo de reação, a 800°C , para as amostras $\text{Ni}_y\text{MoC}_x/\text{SiC}$ com razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2=0.6$ (a) e 1.5 (b).

A baixa atividade/desativação dos catalisadores com razão $\text{Ni}/\text{Mo} = 0,3$ e $0,2$ foi provavelmente devido à oxidação de Mo_2C a MoO_2 , causada pelo excesso de CO_2 na reação, verificado por DRX realizado com as amostras após 20 h de reação (Figura 4.16a). Os difratogramas confirmaram a presença de picos relacionados à MoO_2 . No entanto, o catalisador que não desativou, 04NiMoSiC , apresentou apenas linhas de difração relacionadas ao suporte e às fases ativas Ni^0 e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$.

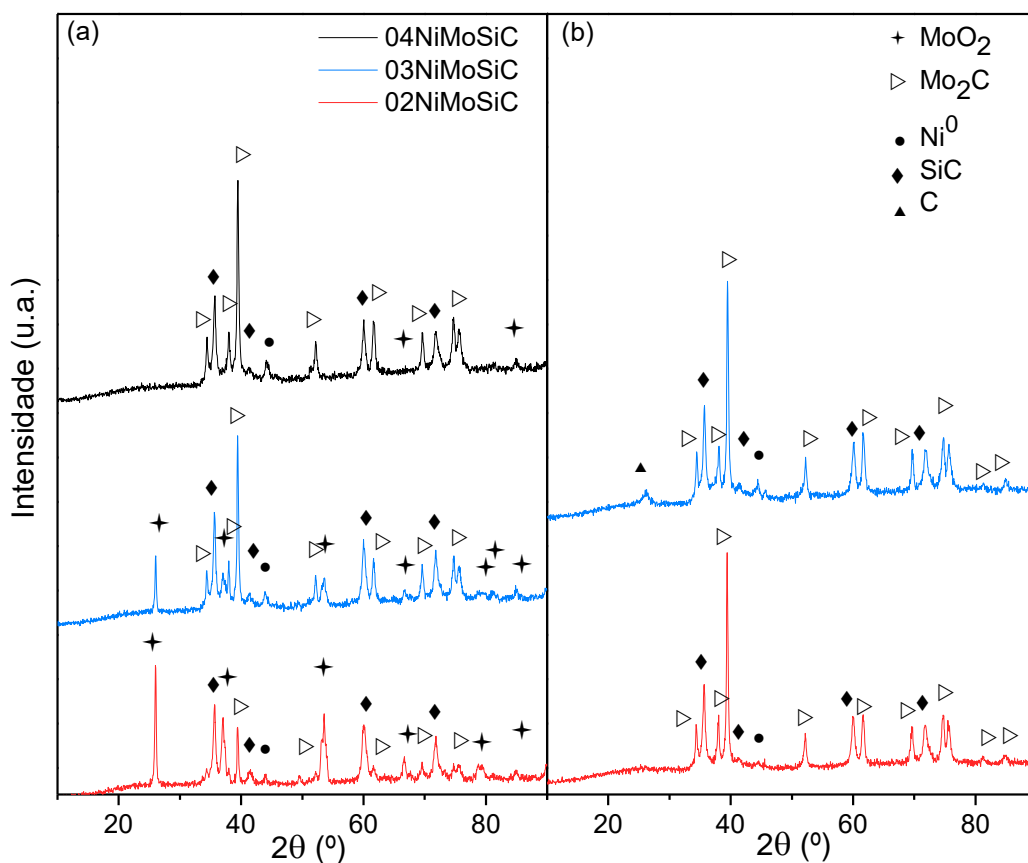


Figura 4.16 Difratogramas de RX das amostras $\text{Ni}_y\text{MoC}_x/\text{SiC}$ após 20 h de reação, carburadas a 750 °C, com razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2=0.6$ (a) e 1.5 (b).

Quando a relação CH_4/CO_2 foi de 1,5, o excesso de metano na alimentação levou a uma desativação inicial dos catalisadores, mas que depois mantiveram as conversões constantes. Os valores da razão H_2/CO foram bons, em torno de 0,8, o que indicou baixa ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água. Os difratogramas pós-reação (Figura 4.16b) das amostras 02NiMoSiC e 03NiMoSiC mostraram linhas de difração de carbono grafítico, além das linhas do suporte e das fases ativas do catalisador, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni^0 . O catalisador permaneceu estável. A presença de linhas de difração relacionadas ao carbono grafite no catalisador com maior teor de Ni era esperada, uma vez que havia excesso de metano nas condições de reação e o Ni é responsável pela decomposição das moléculas de CH_4 . Durante a reação com o catalisador 03NiMoSiC, a formação de carbono foi tão intensa que o catalisador com maior teor de Ni, 04NiMoSiC, não foi testado nesta condição, a fim de evitar o entupimento/quebra do reator.

4.3 Cálculo do TOF e avaliação de limitações por transferência de massa

A Tabela 4.4 compara o desempenho dos catalisadores em termos de TOF, medida na temperatura de 800 °C. A frequência de reação (TOF) foi calculada com base no número de sítios de Ni na superfície. A dispersão do níquel (D, %) foi calculada a partir do tamanho de partícula de Ni (d, nm) obtido por DRX, considerando nanopartículas esféricas (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 1989; SINGH et al., 2008) segundo a Equação 4.4:

$$D = \frac{101.08}{d} \quad [\text{Eq. 4.4}]$$

A frequência de reação (TOF) dos catalisadores variou de 2,1 a 39,2 s⁻¹. Estes resultados foram muito superiores aos resultados de Wei e Iglesia (WEI; IGLESIA, 2004) e Sales et al. (SALES et al., 2018), que obtiveram TOF para DRM a 823 K em torno de 2,0 s⁻¹ sobre o catalisador Ni/MgO e 1,55 s⁻¹ sobre o catalisador LaNiO₃/Al₂O₃, respectivamente.

Tabela 4.4. Teor de Ni, dispersão, taxa inicial de reação e TOF dos catalisadores na DRM a 800 °C.

Catalisador	Teor de Ni (%)	Dispersão (%)	Ni ⁰ superficial moles/gcat (μmol/g)	-(r _A) (kmol/s.kgcat)	TOF (s ⁻¹)
02NiMo	20	3,0	1,1x10 ⁻⁶	3,4	11,4
02NiMoSi	2,5	11,2	4,7x10 ⁻⁴	1,2	4,1
03NiMoSi	3,7	13,5	8,5x10 ⁻⁴	0,6	2,1
04NiMoSi	4,9	6,5	5,4x10 ⁻⁴	1,6	5,2
02NiMoAl	2,5	7,8	3,3x10 ⁻⁴	1,2	4,1
03NiMoAl	3,7	10,4	6,6x10 ⁻⁴	11,8	39,2
04NiMoAl	4,9	6,9	5,7x10 ⁻⁴	11,7	39,0
02NiMoSiC	2,5	9,7	4,0x10 ⁻⁴	11,6	38,8
03NiMoSiC	3,7	9,4	5,9x10 ⁻⁴	9,0	30,2
04NiMoSiC	4,9	7,6	6,3x10 ⁻⁴	8,5	28,4

A existência de limitações difusionais foi verificada pelo cálculo do critério de Mears para difusão externa (Eq. 4.5) e Weisz-Prater para difusão interna (Eq. 4.6), segundo os quais, se não houver limitações de difusão, as seguintes condições são satisfeitas (OYAMA et al., 2008):

$$\frac{-r_A' \rho_b R n}{k_c C_{Ab}} < 0.15 \quad [\text{Eq. 4.5}]$$

$$C_{WP} = \frac{-r_{A(\text{obs})} \rho_c R^2}{D_{eff} C_{As}} < 1 \quad [\text{Eq. 4.6}]$$

Para o critério de Mears, $-r_A'$ é a taxa de reação (kmol/kg-cat·s), n é a ordem de reação, R é o raio de partícula de catalisador (m), ρ_b é a densidade aparente do leito de catalisador (kg/m³), ρ_c é a densidade do catalisador sólido (kg/m³), C_{Ab} é concentração *bulk* de A (kmol/m³), k_c é o coeficiente de transferência de massa (m/s).

Os cálculos dos critérios de Mears, apresentados na Tabela 4.3, deram resultados no intervalo 0,0004 - 0,01 a 800 °C, que são muito inferiores a 0,15, portanto é possível concluir que não houve limitações de transferência de massa externa (OYAMA et al., 2008).

Para o critério de Weisz-Prater, $-r'_{A(\text{obs})}$ é a taxa de reação observada (kmol/kg-cat.s), R é o raio de partícula de catalisador (m), ρ_c é a densidade do catalisador sólido (kg/m³), D_{eff} é a difusividade da fase gasosa (m²/s) dada por:

$$D_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{D_b} + \frac{1}{D_{Kn}}} \quad [\text{Eq. 4.7}]$$

onde D_b é a difusividade no *bulk* (cm² s⁻¹) (CREMASCO, 2002):

$$D_b = D_{AB} \frac{\varepsilon_p}{\tau} = \left[\frac{1.858 \times 10^{-3} T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \right] \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad [\text{Eq. 4.8}]$$

e D_{Kn} é a difusividade de Knudsen (cm² s⁻¹). Como a difusividade de Knudsen foi bem menor que a difusividade *bulk*, $D_{eff} \approx D_{Kn}$, e:

$$D_{Kn} = v \frac{d_p}{3} \quad [\text{Eq. 4.9}]$$

onde d_p é o diâmetro de poro (cm) e v é a velocidade dos gases (cm/s) (SILVA et al., 2016).

Os valores para o critério de Weisz-Prater (Tabela 4.5) ficaram na faixa de 8×10^{-5} - 7×10^{-3} para todos os catalisadores, valores bem menores do que 1, indicando que nessas condições, não houve limitações por difusão interna (OYAMA et al., 2008).

Tabela 4.5 Avaliações dos critérios de Mears e Weisz-Prater para os catalisadores testados a 800 °C e 1 atm.

Catalisador	Criterio WP	Criterio de Mears
02NiMoSi	$8,26 \times 10^{-5}$	0,000447
03NiMoSi	$7,63 \times 10^{-4}$	0,000413
04NiMoSi	$1,22 \times 10^{-4}$	0,000662
02NiMoAl	$1,54 \times 10^{-4}$	0,000546
03NiMoAl	$6,57 \times 10^{-3}$	0,010652
04NiMoAl	$2,34 \times 10^{-3}$	0,009336
02NiMoSiC	$4,49 \times 10^{-4}$	0,006187
03NiMoSiC	$6,49 \times 10^{-4}$	0,007268
04NiMoSiC	$5,86 \times 10^{-4}$	0,007183

4.4 Caracterização pós-reação

4.4.1 Análise termogravimétrica

O comportamento térmico dos carbetos frescos e dos catalisadores após reação foi estudado pela técnica de TGA, e os espectros estão mostrados na Figura 4.17. De acordo com a literatura (BELZUNCE; MENDIOROZ; HABER, 1998; CHEN et al., 2018; KITTYANAN et al., 2000; NAVARRO; FIERRO, 2007; SHAFEI; PHILIP, 1995), o pico localizado abaixo de 100 °C refere-se à evolução da água fisicamente adsorvida da superfície externa.

Um ganho de massa entre 300 e 500 °C foi detectado para todos os catalisadores, antes e depois da reação, acompanhado de um pico exotérmico, que pode ser atribuído à oxidação do Mo₂C. O ganho de massa nessa região é um fenômeno observado em todos os catalisadores à base de carbeto de Mo (LIU et al., 2001; RAHMAN; SRIDHAR; KHATIB, 2018), o que é explicado pela reação entre Mo₂C e O₂ que resulta na formação de MoO₃, que possui maior massa molecular que Mo₂C.

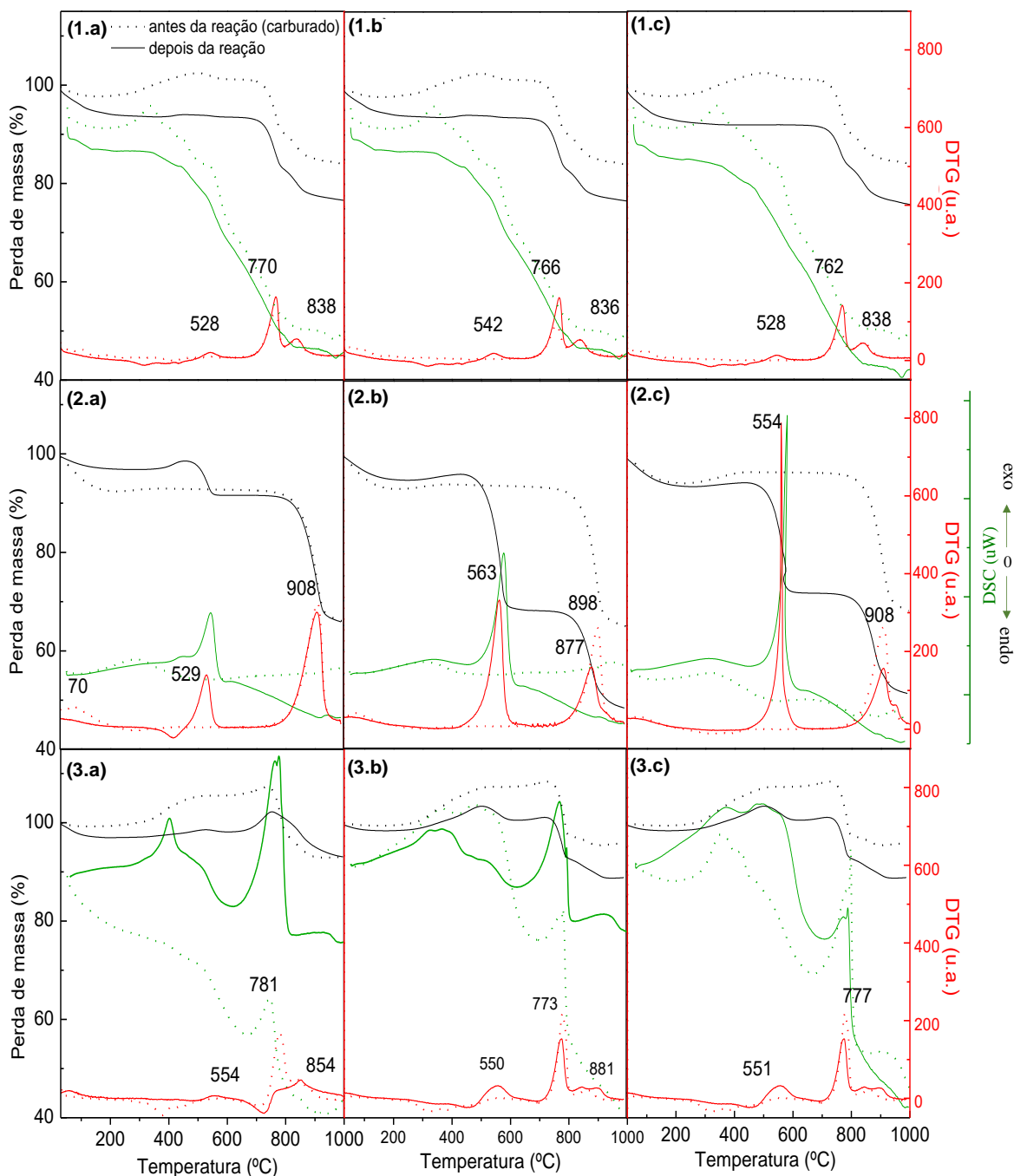


Figura 4.17. Perfis de TG, DTG e DSC dos catalisadores suportados em SiO_2 (1), Al_2O_3 (2) e SiC (3), de acordo com a razão Ni/Mo: (a) $\text{Ni}_{0.2}\text{MoC}_x/\text{suporte}$, (b) $\text{Ni}_{0.3}\text{MoC}_x/\text{suporte}$ e (c) $\text{Ni}_{0.4}\text{MoC}_x/\text{suporte}$, antes da reação (carburados $750^\circ\text{C}/2\text{h}$) e após 20h de reação a 800°C .

Uma perda de massa em torno de 550°C , acompanhada por um pico exotérmico, foi identificada como oxidação de coque (ZOU et al., 2016a, 2017). Esses picos foram mais intensos para os catalisadores que de fato apresentaram maior formação de carbono durante a reação, as amostras suportadas em Al_2O_3 , especificamente, a amostra 04NiMoAl (Figura 4.17-2.c). Essas amostras também apresentaram um pico exotérmico bem definido a 563°C , o que também pode indicar a

oxidação de carbono gráfico (LLOBET et al., 2015; N PEGIOS et al., 2018; YU et al., 2012).

Em temperaturas em torno de 800 °C, óxidos intermediários de Mo transformaram-se na forma mais estável, MoO₃ (MIR; SHARMA; PANDEY, 2017). O último pico em temperaturas mais altas (acima de 800 °C), pode estar associado à sublimação do MoO₃ (ALCONCHEL et al., 2008).

A maior perda de massa foi verificada nos catalisadores suportados em Al₂O₃, que, de fato, foram os que apresentaram a maior formação de carbono pós-reação segundo o DRX, sendo este efeito mais evidente no catalisador com maior teor de Ni, o 04NiMoAl.

Os catalisadores suportados em SiC apresentaram a menor variação de massa antes e após reação, ressaltando mais uma vez a superioridade deste suporte em relação aos demais com relação à resistência à formação de carbono durante a reação.

4.4.2 Espectroscopia Raman

Para confirmar a presença de carbono na superfície dos catalisadores, a espectroscopia Raman foi realizada. As Figuras 4.18 e 4.19 mostram os espectros dos catalisadores após a reação. Nos catalisadores que apresentaram alguma banda de frequência vibracional, estas foram localizadas em 1330 e 1580 cm⁻¹, indicando a existência de duas espécies distintas de carbono na superfície dos catalisadores. A banda D é referente ao modo Raman de estiramento da ligação C-C devido a estruturas de carbono defeituosas e geralmente está associada a um carbono amorfo (a-C) ou carbono amorfo hidrogenado (a-C:H), e a banda G corresponde a formas mais ordenadas e bem-grafitizadas do carbono, como as presente em nanotubos ou filamentos. A razão I_D/I_G foi usada para caracterizar o grau de desordem/ordem nas estruturas de carbono (DONPHAI; WITON; FAUNGNAWAKIJ, 2016; GAO et al., 2017a; MA et al., 2013).

Para o catalisador mássico, 02NiMo (Figura 4.18), a presença dessas duas bandas evidencia que houve a formação de carbono pirolítico durante a etapa de carburação. A formação do carbono pirolítico está associada à decomposição do metano (CH₄ → C + 2H₂) que é favorecida a elevadas temperaturas e na presença do Ni. Durante as 20 h de reação, a reação de decomposição do CH₄ continuou ocorrendo, e conseqüentemente, a amostra pós-reação apresentou as bandas D e G características do carbono pirolítico.

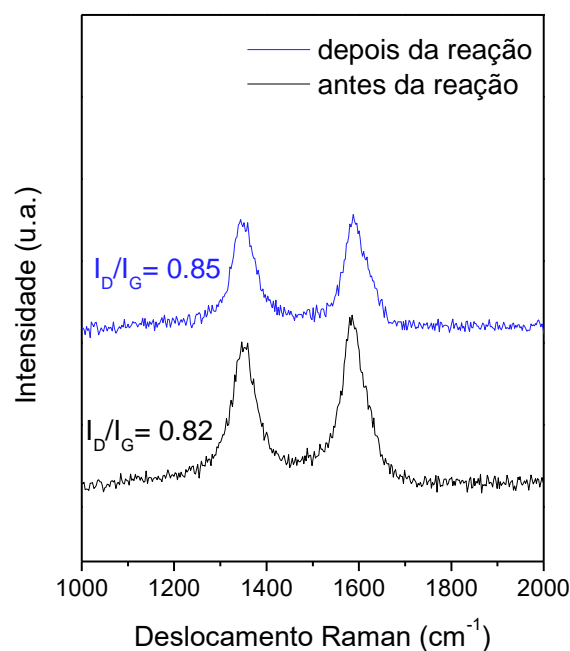


Figura 4.18 Espectroscopia Raman do catalisador mássico 02NiMo após 20 h de reação a 800°C e carburado a 750°C/2h.

Para os catalisadores 02NiMoSi (1) e 03NiMoSi (2) (Figura 4.19a), não foram observadas bandas antes ou depois da reação. No entanto, para o catalisador 04NiMoSi, o espectro Raman apresentou bandas D (1330 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) devido ao carbono pirolítico após a reação, o que é consistente com o maior teor de Ni para este catalisador. A formação de carbono pirolítico está associada à decomposição do metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$), que é favorecido a temperaturas elevadas e na presença de Ni (ZOU et al., 2017). A espectroscopia Raman é uma técnica mais sensível para detectar carbono do que o DRX, portanto, embora nenhum pico de carbono tenha sido identificado por DRX, a espectroscopia Raman mostrou que os catalisadores suportados em SiO_2 produzem algum carbono durante a reação (GRODECKI et al., 2016).

Para os catalisadores suportados em Al_2O_3 (Figura 4.19b), bandas relacionadas ao carbono pirolítico, foram observadas somente após reação para os catalisadores com maior teor de Ni (03NiMoAl e 04NiMoAl). A do carbono pirolítico também foi confirmada pela análise de DRX após a reação dessas amostras. Somente para os catalisadores que apresentaram conversões significativas após 20 horas, 03NiMoAl e 04NiMoAl, houve bandas Raman relacionadas ao carbono pirolítico. No caso do catalisador 02NiMoAl, as bandas D e G não foram observadas, uma vez que esta amostra sofreu oxidação.

Para os catalisadores suportados em Al_2O_3 , observa-se uma tendência quanto ao tipo de carbono presente na superfície após 20 h de reação. Todos os catalisadores

que foram ativos, 03NiMoAl e 04NiMoAl carburados a 700 e 750 °C, apresentaram razão I_D/I_G menor do que 1, indicando que o carbono da superfície precisa ser um carbono mais bem ordenado.

Para as amostras suportadas em SiC (Figura 4.19c), as bandas de carbono foram vistas sob todas as condições após a reação. Entretanto, como não foi possível identificar nenhum carbono por DRX, conclui-se que essas amostras formam pouco carbono. Já antes da reação, apenas o catalisador 04NiMoSiC apresentou bandas referentes ao carbono pirolítico, o que é consistente com o fato dessa amostra ser a que apresenta o maior teor de Ni. O gás de carburação contém CH_4 , que então se decompõe nos sítios de Ni e gera o carbono visto no espectro Raman. Nos demais suportes, não foi vista bandas de carbono nos catalisadores com maior teor de Ni antes da reação, pois como concluiu-se, há uma provável perda de Ni nos catalisadores suportados em SiO_2 e principalmente, Al_2O_3 , então a razão Ni/Mo nestes catalisadores é inferior a 0,4.

Embora a análise de DRX não tenha detectado a presença de carbono, as bandas D e G foram observadas pela espectroscopia Raman, o que leva à conclusão de que houve alguma formação de carbono. Como dito anteriormente, a espectroscopia Raman é uma técnica mais sensível para a detecção de carbono do que o DRX (GRODECKI et al., 2016).

Relacionando os resultados da espectroscopia Raman aos resultados dos testes catalíticos, é correto supor que, para estar ativo, o catalisador precisa ter um excesso de carbono em sua superfície. O fato de que todos os catalisadores que não foram muito ativos para a DRM deste trabalho não apresentaram a formação de carbono pirolítico leva a crer que uma considerável conversão de CH_4 é fundamental para a manutenção dessa estrutura no catalisador, garantindo sua estabilidade.

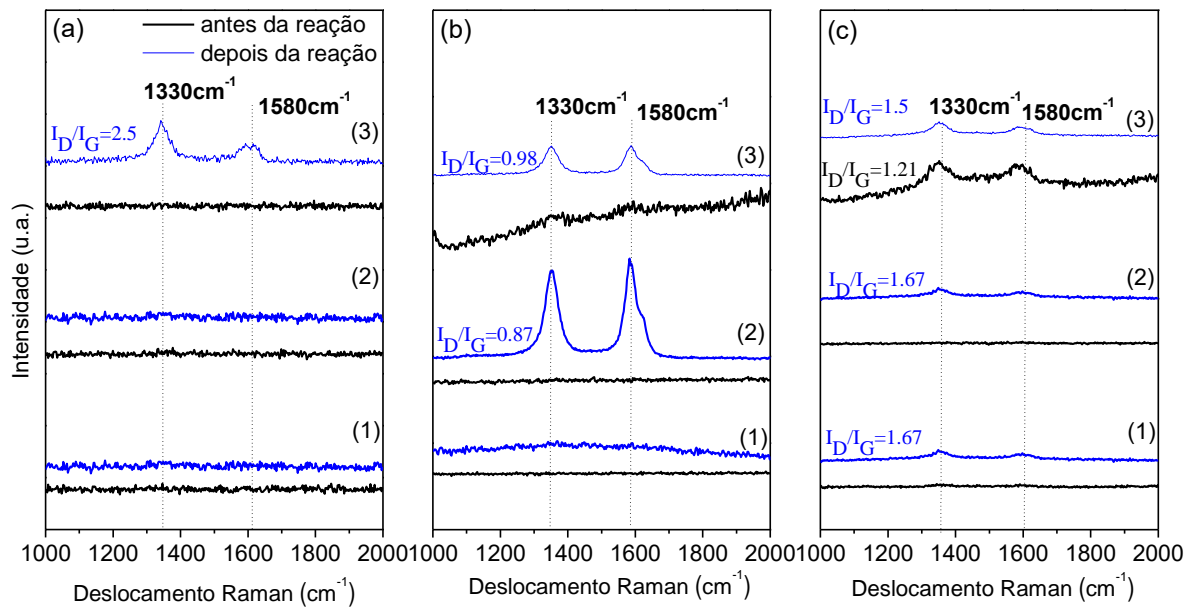


Figura 4.19 Espectroscopia Raman das amostras (a) $\text{Ni}_y\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ (b) $\text{Ni}_y\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{Ni}_y\text{MoO}_x/\text{SiC}$, após 20 h de reação a 800°C e carburadas a $750^\circ\text{C}/2\text{h}$. (1) $02\text{NiMoC}_x/\text{suporte}$; (2) $03\text{NiMoC}_x/\text{suporte}$ and (3) $04\text{NiMoC}_x/\text{suporte}$.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias dos catalisadores pós-reação suportados em SiO_2 e Al_2O_3 são mostradas na Figura 4.20-1 e 4.20-2. Somente para as micrografias dos catalisadores que apresentaram conversões significativas após 20 horas de reação (04NiMoSi : Fig.4.20-1c, 03NiMoAl : Fig. 4.20-2b, 04NiMoAl : Fig. 4.20-2c) houve predominância de nanofibras de carbono, como visto por DRX. No caso das amostras que não foram muito ativas e/ou desativaram, ou seja, que sofreram oxidação (02NiMoSi : Fig.4.20-1a, 03NiMoSi : Fig.4.20-1b e 02NiMoAl : Fig.4.20-2a), pouco ou nenhuma formação de carbono filamental foi observada. Como visto anteriormente, a amostra oxida e, portanto, na maior parte do tempo de reação, a taxa de decomposição de CH_4 foi menor que a taxa de ativação de CO_2 .

A formação de carbono pirolítico está associada à decomposição do metano, que como mencionado anteriormente é favorecido em altas temperaturas e na presença de Ni. Portanto, sugere-se a perda de Ni nas amostras que oxidam.

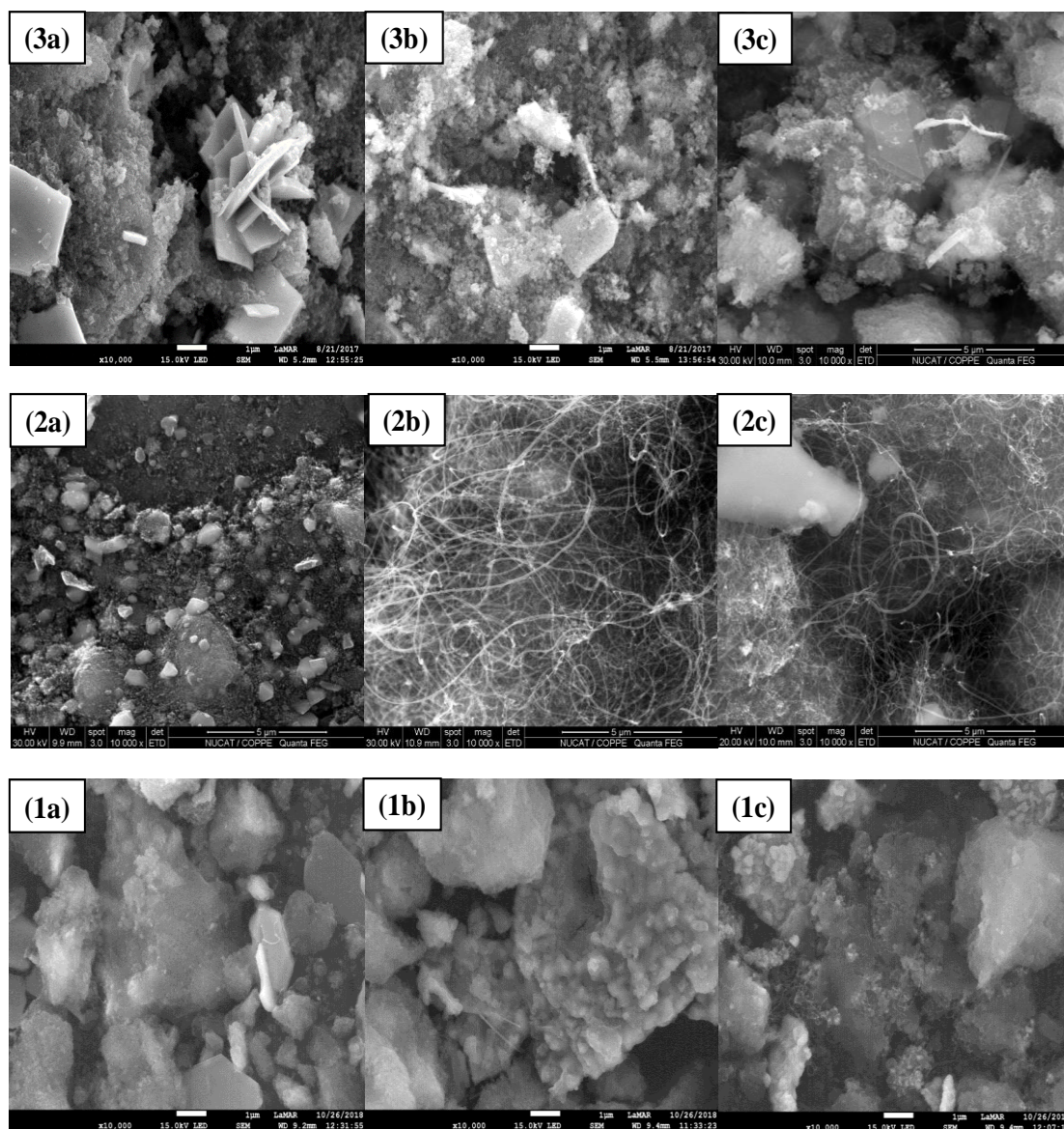


Figura 4.20 Micrografias dos catalisadores após 20 h de reação (1a) 02NiMoSi, (1b) 03NiMoSi, (1c) 04NiMoSi; (2a) 02NiMoAl, (2b) 03NiMoAl, (2c) 04NiMoAl; and (3a) 02NiMoSiC, (3b) 03NiMoSiC and (3c) 04NiMoSiC.

A análise de MEV do catalisador 04NiMoSiC mostrada na Figura 4.20-3c confirmam o fato de que os catalisadores suportados em SiC apresentam uma menor formação de filamentos de carbono do que os suportados em Al_2O_3 e SiO_2 , mas seguiram a mesma tendência: quanto maior a atividade, maior a formação de nanofibras de carbono.

Comparado aos demais catalisadores suportados em SiC, 04NiMoSiC foi o catalisador que apresentou maior formação de nanofibras de carbono, pois apresentou maior teor de Ni e, conseqüentemente, foi capaz de promover mais intensamente a reação de decomposição de CH_4 .

4.5 Análise do efeito da Temperatura de carburação

4.5.1 Caracterizações antes da reação

Para tentar entender melhor o efeito do “excesso” de carbono na superfície de cada catalisador pós-carburação, duas temperaturas a mais de síntese dos carbetos foram testadas, 700 °C e 800 °C, para os catalisadores com melhores resultados na avaliação catalítica, os suportados em Al₂O₃ e SiC.

As áreas específicas dos carbetos foram medidas imediatamente após a etapa de passivação. Como pode-se observar na Tabela 4.6, os valores de área não se alteraram com a mudança da temperatura de carburação.

Tabela 4.6 Área específica dos carbetos de acordo com a temperatura de carburação.

Amostras	T _{carb} (°C)	S _g (m ² g ⁻¹)
02NiMoAl	700	177
	750	177
	800	176
03NiMoAl	700	172
	750	173
	800	172
04NiMoAl	700	172
	750	175
	800	170
02NiMoSiC	700	43
	750	44
	800	42
03NiMoSiC	700	35
	750	42
	800	42
04NiMoSiC	700	34
	750	38
	800	33

As Figuras 4.21 e 4.22 mostram os difratogramas dos catalisadores Ni_yMoC_x/Al₂O₃ e Ni_yMoC_x/SiC, respectivamente, carburados a 700, 750 e 800 °C.

Os catalisadores suportados em Al_2O_3 apresentaram picos de difração referentes ao suporte em $39,5^\circ$, $45,1^\circ$, $60,9^\circ$ e $65,5^\circ$ (PDF #: 10-0425), e picos em 37° e $74,7^\circ$, relacionados ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (PDF #: 35-0787). O pico a $2\theta = 51,1^\circ$ refere-se ao Ni^0 (PDF #: 04-0850), cujo pico principal, em $2\theta=44.8^\circ$, ficou sobreposto pelo da Al_2O_3 .

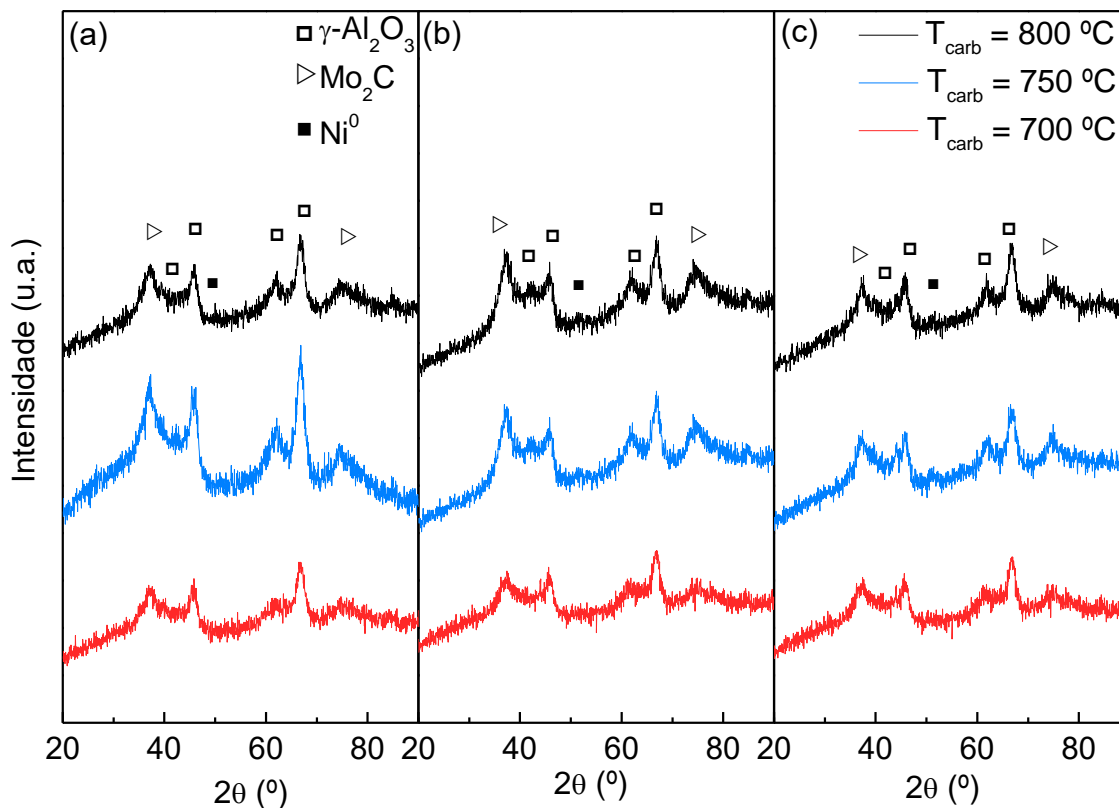


Figura 4.21 Difratomogramas de RX dos catalisadores suportados em Al_2O_3 carburados a 700, 750 e 800 °C: (a) 02NiMo/ Al_2O_3 ; (b) 03NiMo/ Al_2O_3 e (c) 04NiMo/ Al_2O_3 .

Para os catalisadores suportados em SiC, além dos picos referentes ao suporte próximos a $35,6^\circ$, $41,4^\circ$, 60° , $71,8^\circ$ e $75,5^\circ$ (PDF #: 29-1129), também foi possível identificar os picos referentes ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (PDF #: 35-0787) em $34,3^\circ$, $37,9^\circ$, $39,4^\circ$, $52,1^\circ$, $61,5^\circ$, $69,6^\circ$, $74,6^\circ$, $75,5^\circ$. Um pico menos intenso a $2\theta = 44,4^\circ$ refere-se a Ni metálico (PDF #: 04-0850) e é mais evidente para catalisadores com maior teor de Ni. A temperatura de carburação não influenciou nas fases cristalinas presentes nos catalisadores.

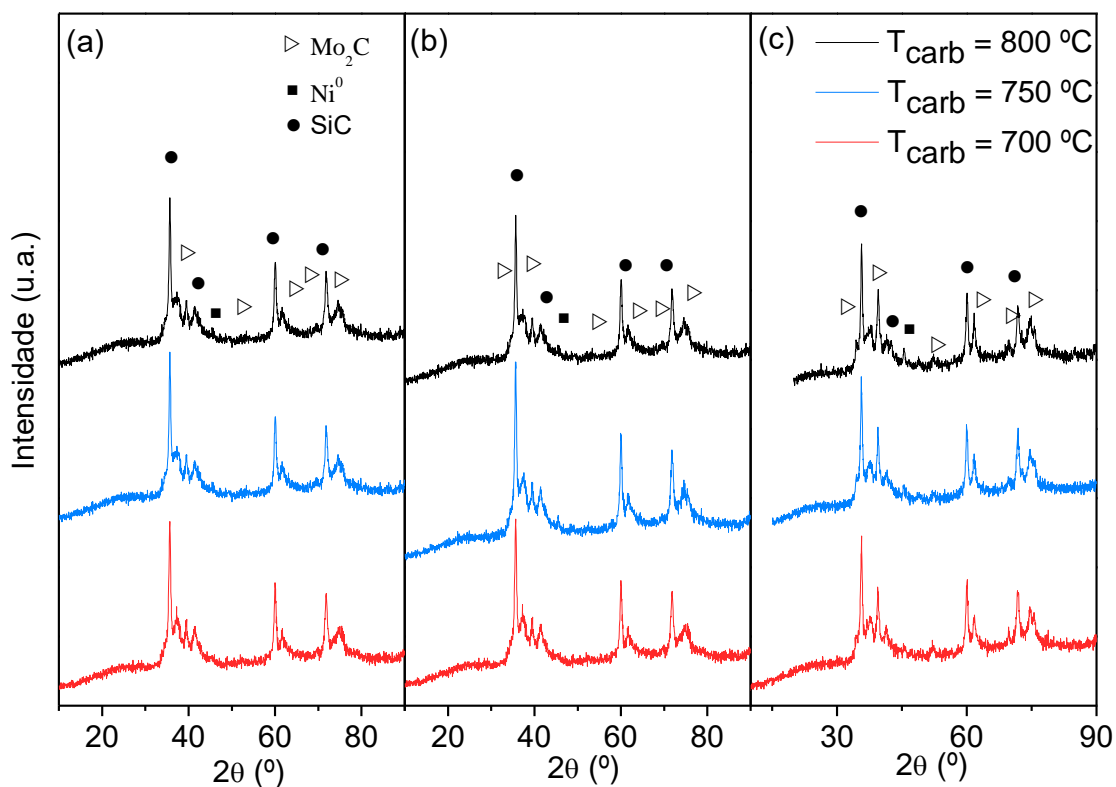


Figura 4.22 Difratogramas de RX dos catalisadores suportados em SiC carburados a 700, 750 e 800 °C: (a) 02NiMo/SiC; (b) 03NiMo/SiC e (c) 04NiMo/SiC.

Por ser uma técnica mais sensível para detecção de carbono, análises Raman após a etapa de carburação, seguida de passivação, foram feitas para as três temperaturas de síntese dos carbetos.

Pode-se observar na Figura 4.23 que, em todos os catalisadores suportados em Al_2O_3 , observou-se que apenas na temperatura mais alta de carburação, 800 °C, os catalisadores já apresentavam carbono na superfície. Para o catalisador 02NiMoAl, prevaleceu espécies de carbono bem grafitizadas (razão $I_D/I_G=0.88$) na superfície do catalisador, enquanto para os catalisadores 03NiMoAl e 04NiMoAl as espécies carbonáceas da superfície eram de um carbono mais desordenado (razões I_D/I_G maiores que 1).

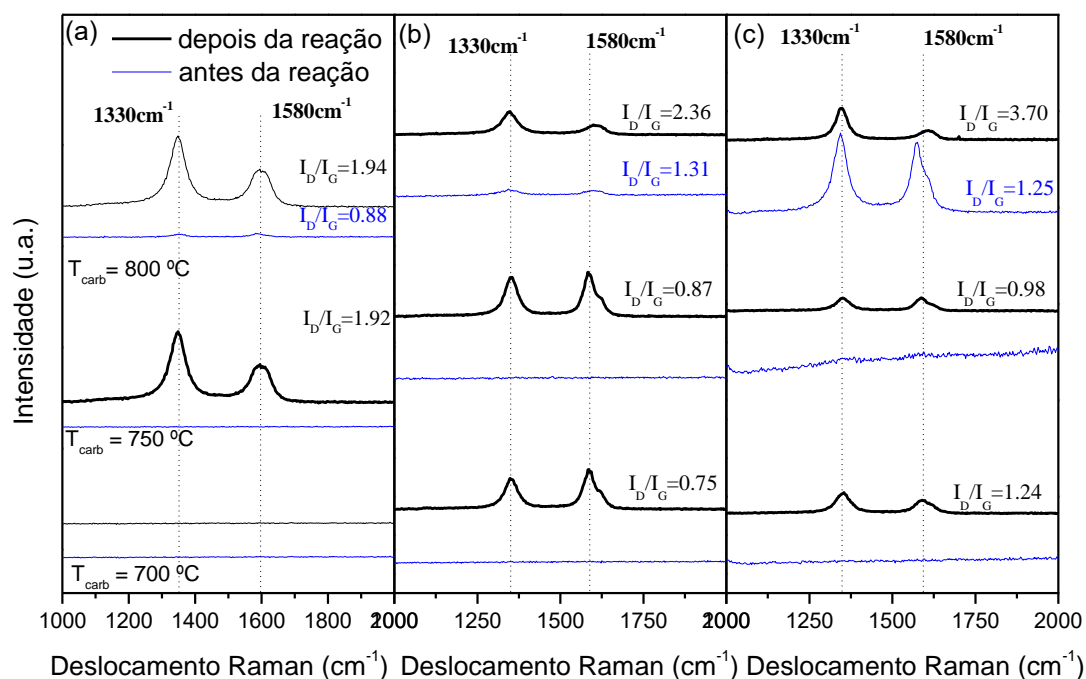


Figura 4.23 Espectroscopia Raman das amostras (a) 02NiMoC_x/Al₂O₃; (b) 03NiMoC_x/Al₂O₃ e (c) 04NiMoC_x/Al₂O₃.

Para os catalisadores suportados em SiC (Figura 4.24), foi observado carbono na superfície para o catalisador 03NiMoSiC carburado a 800 °C e para o 04NiMoSiC em todas as temperaturas de carburação, confirmando a influência tanto do teor de carbono, quanto da temperatura de carburação na formação de carbono.

A banda G é resultado de vibrações no plano de átomos de carbono sp², enquanto a banda D é devida a vibrações fora do plano atribuídas à presença de defeitos estruturais. Então, se a banda D for maior, isso significa que as ligações sp² foram quebradas, o que significa que há mais ligações sp³ (FERRARI, 2007). Dentre as amostras que apresentaram carbono na superfície durante a etapa de carburação, o catalisador 03NiMoSiC carburado a 800 °C foi o único que apresentou predominância de carbono sp², ou seja, carbono melhor grafitizado. Entretanto, todas as amostras apresentaram razão I_D/I_G próximas a 1, indicando um alto grau de grafitização do carbono presente na superfície.

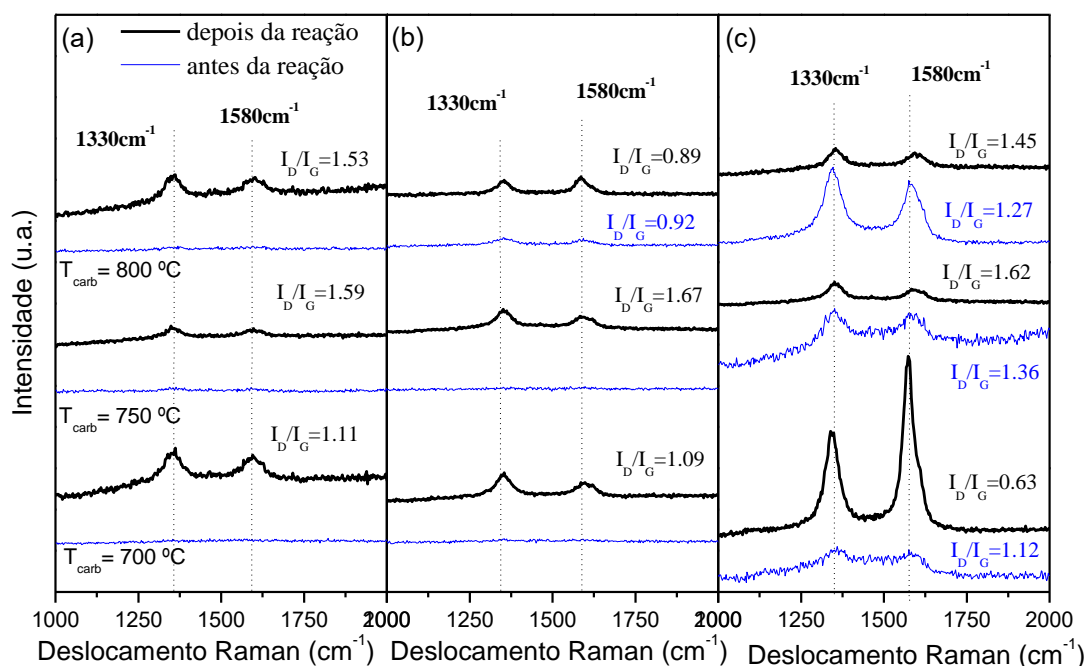


Figura 4.24 Espectroscopia Raman das amostras (a) 02NiMoC_x/SiC; (b) 03NiMoC_x/SiC e (c) 04NiMoC_x/SiC.

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram os resultados de TGA das amostras carburadas e passivadas, suportadas em Al₂O₃ e SiC, respectivamente. De acordo com a literatura (BELZUNCE; MENDIOROZ; HABER, 1998; CHEN et al., 2018; KITTYANAN et al., 2000; NAVARRO; FIERRO, 2007; SHAFEI; PHILIP, 1995), o pico localizado abaixo de 100 °C refere-se à evolução da água fisicamente adsorvida da superfície externa. Um ganho de massa entre 300 e 500 °C foi detectado para todos os catalisadores. O ganho de massa nessa região é um fenômeno observado em todos os catalisadores à base de carvão de Mo (LIU et al., 2001; RAHMAN; SRIDHAR; KHATIB, 2018), o que é explicado pela reação entre Mo₂C e O₂ que resulta na formação de MoO₃, que possui massa molecular maior que Mo₂C.

Também foi possível identificar picos de DTG em temperaturas ao redor de 900 °C, que podem estar associados à sublimação do MoO₃ (ALCONCHEL et al., 2008).

Em todas as amostras, o aumento da temperatura de carburação também gerou maior perda de massa, indicando que de fato, mais carbono foi produzido durante a etapa de carburação a temperaturas mais altas.

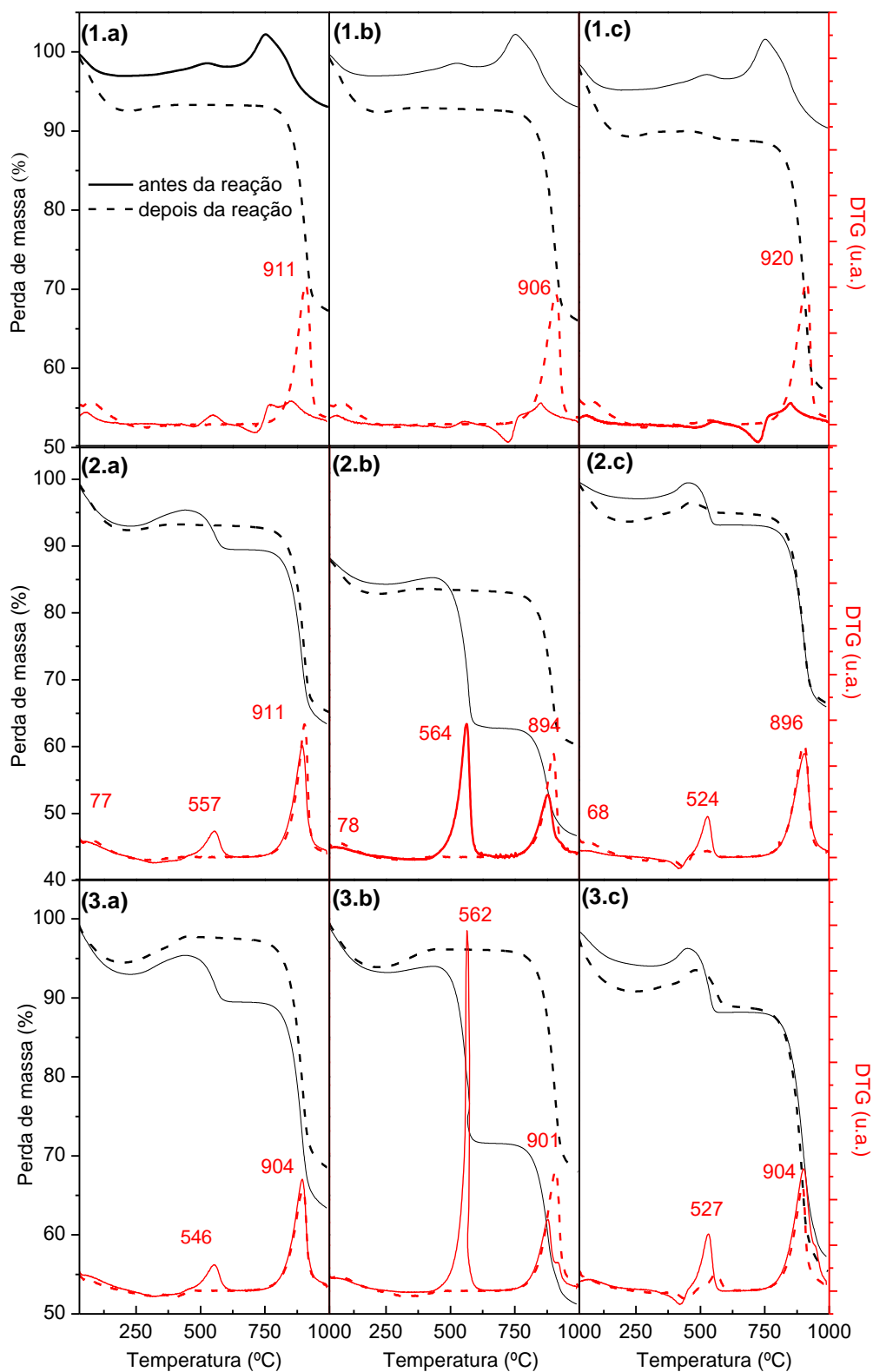


Figura 4.25 Perfis de TG e DTG dos catalisadores suportados em Al_2O_3 , 02NiMoAl (1), 03NiMoAl (2) e 04NiMoAl (3), carburados a: (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C e após 20h de reação a 800 °C.

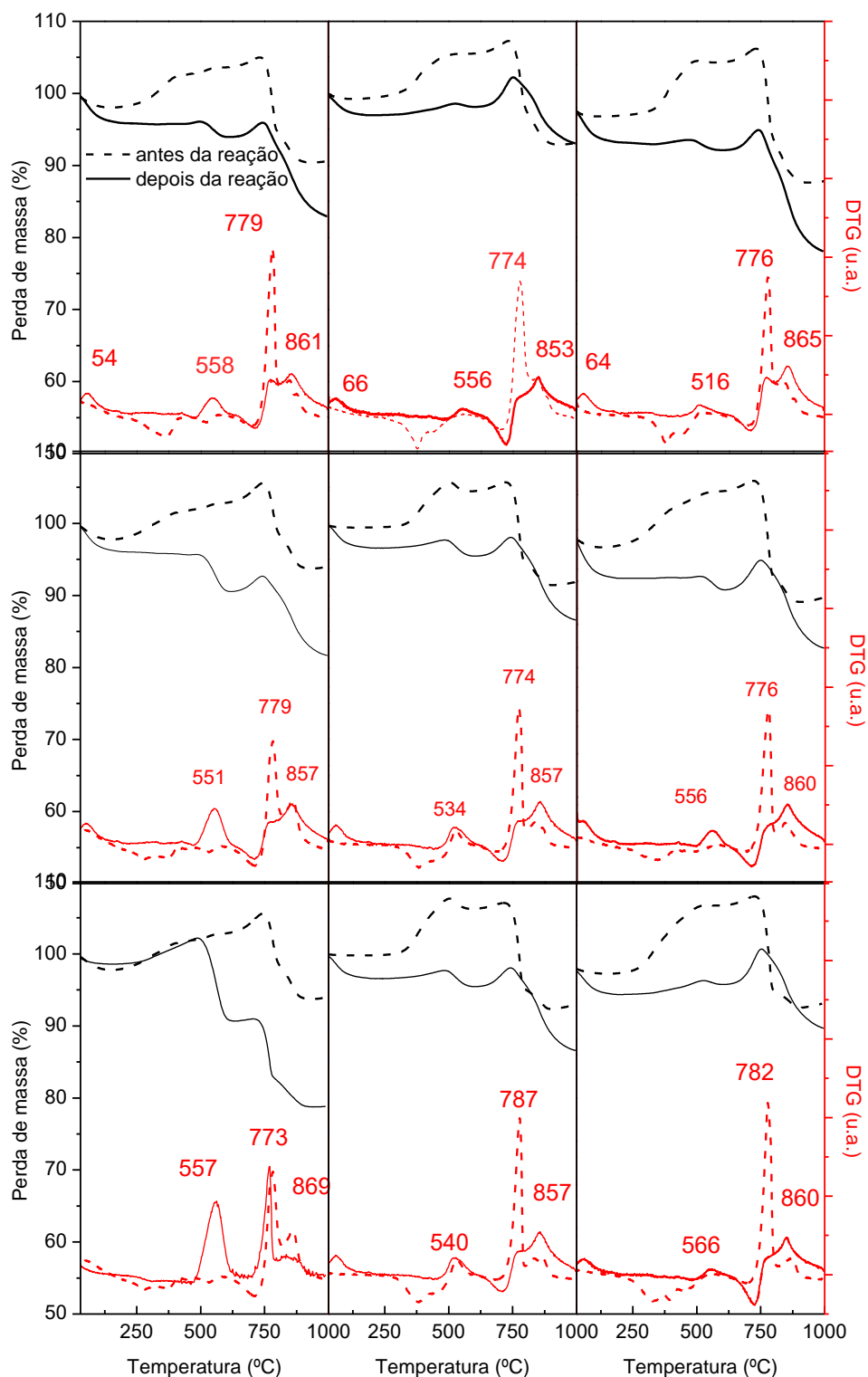


Figura 4.26 Perfis de TG e DTG dos catalisadores suportados em SiC, 02NiMoSiC (1), 03NiMoSiC (2) e 04NiMoSiC (3), carburados a: (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C e após 20h de reação a 800 °C.

Especificamente para as amostras suportadas em SiC, além dos picos de DTG em temperaturas ao redor de 860 °C, que foram atribuídos à sublimação do MoO_3 , observa-se um pico anterior em aproximadamente 780 °C, que pode ser atribuído a

oxidação de outros óxidos intermediários de molibdênio ao estável MoO_3 (MIR; SHARMA; PANDEY, 2017).

4.5.2 Avaliação catalítica

Os resultados de conversão catalítica para os catalisadores de acordo com a temperatura de carburção utilizada para síntese dos carbeto são apresentados na Figura 4.27. Para os catalisadores NiMoAl com razão Ni/Mo igual a 0,2 (Figura 4.27a), a temperatura de carburção não influenciou na atividade. Estes catalisadores apresentaram a mesma conversão de CH_4 e CO_2 e não foram muito ativos. A relação H_2/CO foi de 0,2, indicando intensa ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água, já que este valor ficou bem abaixo de 1, o esperado pela estequiometria da DRM.

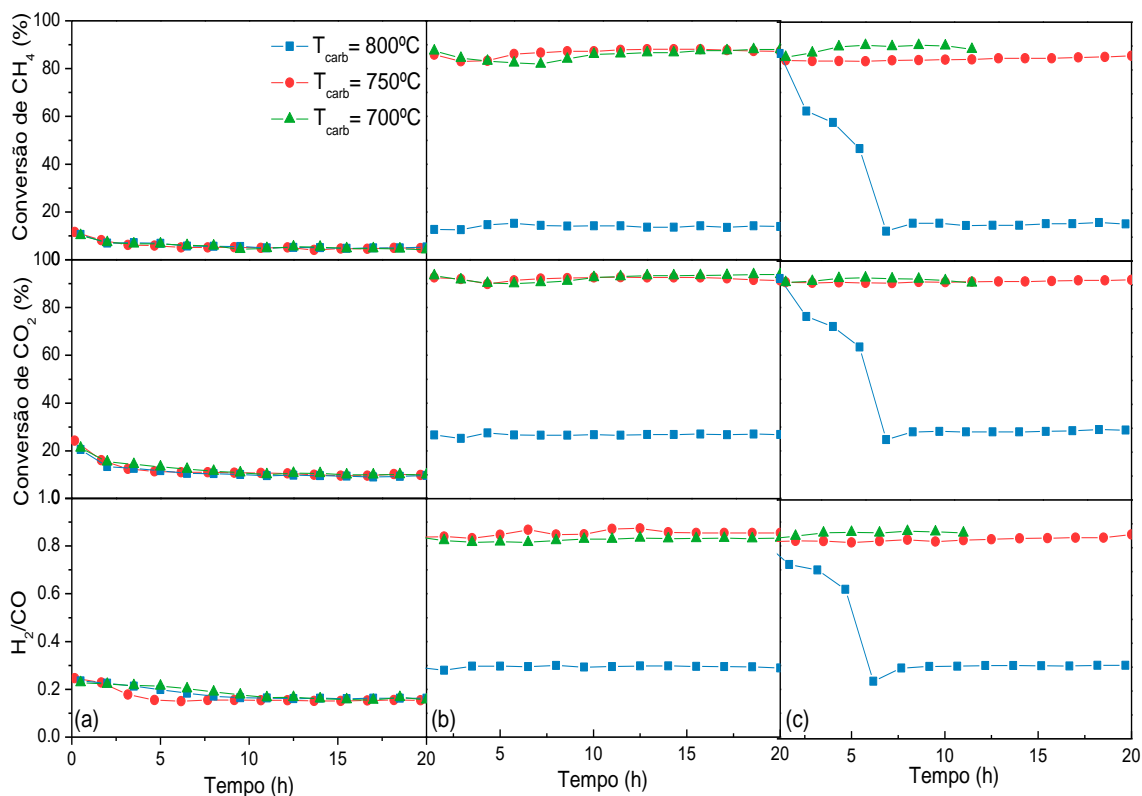


Figura 4.27 Conversões de CH_4 e CO_2 e razão H_2/CO para os catalisadores: (a) $\text{Ni}_{0.2}\text{MoCx}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Ni}_{0.3}\text{MoCx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and (c) $\text{Ni}_{0.4}\text{MoCx}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Temperaturas intermediárias de carburção foram mais eficientes para a atividade catalítica do catalisador 04NiMoAl, pois quando carburado a $700\text{ }^\circ\text{C}$, o catalisador com razão Ni/Mo=0,4 provocou o entupimento do reator e a interrupção da reação após 10 h em fluxo.

Quando carburados a 800 °C, 03NiMoAl e 04NiMoAl apresentaram baixa atividade ou desativaram.

Para investigar o motivo do entupimento do reator para o catalisador 04NiMoAl carburado a 700 °C e da desativação dos catalisadores quando carburados a uma temperatura mais alta (800 °C), as amostras foram analisadas por DRX após 20 h de reação e os difratogramas são mostrados na Figura 4.28.

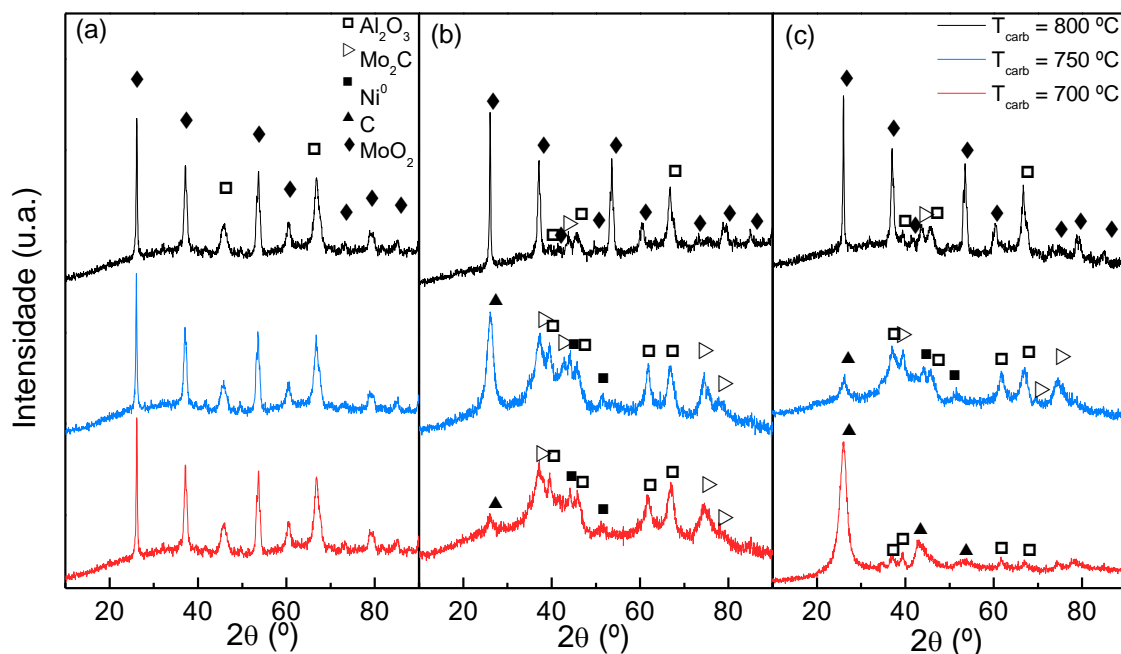


Figura 4.28 Difratogramas de RX dos catalisadores após 20 h de reação: (a) $\text{Ni}_{0.2}\text{MoCx}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Ni}_{0.3}\text{MoCx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and (c) $\text{Ni}_{0.4}\text{MoCx}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Os difratogramas das amostras com maiores teores de Ni, Figura 4.28-b (03NiMoAl) e Figura 4.28-c (04NiMoAl) carburados a 700 e 750 °C, mostraram a presença das fases individuais de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni^0 responsáveis por manter o catalisador ativo. Essa estabilidade deve-se ao ciclo de oxidação-recarburação da fase carbeto, relatado anteriormente. No entanto, é possível notar também pelos difratogramas que, de fato, o aumento do teor de Ni e da temperatura de carburação levaram ao aumento da formação de carbono durante a reação.

Para o catalisador 02NiMoAl (Figura 4.28-a) nas três temperaturas de carburação testadas, e para 03NiMoAl (Figura 4.28-b) e 04NiMoAl (Figura 4.28-c) carburados a 800 °C, foi observado a presença de MoO_2 (PDF #: 32-0671), com os principais picos em 26,0°, 37,0°, 53,6°, 66,7°, após 20 h de reação. Como afirmado anteriormente, o MoO_2 aparece devido à oxidação do Mo_2C e não é ativo na reação de reforma seca, explicando a desativação desses catalisadores nessas condições.

A desativação dos catalisadores com razão Ni/Mo=0,2 já era esperada, pois conforme visto anteriormente a migração de Ni para a rede da alumina deixa pouco Ni disponível na superfície para promover o ciclo de oxidação-recarburação, e, portanto, o catalisador desativa por oxidação do MoO_2 a Mo_2C .

Para os catalisadores 03NiMoAl e 04NiMoAl carburados a 800 °C, a desativação também ocorreu devido à formação de MoO_2 . Duas hipóteses poderiam ser levantadas: a primeira, é de que a maior temperatura de carburação promoveria uma maior migração do Ni para a rede da alumina, e a segunda é de que a temperatura de carburação mais alta geraria maior formação de nanotubos/nanofibras de carbono que encapsulariam as partículas de Ni. Em ambas as situações, quando a reação é iniciada não se tem níquel disponível para promover a decomposição do metano e a consequente reativação do MoO_2 formado pela reação entre Mo_2C e CO_2 .

Entretanto, como visto anteriormente nas análises de Raman e TGA, a análise dos catalisadores 03NiMoAl e 04NiMoAl imediatamente após a etapa de carburação, revela a presença de carbono, logo, a desativação por oxidação do Mo_2C a MoO_2 , pode ser explicada pelo encapsulamento das partículas de Ni pelos nanotubos/nanofibras formados.

O intenso pico de carbono verificado no catalisador 04NiMoAl carburado a 700 °C explica a interrupção do teste catalítico nesta condição devido ao entupimento do reator por filamentos de carbono.

Os catalisadores suportados em SiC sintetizados nas três diferentes temperaturas de carburação foram testados na reforma seca a 800 °C (Figura 4.29). As amostras foram ativas e estáveis em todas as condições testadas e apresentaram conversões de CH_4 de 80% e conversões de CO_2 de 90%, independentemente da temperatura de carburação. A relação H_2/CO manteve-se estável em torno de 0,8, revelando a baixa ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água.

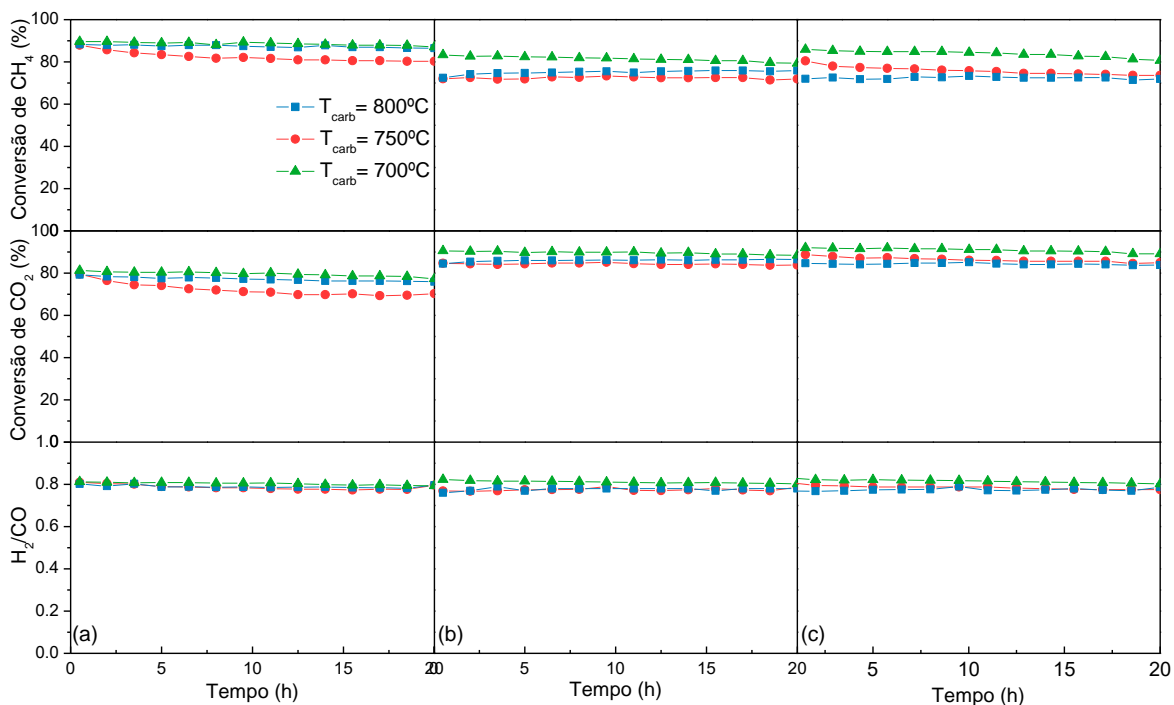


Figura 4.29 Conversões de CH₄ e CO₂ e razão H₂/CO para os catalisadores: (a) Ni_{0.2}MoC_x/SiC, (b) Ni_{0.3}MoC_x/SiC and (c) Ni_{0.4}MoC_x/SiC.

As amostras Ni_yMoC_x/SiC foram analisadas por DRX após 20 h de reação (Figura 4.30). Os difratogramas apresentaram picos relacionados ao suporte SiC, e as fases Mo₂C e Ni⁰. A coexistência das fases carbeto e níquel metálico explicam a estabilidade e a atividade desses catalisadores.

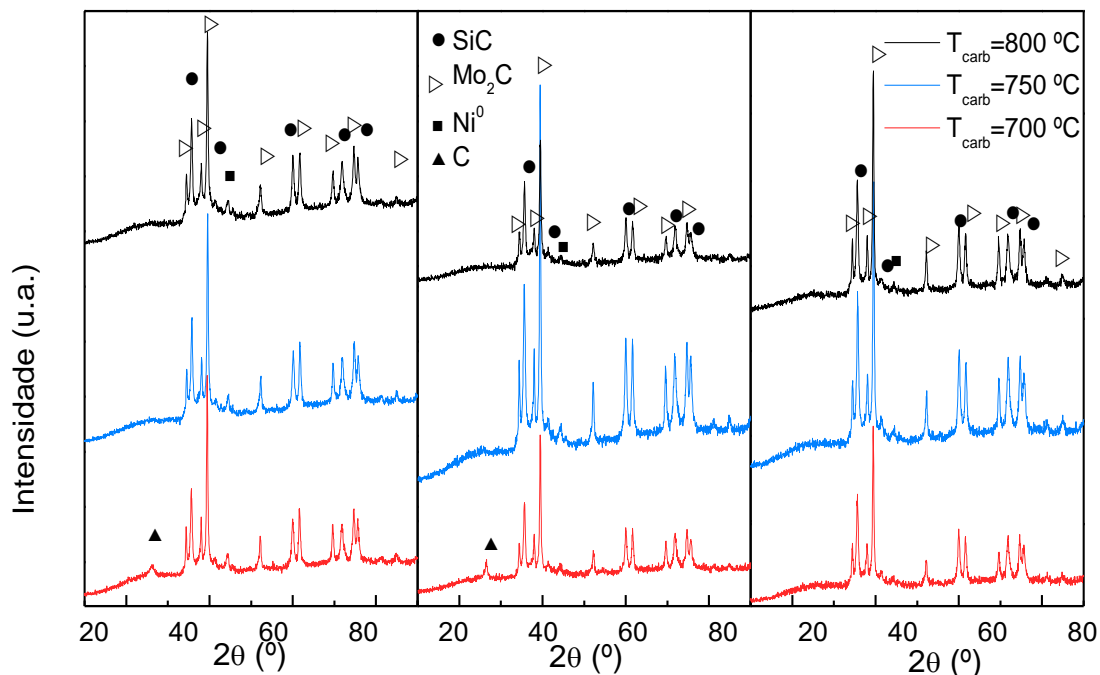


Figura 4.30 Difratomogramas de RX dos catalisadores após 20 h de reação: (a) Ni_{0.2}MoC_x/SiC, (b) Ni_{0.3}MoC_x/SiC and (c) Ni_{0.4}MoC_x/SiC.

O fato de os catalisadores terem sido ligeiramente mais ativos quando carburados a 750 °C do que a 800 °C pode estar relacionado com o tamanho de partícula de Mo₂C formado durante este processo. A sinterização devido à altas temperaturas levou os catalisadores carburados a 800 °C a terem um tamanho de partícula maior. Geralmente, o alto desempenho catalítico está associado ao pequeno tamanho de partícula (MA et al., 2017). Alguns autores já verificaram que o aumento da temperatura de carburação do MoO₃, de 700 para 800 °C, leva à agregação de cristais de molibdênio (HANIF et al., 2002).

Devido a esses fatores, o suporte SiC se mostrou versátil e, portanto, promissor, uma vez que a temperatura de carburação não influenciou na atividade dos catalisadores. Os catalisadores suportados neste material podem sofrer variações tanto na composição da fase ativa, bem como nas condições de reação (temperatura de carburação, neste caso), sem sofrer alterações efetivas nas atividades.

A versatilidade do SiC pode ser atribuída às suas propriedades como alta condutividade térmica e resistência mecânica, o que favorece a redução de pontos quentes, diminui a queda de pressão e diminui a deposição de carbono durante a reação de reforma seca do metano (GAO et al., 2017b).

Sabe-se que os tamanhos das partículas de níquel e molibdênio afetam diretamente a atividade catalítica. Com relação aos cristais de Ni, há uma relação direta com a taxa de nucleação de carbono, o que significa que quanto menor o tamanho dos cristais de níquel, mais difícil será a formação de carbono nesses catalisadores (SEHESTED et al., 2001). Para calcular o tamanho de cristalito de Ni e Mo dos catalisadores, foi utilizado o software JADE, e os resultados estão apresentados na Tabela 4.7.

Em relação à temperatura de carburação, existe uma tendência geral, para os cristalitos de Ni e Mo₂C, de aumentar em tamanho com a temperatura de carburação. Este fato está relacionado à sinterização das partículas.

Para os catalisadores suportados em SiC, quando comparados antes e após a reação, observa-se a mesma tendência vista anteriormente para carburação a 750 °C, para as demais temperaturas de carburação. Enquanto os cristalitos de Mo₂C aumentam de tamanho após a reação (sinterização), para as partículas de Ni, observa-se uma diminuição em seus tamanhos, o que pode ser mais um fator para explicar a menor formação de carbono nestes catalisadores.

Tabela 4.7 Tamanho de cristalito dos catalisadores antes e depois da reação, de acordo com a temperatura de carburação.

Amostra	T _{carb} (° C)	Antes da reação		Depois da reação	
		β-Mo ₂ C (nm)	Ni ⁰ (nm)	β-Mo ₂ C (nm)	Ni ⁰ (nm)
02NiMoAl	700	4,6	5,5	n.a.	n.a.
	750	4,7	4,6	n.a.	n.a.
	800	6	5,2	n.a.	n.a.
03NiMoAl	700	6	6,3	7,4	8,6
	750	3	4,2	6,9	9,7
	800	7,2	6,4	n.a.	n.a.
04NiMoAl	700	9,5	7,5	8,9	9,3
	750	3,5	7,1	8,1	14,7
	800	13,2	7,2	n.a.	n.a.
02NiMoSiC	700	17,2	10,9	28,8	8,1
	750	14,3	11,5	27,7	10,5
	800	19,9	11,4	30,3	10,9
03NiMoSiC	700	12,9	15	31,8	11,6
	750	14,4	23,3	36,8	10,7
	800	17,1	25,5	26,1	12,1
04NiMoSiC	700	14,8	17,5	32,3	14,2
	750	14,6	18,2	34,9	13,3
	800	15,9	28,5	27,6	12,7

Para melhor comparar o efeito da temperatura de carburação sobre a atividade dos catalisadores na DRM a 800°C, calculou-se a frequência de turnover (TOF) a partir do número de sítios superficiais de Ni e os resultados estão apresentados na Tabela 4.8. A dispersão (D) foi calculada a partir do tamanho de cristalito de Ni obtido por DRX considerando as nanopartículas esféricas, pela Equação 4.4 mencionada anteriormente (FIGUEIREDO; RAMÔA RIBEIRO, 1989; SINGH et al., 2008).

Os valores TOF dos catalisadores 02NiMoAl em todas as temperaturas de carburação foram os únicos valores que ficaram abaixo dos relatados na literatura (1s⁻¹) (SALES et al., 2018; WEI; IGLESIA, 2004).

Para os demais catalisadores suportados em Al₂O₃, 03NiMoAl (1,9 s⁻¹) e 04NiMoAl (3,7 s⁻¹), quando carburado a 800 °C, o TOF medido foi da mesma ordem de magnitude do catalisador 02NiMoAl que desativou em todas as condições de carburação.

Os catalisadores suportados em SiC apresentaram altos valores de TOF, em torno de 50 s⁻¹, sendo o catalisador 03NiMoSiC carburado a 800 °C o mais ativo, com valor de TOF de 70,1 s⁻¹. Este resultado reforça o fato de que altas temperaturas de

carburação exercem uma influência negativa apenas sobre catalisadores suportados em Al_2O_3 , os quais têm maior tendência a formar carbono.

Tabela 4.8 Dispersão, taxa inicial de reação e TOF dos catalisadores na DRM a 800 °C.

Amostra	T_{carb} (° C)	Dispersão (%)	Ni^0 superficial moles/gcat ($\mu\text{mol/g}$)	$-(r_A)$ (kmol/s,kgcat)	TOF (s^{-1})
02NiMoAl	700	18,4	$7,67 \times 10^{-7}$	0,3	1,0
	750	22,0	$9,17 \times 10^{-7}$	0,3	1,0
	800	19,4	$8,11 \times 10^{-7}$	0,3	1,1
03NiMoAl	700	16,0	$1,01 \times 10^{-6}$	7,4	24,5
	750	24,1	$1,52 \times 10^{-6}$	4,9	16,4
	800	15,8	$9,96 \times 10^{-7}$	0,6	1,9
04NiMoAl	700	13,5	$1,13 \times 10^{-6}$	7,8	25,8
	750	5,9	$4,93 \times 10^{-7}$	14,1	46,9
	800	14,0	$1,17 \times 10^{-6}$	1,1	3,7
02NiMoSiC	700	9,3	$3,87 \times 10^{-7}$	15,8	52,5
	750	8,8	$3,67 \times 10^{-7}$	13,1	43,8
	800	8,9	$3,70 \times 10^{-7}$	15,0	50,1
03NiMoSiC	700	6,7	$4,25 \times 10^{-7}$	14,8	49,4
	750	4,3	$2,73 \times 10^{-7}$	17,6	58,8
	800	4,0	$2,50 \times 10^{-7}$	21,0	70,1
04NiMoSiC	700	5,8	$4,82 \times 10^{-7}$	14,4	48,0
	750	5,6	$4,64 \times 10^{-7}$	11,7	38,9
	800	3,5	$2,96 \times 10^{-7}$	16,3	54,3

4.5.3 Caracterização pós-reação

Espectroscopia Raman

Os catalisadores foram analisados por espectroscopia Raman após a reação para analisar o grau de grafitação das amostras.

Para os catalisadores suportados em Al_2O_3 (Figura 4.21), todos, com exceção do 02NiMoAl carburado a 700 °C apresentaram bandas D (1330 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) devido ao carbono pirolítico. O resultado está de acordo, pois essa é a condição menos favorável para formação de carbono (menor teor de Ni e menor temperatura de carburação).

Uma tendência foi observada para o tipo de carbono presente na superfície após 20 h de reação. Todos os catalisadores que foram ativos, 03NiMoAl e 04NiMoAl carburados a 700 e 750 °C, apresentaram relação I_D/I_G menor ou próxima a 1, indicando que o carbono da superfície deve ser um carbono mais bem ordenado.

Com relação aos catalisadores suportados em SiC (Figura 4.22), todas as amostras apresentaram as bandas D (1330 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) relacionadas ao carbono pirolítico.

Independentemente da relação I_D/I_G para esses catalisadores, todos eles foram ativos, indicando que, para essas amostras, o carbono presente na superfície não influencia tanto na atividade.

Análise Termogravimétrica - TGA

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram os resultados da análise de TG pós-reação. Em relação à temperatura utilizada na carburação, foi observado para todos os catalisadores que à medida que se aumentou a temperatura, houve aumento na produção de carbono durante a reação de 20 horas. Tal resultado era esperado, uma vez que altas temperaturas promovem em maior extensão a decomposição do CH_4 .

Sabe-se da literatura que pico de DTG em torno de 550 °C, pode ser relacionado à oxidação de coque (ZOU et al., 2016, 2017b). Esse pico apareceu na maioria das amostras suportadas em Al_2O_3 , exceto nas com razão Ni/Mo=0.2. Para os catalisadores com razão Ni/Mo=0.3 e 0.4, este pico aumentou à medida que se aumentou a temperatura de carburação utilizada na síntese dos carbetos. Destaca-se a intensidade do pico para o catalisador 04NiMoAl carburado a 700 °C, que foi o catalisador e condição que mais gerou produção de carbono (Figura 4.25-3a).

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Conforme pode-se observar nas análises de MEV apresentadas nas Figuras 4.31-4.33, somente nas micrografias dos catalisadores que apresentaram conversões significativas após 20 h de reação (amostra carburada a 750 °C e 700 °C) há a predominância de nanofibras de carbono. Na amostra que desativou, ou seja, sofreu oxidação (amostra carburada a 800 °C), observou-se pouca formação de carbono filamentar. Essa análise está de acordo com os resultados de DRX das amostras pós-reação apresentados na Figura 4.26.

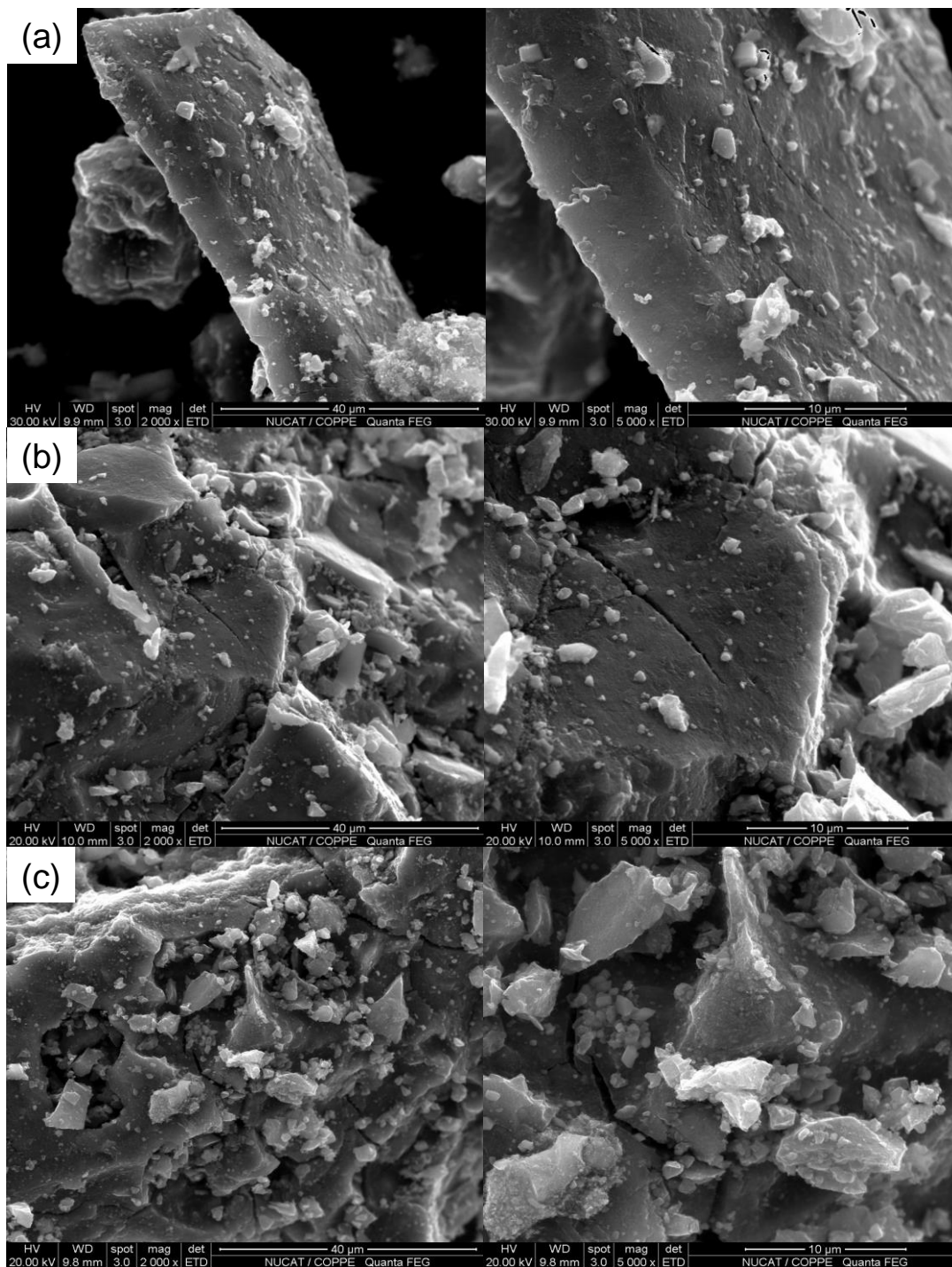


Figura 4.31 Morfologia do catalisador $\text{Ni}_{0.2}\text{MoC}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

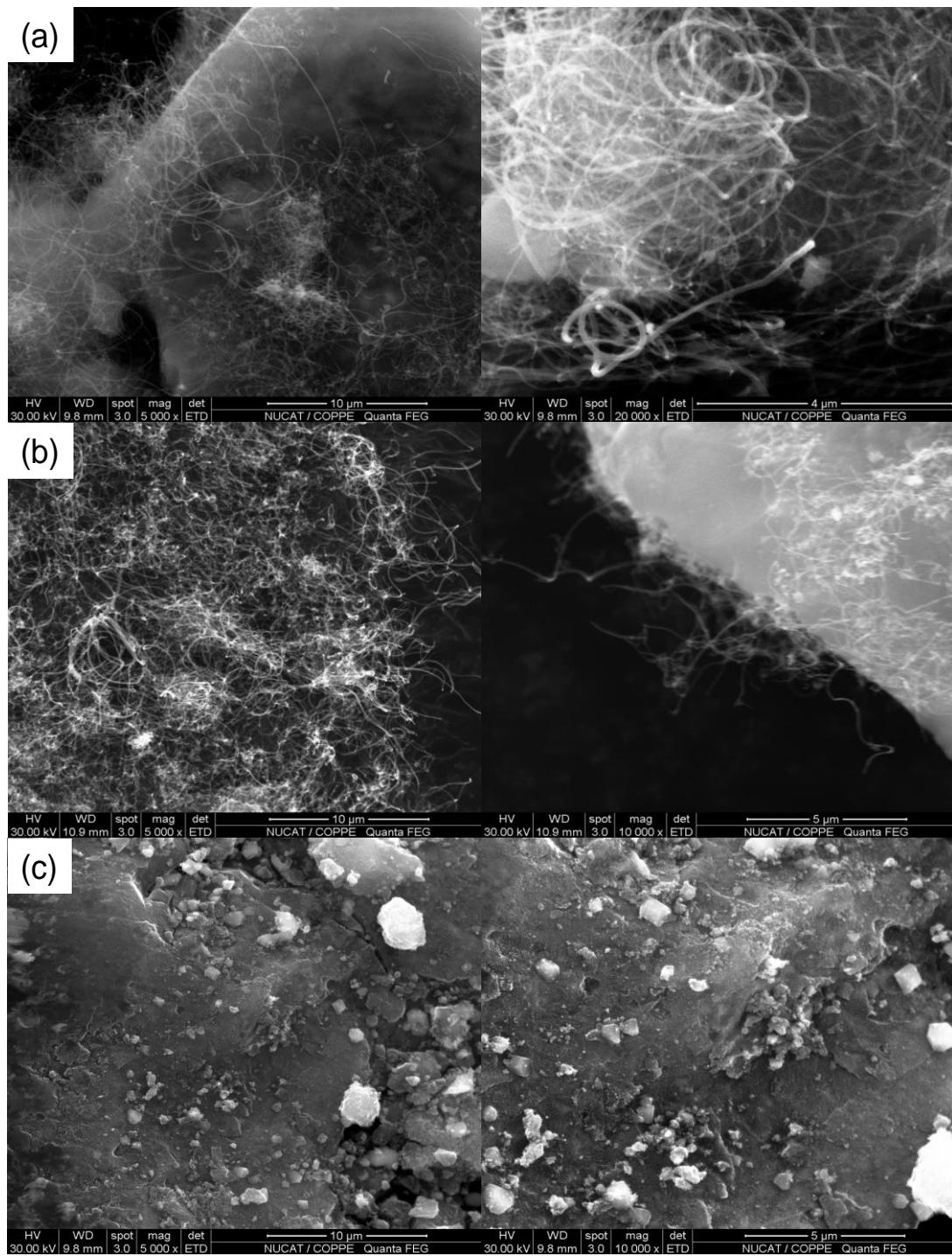


Figura 4.32. Morfologia do catalisador $\text{Ni}_{0.3}\text{MoCx}/\text{Al}_2\text{O}_3$ após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

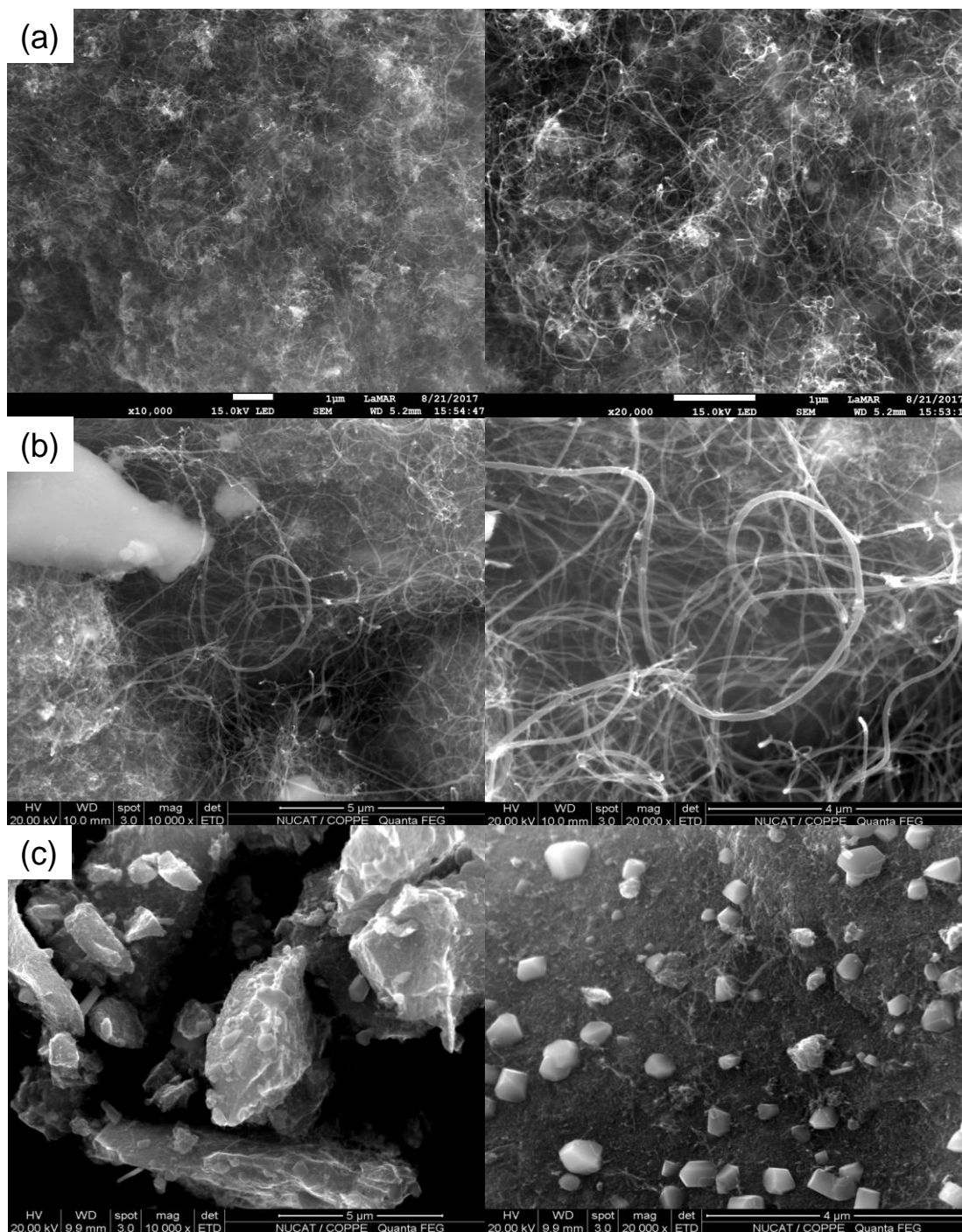


Figura 4.33. Morfologia do catalisador $\text{Ni}_{0.4}\text{MoC}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

As análises de MEV dos catalisadores $\text{Ni}_y\text{MoC}_x/\text{SiC}$ pós-reação apresentadas nas Figuras 4.34 a 4.36 mostraram que os catalisadores suportados em SiC apresentaram uma menor formação de filamentos de carbono que os suportados em Al_2O_3 , porém seguem a mesma tendência: quanto maior a atividade, maior a formação de nanofibras de carbono.

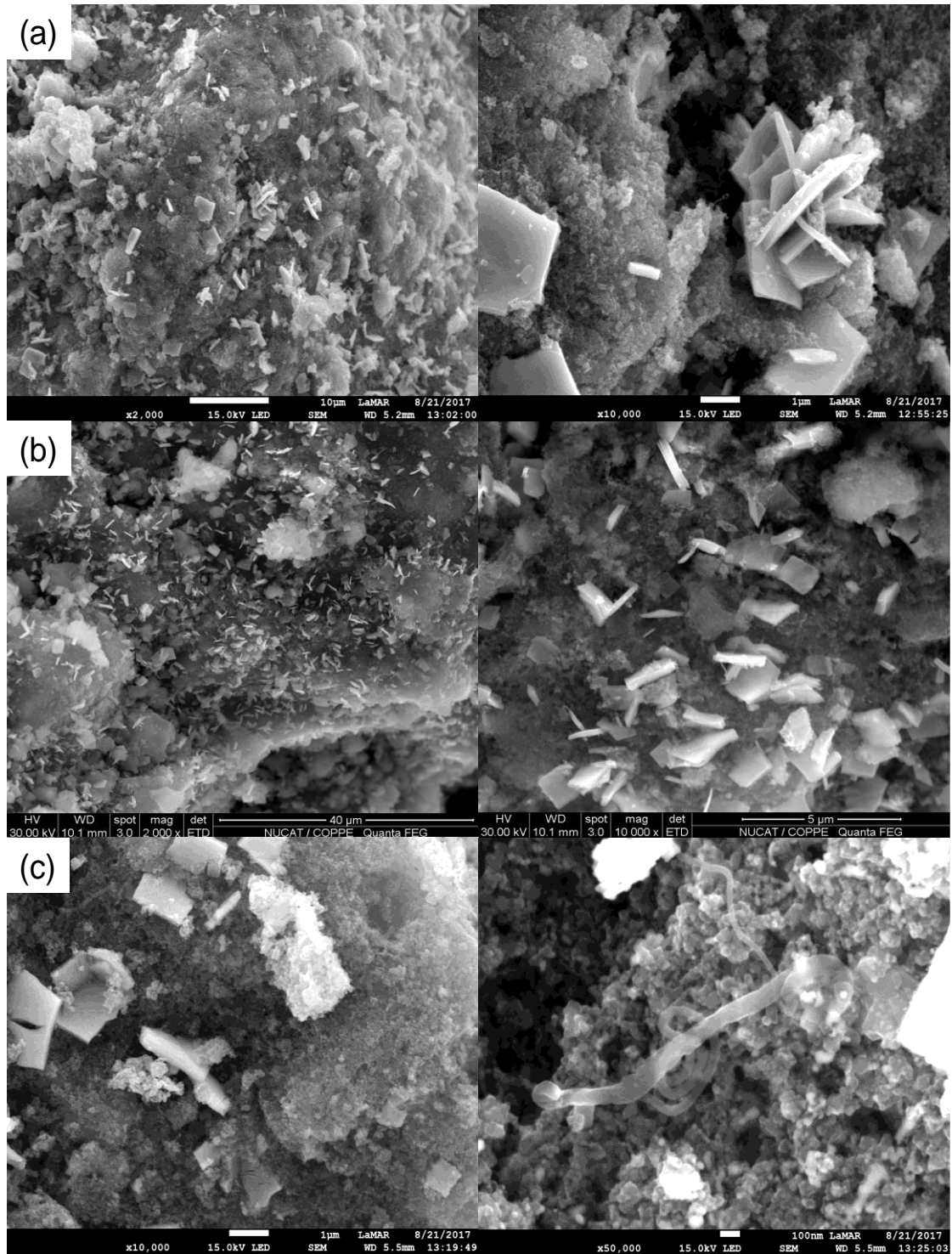


Figura 4.34. Morfologia do catalisador $\text{Ni}_{0.2}\text{MoC}_x/\text{SiC}$ após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

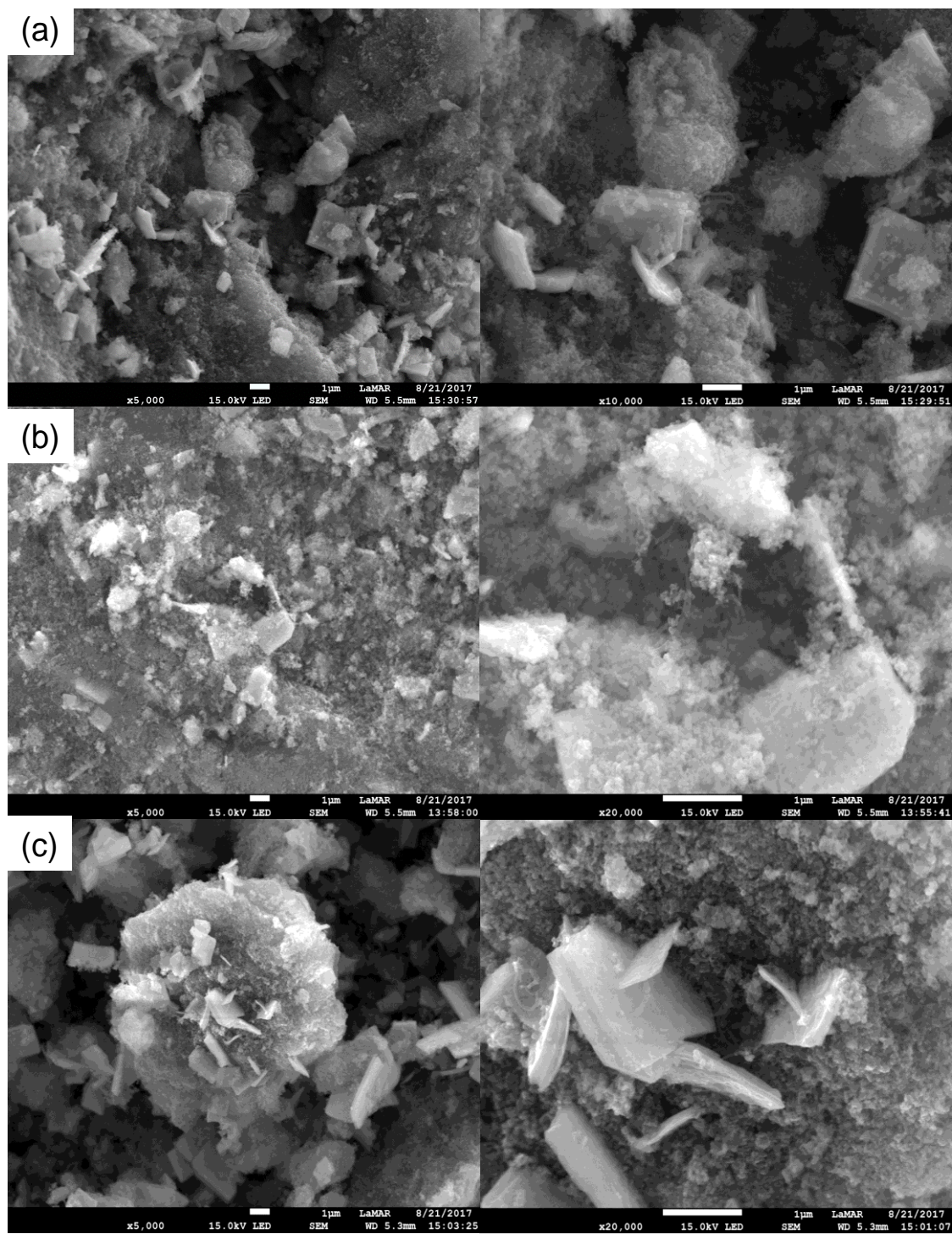


Figura 4.35. Morfologia do catalisador $\text{Ni}_{0.3}\text{MoC}_x/\text{SiC}$ após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

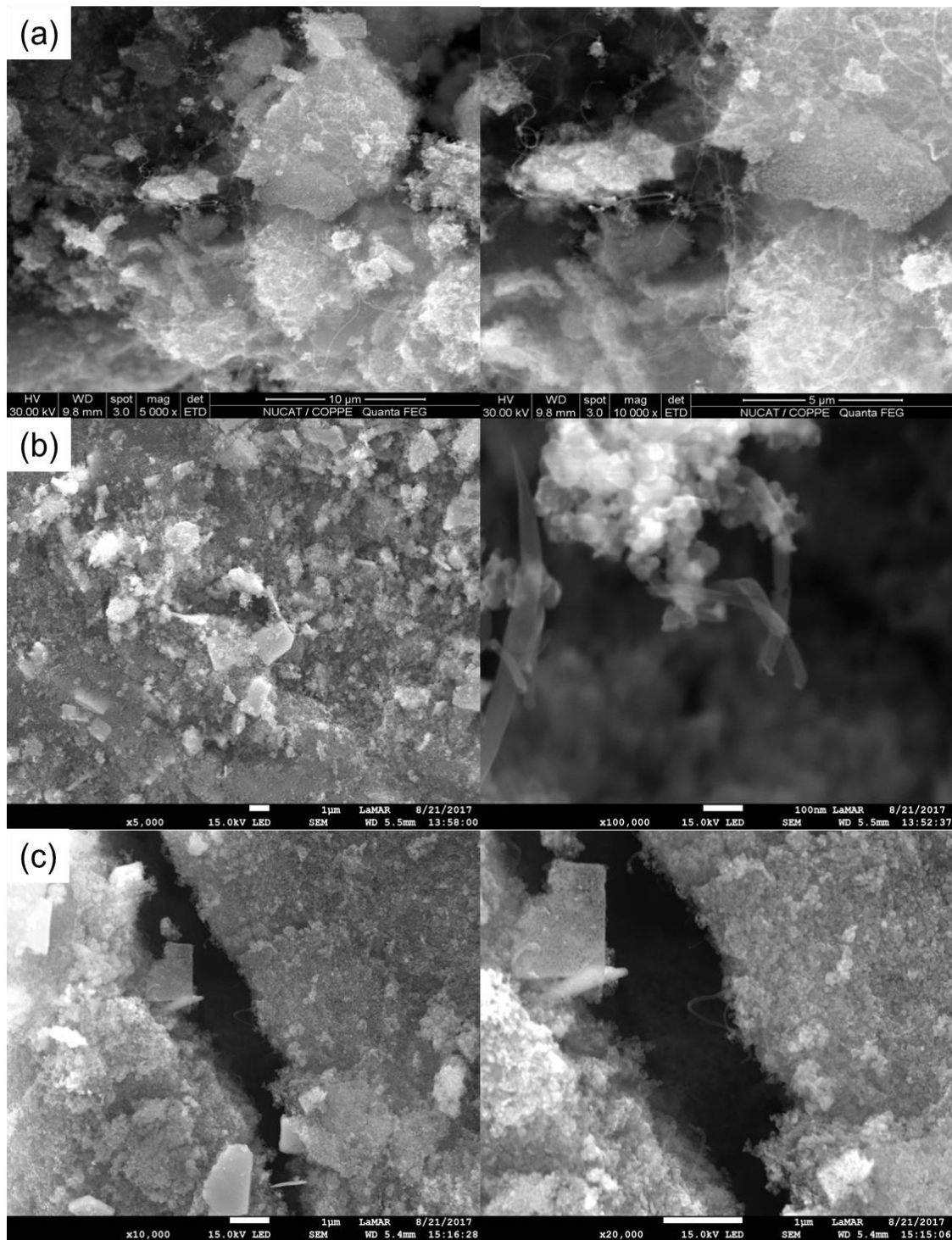


Figura 4.36. Morfologia do catalisador $\text{Ni}_{0,4}\text{MoC}_x/\text{SiC}$ após 20h de reação carburado a (a) 700 °C, (b) 750 °C e (c) 800 °C.

O efeito da temperatura de carburação mostrou que quanto maior a atividade, maior é a formação de carbono na superfície. Os catalisadores de carbeto de molibdênio precisam de um certo excesso de carbono na superfície, que funcionam como um escudo de proteção contra oxidação. Entretanto, pelos resultados obtidos chegou-se à

conclusão de que existe um valor adequado de carbono na superfície para que o catalisador não desative por oxidação, nem por deposição de carbono.

5 Conclusões e Sugestões

As conclusões gerais da Tese foram as seguintes:

- A amostra mássica, $\text{Ni}_{0,2}\text{MoCx}$, foi a mais ativa e estável comparada as suportadas em Al_2O_3 com o mesmo teor de Ni, devido ao contato entre as fases $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni^0 .
- Todas as amostras suportadas em SiO_2 desativaram devido às fracas interações entre Ni e SiO_2 que permitem que as partículas de Ni se movam ao longo da superfície, impossibilitando o contato íntimo entre as fases Ni e Mo_2C , responsável pela manutenção do ciclo de oxidação-recarburação a fase de carbeto, levando à oxidação de Mo_2C , como visto no DRX pós-reação.
- As amostras suportadas em Al_2O_3 com baixa razão molar Ni/Mo (02NiMoAl) desativaram devido à perda de Ni da superfície do catalisador, uma vez que o contato entre as fases $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni^0 , responsáveis por criar um ciclo de oxidação-recarburação que mantém o catalisador estável, não ocorreu.
- O aumento no teor de Ni levou a um aumento da atividade, mostrando que a relação Ni/Mo ideal para catalisadores Ni- Mo_2C suportados em alumina deve estar na faixa $2 < \text{Ni/Mo} < 3$, e para os suportados em sílica na faixa de $3 < \text{Ni/Mo} < 4$. O Ni também levou à formação de carbono filamentar, o que sugere que em tempos de reação superiores a 20 horas, o entupimento do reator ocorre devido ao acúmulo de filamentos de carbono.
- Os catalisadores Ni- Mo_2C suportados em SiC se mostraram promissores, pois foram ativos e estáveis sob as condições de reação testadas e apresentaram pouca formação de filamentos de carbono. Além disso, quando a relação Ni/Mo foi de 0,4, o catalisador foi capaz de operar com altas conversões, mesmo quando se trabalha com excesso de CO_2 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=0,6$) ou CH_4 ($\text{CH}_4/\text{CO}_2=1,5$) na alimentação.

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Realizar uma análise de XPS nos catalisadores de forma a identificar as diferenças nas espécies superficiais;
- Realizar a análise de TPD de CO₂ nos catalisadores com o objetivo de quantificar os sítios básicos das amostras;
- Analisar os catalisadores pela técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) empregando piridina como molécula sonda com a finalidade de quantificar precisamente os sítios ácidos de Lewis e Brønsted presente nas amostras e, assim, determinar a proporção entre eles;
- Avaliar a atividade das amostras por um tempo de reação maior que 20 h afim de verificar a estabilidade;
- Realizar o TPR das amostras suportadas em Al₂O₃ a fim de tentar provar a formação dos aluminatos de Níquel.
- Utilizar moléculas de carbono marcadas para compreender a formação de carbono de acordo com a temperatura de carburação.

6 Referências Bibliográficas

ALCONCHEL, S. et al. Monitoring the carburization of molybdenum bimetallic nitrides and oxynitrides with CH₄/H₂/Ar mixtures: Identification of a new carbonitride. **Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions**, n. 2, p. 330–339, 2008.

ALLEN, M. R.; BRAITHWAITE, A.; HILLS, C. C. Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal sites. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 1054–1061, 1997.

ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A.; TOMMASI, I. Developing innovative synthetic technologies of industrial relevance based on carbon dioxide as raw material. **Energy and Fuels**, v. 15, n. 2, p. 269–273, 2001.

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. RSC Advances An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of. **RSC Advances**, v. 6, p. 108668–108688, 2016.

AW, M. S. et al. Insights into durable NiCo catalysts on SiC/CeZrO₂ and Al₂O₃/CeZrO₂ advanced supports prepared from facile methods for CH₄-CO₂ dry reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 100–112, 2015.

BELZUNCE, M.; MENDIOROZ, S.; HABER, J. Modification of sepiolite by treatment with fluorides: structural and textural changes. **Clays and Clay Minerals**, v. 46, n. 6, p. 603–614, 1998.

BIJLOOR, N. S. et al. Effects of temperature and fertilization on nitrogen cycling and community composition of an urban lawn. **Global Change Biology**, v. 14, n. 9, p. 2119–2131, 2008.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄. **Catalysis Today**, v. 50, 1999.

BRITO, J. L.; LAINE, J.; PRATT, K. C. Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxides. **JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE**, v. 24, p. 425–431, 1989.

BRUNGS, A. J. et al. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts. **Catalysis Letters**, v. 70, p. 117–122, 2000.

CHALLINOR, A. J. et al. A meta-analysis of crop yield under climate change and adaptation. **Nature Climate Change**, v. 4, n. 4, p. 287–291, 2014.

- CHEN, D. et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Catalytic hydroliquefaction of rice straw for bio-oil production using Ni / CeO₂ catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 130, n. August 2017, p. 169–180, 2018.
- CHEN, W. et al. High carbon-resistance Ni/CeAlO₃-Al₂O₃ catalyst for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 260–268, 2013.
- 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, n. 2, p. 185–193, 2010.
- CHOI, J.-S.; BUGLI, G.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides. **Journal of Catalysis**, v. 193, n. 2, p. 238–247, 2000.
- CLARIDGE, J. B. et al. New Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas : Molybdenum and Tungsten Carbide. **Journal of Catalysis**, v. 100, p. 85–100, 1998.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa.pdf**. 2^a ed. [s.l: s.n.].
- CRISAFULLI, C. et al. Ni-Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 225, n. 1–2, p. 1–9, 2002.
- DARUJATI, A. R. S.; THOMSON, W. J. Stability of supported and promoted-molybdenum carbide catalysts in dry-methane reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, n. 2, p. 139–147, 2005.
- DAVIS, M. E. for Emerging Applications. **Nature**, v. 417, n. June, p. 813–821, 2002.
- DIEUZEIDE, M. L. et al. ScienceDirect Hydrogen production by glycerol steam reforming : How Mg doping affects the catalytic behaviour of. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 1, p. 157–166, 2015.
- DJINOVIĆ, P. et al. Catalytic syngas production from greenhouse gasses: Performance comparison of Ru-Al₂O₃ and Rh-CeO₂ catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 10, p. 1054–1062, 2011.
- DONPHAI, W.; WITON, T.; FAUNGNAWAKIJ, K. Carbon-structure affecting catalytic carbon dioxide reforming of methane reaction over Ni-carbon composites. **Biochemical Pharmacology**, v. 16, p. 245–256, 2016.
- DUAN, Y. et al. In-situ synthesis of NiMo₂C/Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–10, out. 2016.
- EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. **Fuel Processing Technology**, v. 42,

n. 2–3, p. 269–289, 1995.

ELVIDGE, C. D. et al. A fifteen year record of global natural gas flaring derived from satellite data. **Energies**, v. 2, n. 3, p. 595–622, 2009.

FAN, M.; ABDULLAH, A. Z.; BHATIA, S. Applied Catalysis B : Environmental Utilization of greenhouse gases through carbon dioxide reforming of methane over Ni – Co / MgO – ZrO₂: Preparation , characterization and activity studies. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 100, n. 1–2, p. 365–377, 2010.

FARUK, M. A. O.; GU, M. A. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane : Effect of support basicity on H₂ / CO ratio and carbon deposition. **International journal of hydrogen energy**, v. 5, p. 12147–12160, 2010.

FEITOSA, L. F. **Síntese e avaliação catalítica de carbeto de Tungstênio (W₂C) para a reação de HDS**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2011.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1–2, p. 47–57, 2007.

FERREIRA-APARICIO, P. et al. Alumina supported molybdenum-nickel carbides as catalysts for the dry reforming of methane. p. 437–444, 2001.

FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA RIBEIRO, F. **Catalise Heterogenea**. [s.l: s.n.].

GAO, X. et al. Carbon nanofibers decorated SiC foam monoliths as the support of anti-sintering Ni catalyst for methane dry reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 26, p. 16547–16556, 2017a.

GAO, X. et al. ScienceDirect Carbon nanofibers decorated SiC foam monoliths as the support of anti-sintering Ni catalyst for methane dry reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 26, p. 16547–16556, 2017b.

GONG, J. et al. Synthesis, characterization and growth mechanism of mesoporous hollow carbon nanospheres by catalytic carbonization of polystyrene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 176, n. August 2015, p. 31–40, 2013.

GONZA, G. et al. Characterization of Ni / SiO₂ and Ni / Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming. v. 108, p. 856–862, 2005.

GOULD, T. D. et al. Stabilizing Ni catalysts by molecular layer deposition for harsh, dry reforming conditions. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 8, p. 2714–2717, 2014.

GRODECKI, K. et al. SEM and Raman analysis of graphene on SiC (0001). **Micron**, v.

80, n. 2, p. 20–23, 2016.

HAKIM, L.; SARI, R. Hydrogen production by steam reforming of glycerol over Ni / Ce / Cu hydroxyapatite-supported catalysts. **Chemical Papers**, v. 67, n. 7, p. 703–712, 2013.

HANIF, A. et al. Study on the structure and formation mechanism of molybdenum carbides. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 3, p. 1009–1015, 2002.

HIROSE, T.; OZAWA, Y.; NAGAI, M. Preparation of a Nickel Molybdenum Carbide Catalyst and Its Activity in the Dry Reforming of Methane. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 5, p. 771–776, 2011.

HORVÁTH, A. et al. Methane dry reforming with CO₂ on CeZr-oxide supported Ni, NiRh and NiCo catalysts prepared by sol-gel technique: Relationship between activity and coke formation. **Catalysis Today**, v. 169, n. 1, p. 102–111, 2011.

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, 2006.

HUANG, J. et al. Mo₂C/SBA-15 Modified by Ni for the Dry Reforming of Methane. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 33, n. 24, p. 2249–2256, 2011a.

HUANG, T. et al. Methane reforming reaction with carbon dioxide over SBA-15 supported Ni–Mo bimetallic catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1868–1875, 2011b.

HWU, H. H.; CHEN, J. G. **Surface chemistry of transition metal carbides** **Chemical Reviews**, 2005.

JANG, W. et al. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 324, n. June 2018, p. 15–26, 2019.

JANG, W. J. et al. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. **Applied Energy**, v. 173, p. 80–91, 2016.

JONSSON, O. et al. Sustainable Gas Enters the European Gas Distribution. **Water**, 1997.

JÓŹWIAK, W. K.; NOWOSIELSKA, M.; RYNKOWSKI, J. Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni-Rh catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 280, n. 2, p. 233–244, 2005.

K. S. W. SING (UK, C. D. H. E. (UK); R. A. W. H. (FRG); L. M. (NETHERLANDS); R. A. P. (USA); J. R. (FRANCE); T. S. (POLAND). REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

KAMBOLIS, A. et al. Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 377, n. 1–2, p. 16–26, 2010.

KAMPERMAN, M. et al. Ordered Mesoporous Ceramics Stable up to 1500 ° C from Diblock Copolymer Mesophases. **J. AM. CHEM. SOC**, p. 14708–14709, 2004.

KARAVALAKIS, G. et al. Air pollutant emissions of light-duty vehicles operating on various natural gas compositions. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 4, p. 8–16, 2012.

KHALESI, A.; ARANDIYAN, H. R.; PARVARI, M. Effects of Lanthanum Substitution by Strontium and Calcium in La-Ni-Al Perovskite Oxides in Dry Reforming of Methane. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 29, n. 10, p. 960–968, 2008.

KITIYANAN, B. et al. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co – Mo catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 317, p. 497–503, 2000.

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, jul. 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. 81, 2014.

LEE, J. S.; OYAMA, S. T.; BOUDART, M. Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders. **Journal of Catalysis**, v. 106, p. 125–133, 1987.

LEVY, R. B.; BOUDART, M. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. **Science**, v. 181, n. 4099, p. 547–549, 1973.

LI, H. et al. Nickel catalysts supported on ordered mesoporous SiC materials for CO₂ reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 317, n. February, p. 76–85, 2018.

LI, J. et al. Irrigation reduces the negative effect of global warming on winter wheat yield and greenhouse gas intensity. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 290–299, 2019.

LIU, D. et al. MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction.

Journal of Catalysis, v. 266, n. 2, p. 380–390, 2009.

LIU, D.; GUO, X.; XIAO, B. What causes growth of global greenhouse gas emissions? Evidence from 40 countries. **Science of the Total Environment**, v. 661, p. 750–766, 2019.

LIU, H. et al. Study of the carbonaceous deposits formed on a Mo/HZSM-5 catalyst in methane dehydro-aromatization by using TG and temperature-programmed techniques. **Applied Catalysis A: General**, v. 213, n. 1, p. 103–112, 2001.

LIU, L. et al. Warming and nitrogen fertilization effects on winter wheat yields in northern China varied between four years. **Field Crops Research**, v. 151, p. 56–64, 2013.

LLOBET, S. DE et al. Relationship between carbon morphology and catalyst deactivation in the catalytic decomposition of biogas using Ni, Co and Fe based catalysts. **Fuel**, v. 139, p. 71–78, 2015.

LOU, Y. et al. Design of stable Ni/ZrO₂ catalysts for dry reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 356, p. 147–156, 2017.

LUCRÉDIO, A. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, p. 156–165, 2011.

LUNSFORD, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, v. 63, n. 2–4, p. 165–174, 2000.

LUO, Y. et al. Acclimatization of soil respiration to warming in a tall grass prairie. **Nature**, v. 413, n. 6856, p. 622–625, 2001.

MA, Q. et al. Effect of catalytic site position: Nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming. **Fuel**, v. 108, p. 430–438, 2013.

MA, Y. et al. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. July, p. 1–29, 2016.

MA, Y. et al. Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production ??? A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, n. June 2015, p. 1101–1129, 2017.

MCGUIRE, N. E. et al. Dry reforming of methane in a stagnation-flow reactor using Rh supported on strontium-substituted hexaaluminate. **Applied Catalysis A: General**, v. 394, n. 1–2, p. 257–265, 2011.

MEILI, Z. et al. Structural Characterization of Highly Stable Ni / SBA-15 Catalyst and Its Catalytic Performance for Methane Reforming with CO₂. **Chinese Journal of Catalysis**,

v. 27, n. 9, p. 777–782, 2006.

MELILLO JM et al. Soil warming and carbon-cycle feedbacks to the climate system. **Science**, v. 298, n. DECEMBER, p. 2173–2175, 2002.

MESHKANI, F.; REZAEI, M.; ANDACHE, M. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Investigation of the catalytic performance of Ni / MgO catalysts in partial oxidation , dry reforming and combined reforming of methane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1251–1260, 2014.

MIR, R. A.; SHARMA, P.; PANDEY, O. P. Thermal and structural studies of carbon coated Mo₂C synthesized via in-situ single step reduction- carburization. **SCIENTIFIC REPORTS**, v. 7, n. December 2016, p. 1–12, 2017.

MO, L. et al. A highly dispersed and anti-coking Ni–La₂O₃/SiO₂ catalyst for syngas production from dry carbon dioxide reforming of methane. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, p. 2107–2114, 2014.

NAITO, S.; TSUJI, M.; MIYAO, T. Mechanistic difference of the CO₂ reforming of CH₄ over unsupported and zirconia supported molybdenum carbide catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 3, p. 161–165, 2002.

N PEGIOS et al. Comparative study on La-promoted Ni/g-Al₂O₃ for methane dry reforming – spray drying for enhanced nickel dispersion and strong metal– support interactions. **RSC Advances Open**, n. 8, p. 606–618, 2018.

NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Ethanol steam reforming over Ni/MxO_y–Al₂O₃ (M = Ce , La , Zr and Mg) catalysts : Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 1462–1471, 2007.

NGUYEN, D. L. et al. Influence of the oxygen pretreatment on the CO₂ reforming of methane on Ni/SiC catalyst. **Catalysis Today**, v. 141, n. 3–4, p. 393–396, 2009.

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, n. 3, p. 678–691, 2011a.

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, n. 3, p. 678–691, 2011b.

NOEMI COSENTINO, V. R. et al. N₂O emissions from a cultivated mollisol: optimal time of day for sampling and the role of soil temperature. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 6, p. 1814–1819, 2013.

NOOR, Z. Z. et al. An overview for energy recovery from municipal solid wastes (MSW) in Malaysia scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 378–384, 2013.

OCSACHOQUE, M.; POMPEO, F.; GONZALEZ, G. Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Today**, v. 172, n. 1, p. 226–231, 2011.

OVEDAIRO, T.; CHEN, J.; ZHU, Z. Metal-support interface of a novel Ni-CeO₂ catalyst for dry reforming of methane. **Catalysis Communications**, v. 31, p. 25–31, 2013.

OYAMA, S. T. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. **Catalysis Today**, v. 15, n. 2, p. 179–200, 1992.

OYAMA, S. T. **The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides**. 1. ed. Glasgow, UK, [s.n.].

OYAMA, S. T. et al. Epoxidation of propylene with H₂ and O₂ in the explosive regime in a packed-bed catalytic membrane reactor. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 1–4, 2008.

ÖZDEMİR, H.; FARUK ÖKSÜZÖMER, M. A.; ALI GÜRKAYNAK, M. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 22, p. 12147–12160, 2010.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7813–7837, 2014.

PAWAR, V. et al. Study of Short-Term Catalyst Deactivation Due to Carbon Deposition during Biogas Dry Reforming on Supported Ni Catalyst. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 12, p. 8047–8052, 2015.

PAWELEC, B. et al. Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 323, p. 188–201, 2007.

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

PIETRASZEK, A. et al. The influence of the support modification over Ni-based catalysts for dry reforming of methane reaction. **Catalysis Today**, v. 176, n. 1, p. 267–271, 2011.

PMC RODRIGUES DE OLIVEIRA. **Carbeto de Molibdenio promovido por Niquel como catalisador na reação de reforma seca do metano**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2016.

RAHMAN, M.; SRIDHAR, A.; KHATIB, S. J. Impact of the presence of Mo carbide

species prepared ex situ in Mo/HZSM-5 on the catalytic properties in methane aromatization. **Applied Catalysis A: General**, v. 558, n. December 2017, p. 67–80, 2018.

REZAEI, M. et al. CO₂ reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 3–4, p. 346–354, 2008.

ROSTRUP-NIELSEN, J.; BAK HANSEN, J.-H. **CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals** *Journal of Catalysis*, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951783713126>>

SALES, H. B. E. et al. Applied Catalysis B: Environmental CO₂ reforming of methane over supported LaNiO₃ perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, n. September 2017, p. 349–361, 2018.

SARASWAT, S. K.; PANT, K. K. Ni-Cu-Zn/MCM-22 catalysts for simultaneous production of hydrogen and multiwall carbon nanotubes via thermo-catalytic decomposition of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13352–13360, 2011.

SARKAR, B. et al. Reforming of methane with CO₂ over Ni nanoparticle supported on mesoporous ZSM-5. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 209–214, 2012.

SATTLER, J. J. H. B. et al. Platinum-Promoted Ga/Al₂O₃ as Highly Active, Selective, and Stable Catalyst for the Dehydrogenation of Propane. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 35, p. 9251–9256, 2014.

SEHESTED, J. et al. Activity and Stability of Molybdenum Carbide as a Catalyst for CO₂ Reforming. **Journal of Catalysis**, v. 201, n. 2, p. 206–212, jul. 2001.

SHAFEI, G. M. S. EL; PHILIP, C. A. Interactions at an Alumina – Aqueous Glycine Interface: Characterization of Glycine-Modified Boehmite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 62, p. 55–62, 1995.

SHAO, H. et al. Effect of Temperature on Structure and Performance of In-House Cobalt–Tungsten Carbide Catalyst for Dry Reforming of Methane. **Industrial {&} Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 14, p. 4914–4921, jul. 2005.

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

SHI, C. et al. Synergism in NiMoO_x precursors essential for CH₄/CO₂ dry reforming. **Catalysis Today**, v. 233, p. 46–52, 2014.

SILVA, L. P. C. et al. Sour water – gas shift reaction over Pt / CeZrO₂ catalysts. **Journal**

of Catalysis, v. 341, p. 1–12, 2016.

SINAIM, H. et al. Free-polymer controlling morphology of γ -MoO₃ nanobelts by a facile hydrothermal synthesis, their electrochemistry for hydrogen evolution reactions and optical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 516, p. 172–178, 2012.

SINGH, K. S. W. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd edn, in 8 vols.** [s.l: s.n.]. v. 2009

SONS, J. W. &. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: [s.n.]. v. 12

SOUSA, L. A. DE. Hidrotratamento De Óleo De Girassol E Ácidos Graxos Empregando Carbeto De Molibdênio Suportado Em Alumina. p. 162, 2013.

STAGG-WILLIAMS, S. M. et al. CO₂ Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ Catalysts Promoted with La and Ce Oxides. **Journal of Catalysis**, v. 194, n. 2, p. 240–249, 2000.

TAKENAKA, S. et al. Structural change of Ni species during the methane decomposition and the subsequent gasification of deposited carbon with CO₂ over supported Ni catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 219, n. 1, p. 176–185, 2003.

TINGEY, G. L. Kinetics of the Water-Gas Equilibrium Reaction . Carbon Dioxide with Hydrogen. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 6421, n. 1, p. 1406–1412, 1965.

TSANG, S. C.; CLARIDGE, J. B.; GREEN, M. L. Processes for the conversion of methane to synthesis gas. **Catalysis Today**, v. 23, p. 3–15, 1995.

TSYGANOK, A. I. et al. Dry reforming of methane over supported noble metals: A novel approach to preparing catalysts. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 9, p. 493–498, 2003.

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

VAN HERLE, J.; MEMBREZ, Y.; BUCHELI, O. Biogas as a fuel source for SOFC co-generators. **Journal of Power Sources**, v. 127, n. 1–2, p. 300–312, 2004.

WANG, S.; LU, G. Q. (MAX). Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Metal-Supported catalysts: State of the Art. **Energy & Fuels**, v. 10, n. 1, p. 896–904, 1996.

WANG, S.; LU, G. Q. (MAX). Catalytic Activities and Coking Characteristics of Oxides-Supported Ni Catalysts for CH₄ Reforming with Carbon Dioxide. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 2, p. 248–256, 1998.

- WANG, S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. **Energy and Fuels**, v. 10, n. 4, p. 896–904, 1996.
- WANG, Y. H.; LIU, H. M.; XU, B. Q. Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal-support interaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 299, n. 1–2, p. 44–52, 2009.
- WEI, J.; IGLESIA, E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 2, p. 370–383, 2004.
- XIE, X. et al. One-pot synthesis of supported, nanocrystalline nickel manganese oxide for dry reforming of methane. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 2, p. 224–229, 2013.
- XU, Y. et al. Improving effect of Fe additive on the catalytic stability of Mo/HZSM-5 in the methane dehydroaromatization. **Catalysis Today**, v. 185, n. 1, p. 41–46, 2012.
- YAMAZAKI, O.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio. **Applied Catalysis A: General**, v. 136, n. 1, p. 49–56, 1996.
- YAO, L. et al. Ni–Mo₂C supported on alumina as a substitute for Ni–Mo reduced catalysts supported on alumina material for dry reforming of methane. **Comptes Rendus Chimie**, v. 21, n. 3–4, p. 247–252, 2018.
- 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, 1997.
- YU, X. et al. Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 209, p. 623–632, 2012.
- YUSUF, R. O. et al. Methane emission by sectors: A comprehensive review of emission sources and mitigation methods. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5059–5070, 2012.
- ZANGANEH, R.; REZAEI, M.; ZAMANIYAN, A. Dry reforming of methane to synthesis gas on NiO e MgO nanocrystalline solid solution catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 7, p. 3012–3018, 2013.
- 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, J.; WANG, H.; DALAI, A. K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 249, n. 2, p. 300–310, 2007.

ZHANG, L. et al. Dry reforming of methane to syngas over lanthanum-modified mesoporous nickel aluminate/ γ -alumina nanocomposites by one-pot synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11333–11345, 2017.

ZHANG, Z.; VERYKIOS, X. E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 1, p. 109–133, 1996.

ZHAO, C. et al. Field warming experiments shed light on the wheat yield response to temperature in China. **Nature Communications**, v. 7, p. 1–8, 2016.

ZOU, H. et al. ScienceDirect Effect of additives on the properties of nickel molybdenum carbides for the tri-reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 38, p. 16842–16850, 2016a.

ZOU, H. et al. Effect of impregnation sequence on the catalytic performance of NiMo carbides for the tri-reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 32, p. 20401–20409, 2017.

ZOU, J. et al. Improved catalytic activity of SiC supported Ni catalysts for CO₂ reforming of methane via surface functionalizations. **Catalysis Communications**, v. 84, n. 3, p. 116–119, 2016b.

Apêndice A

Análise de fisissorção de N₂ do catalisador mássico 02NiMo

Para a realização do cálculo do valor da área específica do carvão mássico foi efetuado o modelo B.E.T. de um ponto na própria unidade de síntese. Imediatamente após a carburação in situ, o gás de admissão foi trocado para He puro (15 mL min⁻¹) para resfriar a amostra até a temperatura ambiente. Em seguida trocou o gás para uma mistura 30% (v/v) N₂/He (50 mL min⁻¹) e esperou a estabilização dos sinais dos íons m/z = 4 (He) e 28 (N₂). Após a estabilização, para fim de calibração, foram realizados pulsos de 2,39 mL de N₂ puro no reator até que se obtivesse três picos iguais do sinal do íon m/z = 28 (N₂). Em seguida, a amostra foi resfriada até 77 K pela imersão do reator em um frasco de Dewar contendo N₂ líquido, e foi possível observar um sinal negativo relativo à fisissorção e condensação do N₂ na amostra. Após a volta do sinal do íon (m/z = 28) à linha de base, o banho foi retirado do reator e um pico positivo referente a dessorção de N₂ foi observado. Este procedimento foi realizado em triplicata para minimizar-se o erro experimental. A Figura A.1 apresenta um exemplo típico do sinal do íon m/z = 28 (N₂) obtido durante a análise de fisissorção de N₂.

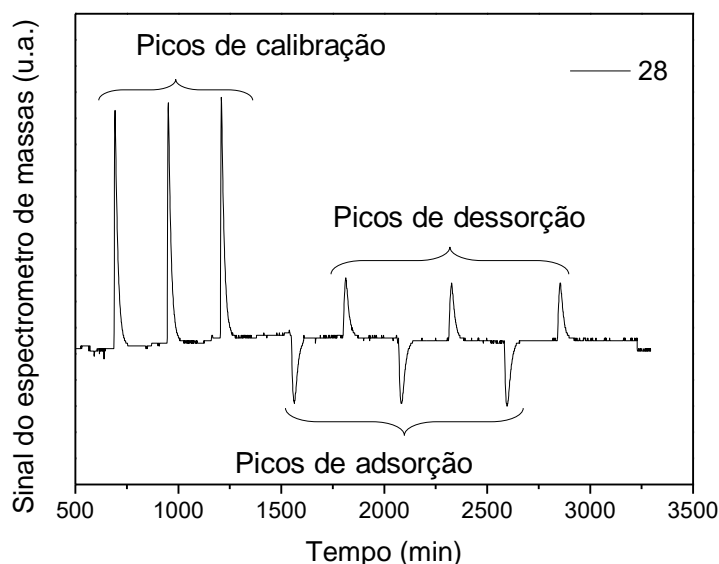


Figura A.1 Perfil típico do íon m/z = 28 durante a análise de fisissorção de N₂ para determinação da área específica do catalisador 02NiMo.

Para calcular a quantidade de matéria total dessorvida, utilizou-se a Equação A.1 na qual n_{des} é a quantidade de matéria de N₂ dessorvida, A_{des} é a média das áreas dos picos de dessorção, A_{cal} é a média das áreas dos picos de calibração e n_{cal} é a

quantidade de matéria presente em cada pulso. Como o volume de N₂ em cada pulso de calibração é conhecido, foi possível calcular a quantidade de matéria presente em cada um ($n_{cal} = 98,7 \mu\text{mols}$).

$$n_{des} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} n_{cal} \quad \text{Equação A.1}$$

A partir da quantidade de matéria dessorvida foi possível calcular a área específica da amostra empregando a Equação A.2, na qual S_g é a área específica da amostra, N_A é o número de Avogadro, A_{N_2} é a área de cobertura de uma molécula de nitrogênio ($1,60 \times 10^{-20} \text{ m}^2$), m_{cat} é a massa do catalisador e P/P_0 é a fração molar de N₂ na mistura gasosa que passa pelo reator que, neste caso, era de 0,3.

$$S_g = \frac{n_{des} N_A A_{N_2}}{m_{cat}} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Equação A.2}$$

Apêndice B

Branco dos suportes

A Figura B.1 apresenta as conversões de CH_4 e CO_2 em função do tempo de reação, a $800\text{ }^\circ\text{C}$ para os suportes SiO_2 (a), Al_2O_3 (b) e SiC (c).

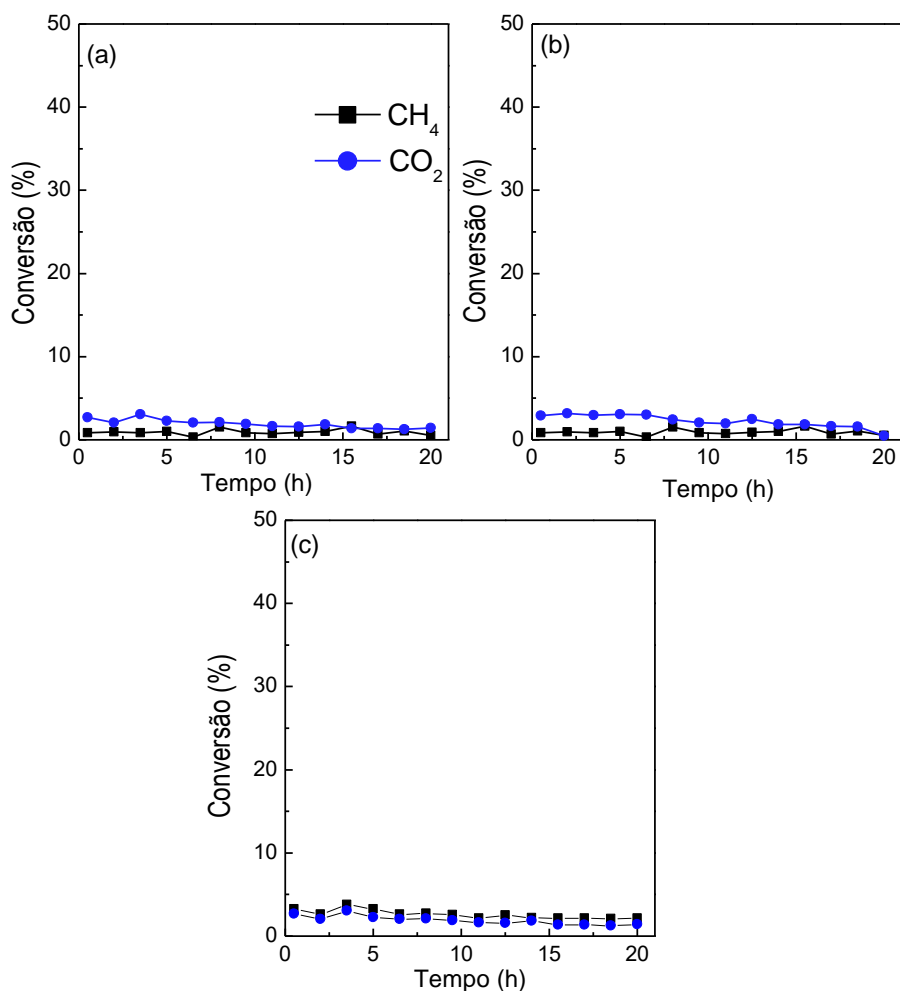


Figura B.1. Conversões de CH_4 e CO_2 em função do tempo de reação para os suportes SiO_2 (a), Al_2O_3 (b) e SiC (c).

As conversões foram próximas a zero, indicando que os suportes não apresentam atividade nas condições testadas.

Apêndice C

Avaliação difusional experimental

Com o objetivo de se verificar a existência de efeitos difusionais intra e extrapartícula, testes catalíticos foram realizados empregando o catalisador $\text{Ni}_{0.3}\text{MoC}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Para a realização dos ensaios, os catalisadores foram diluídos no próprio suporte, a fim de eliminar a formação de trajetos preferenciais ($L/D > 3,0$) (LAMONT; THOMSON, 2005), minimizando as limitações de transferência de calor para as partículas de catalisador individuais e minimizando a queda de pressão no leito.

Na avaliação difusional intrapartícula, variou-se a granulometria do catalisador, sendo a massa (0,3 g) e as condições de temperatura (800 °C), pressão (1 atm) e tempo de contato mantidos constantes em ambos os experimentos. Pela Figura C.1 pode-se observar que os valores de conversão foram iguais ao longo das 20 h de reação, indicando que os efeitos difusionais intrapartícula são desprezíveis.

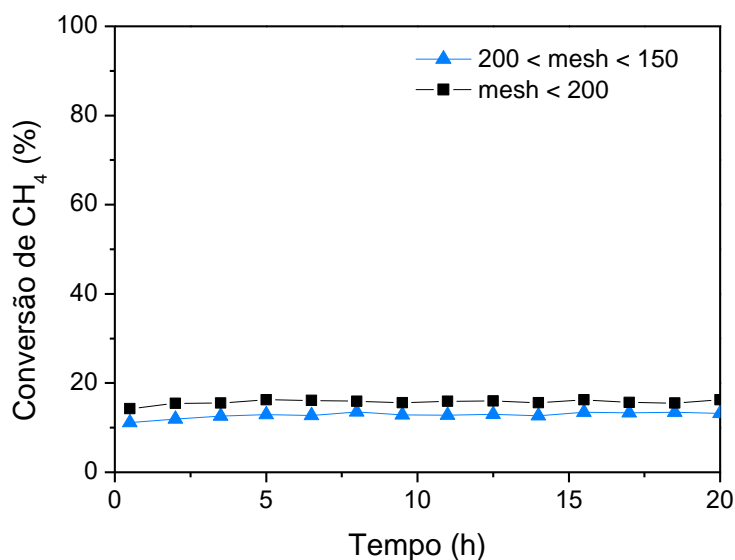


Figura C.1 Conversão de CH_4 em função do tempo de reação obtida para a avaliação difusional intrapartícula.

Já na avaliação difusional extrapartícula, a massa de catalisador empregada nos testes foi variada, enquanto a granulometria e as condições de temperatura, pressão e tempo de contato foram mantidas constantes em ambos os experimentos.

A Figura C.2 mostra as conversões de CH_4 , CO_2 e razão H_2/CO , em função do tempo de reação a $800\text{ }^\circ\text{C}$, para o catalisador $\text{Ni}_{0.3}\text{MoC}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ usando vazões reacionais de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (Experimento 1) e $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (Experimento 2). Observou-se que as conversões foram as mesmas para os dois experimentos (30% para CO_2 e 15% para CH_4), indicando que nestas condições os efeitos difusionais extrapartícula são desprezíveis.

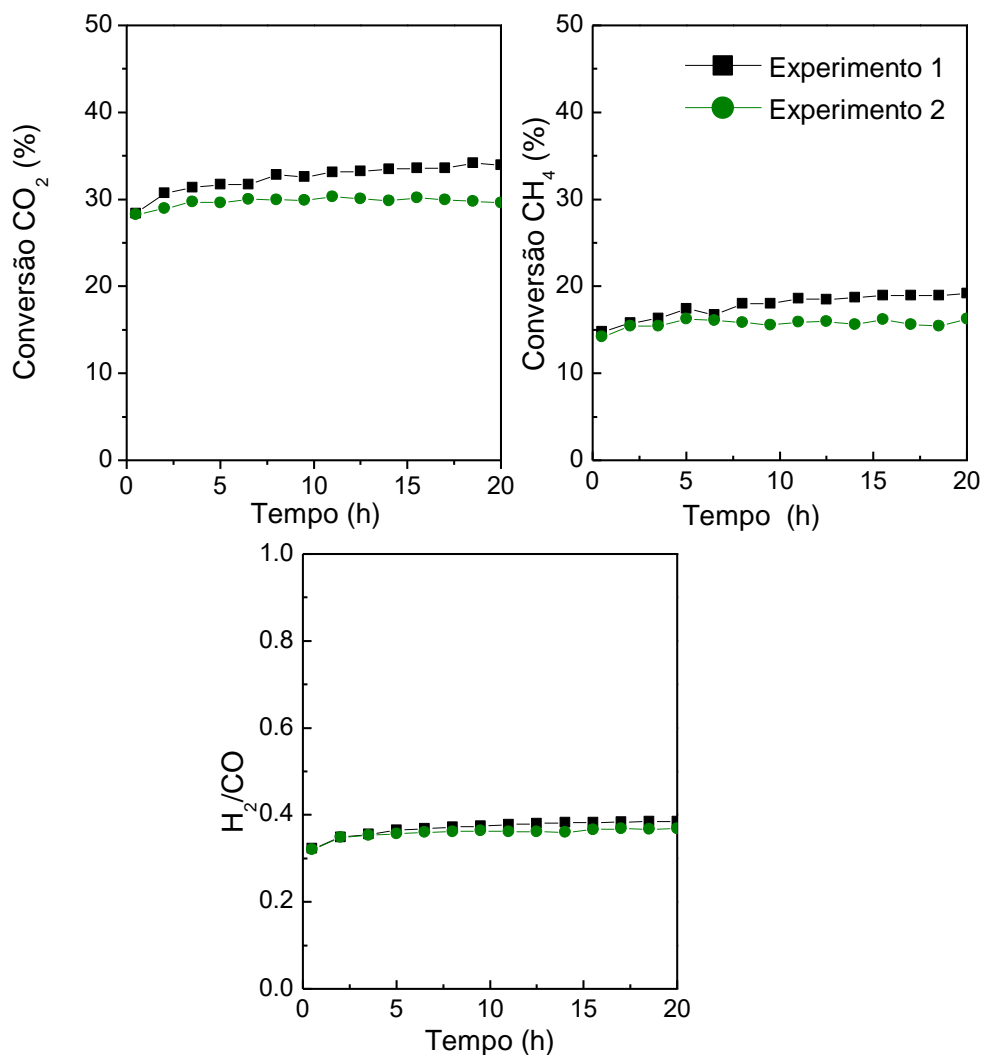


Figura C.2 Conversão de CH_4 e CO_2 em função do tempo de reação, a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Apêndice D

Isotermas de adsorção de N₂

As Figuras D.1 a D.9 ilustram as isotermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poro para todos os catalisadores sintetizados. Todas as isotermas apresentaram histerese e um ponto de inflexão, sendo este mais perceptível nos catalisadores suportados em Al₂O₃.

Apenas as isotermas do tipo IV e V apresentam histerese, mas em todas as amostras, a formação do ponto de inflexão da histerese se dá a altos valores de P/P₀, o que classifica as isotermas como do tipo IV e os materiais como mesoporosos. As histereses foram identificadas como do tipo H1 em todas as amostras, comum em materiais com poros regulares de formato cilíndrico ou poliédrico de extremidades abertas (K. S. W. SING (UK, 1985).

Exceto o catalisador 02NiMoSiC (bimodal), todos os demais apresentaram distribuições de diâmetro de poros monomodais, sendo essas distribuições estreitas para os catalisadores suportados em SiO₂ e Al₂O₃ e larga para os suportados em SiC.

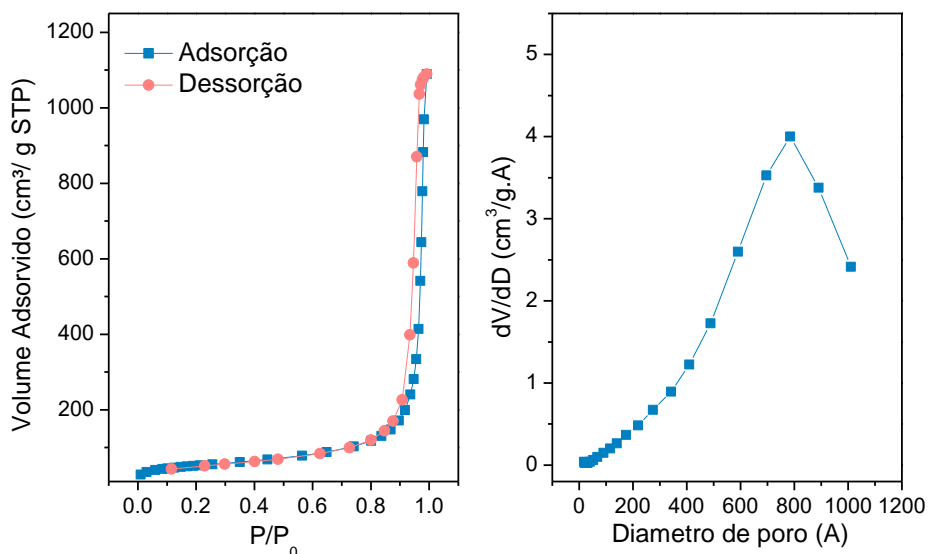


Figura D.1 Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poro do catalisador 02NiMoSiO₂

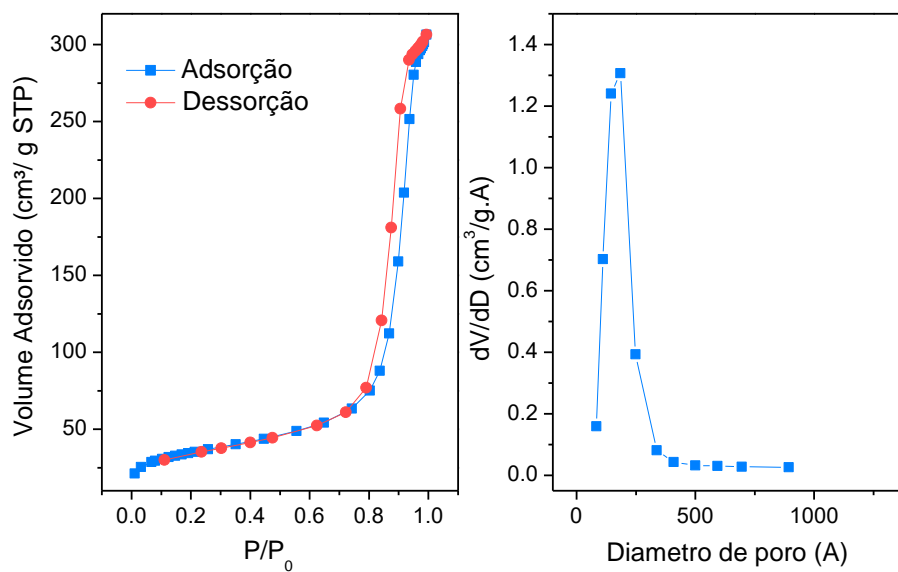


Figura D.2 Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poro do catalisador 03NiMoSiO₂

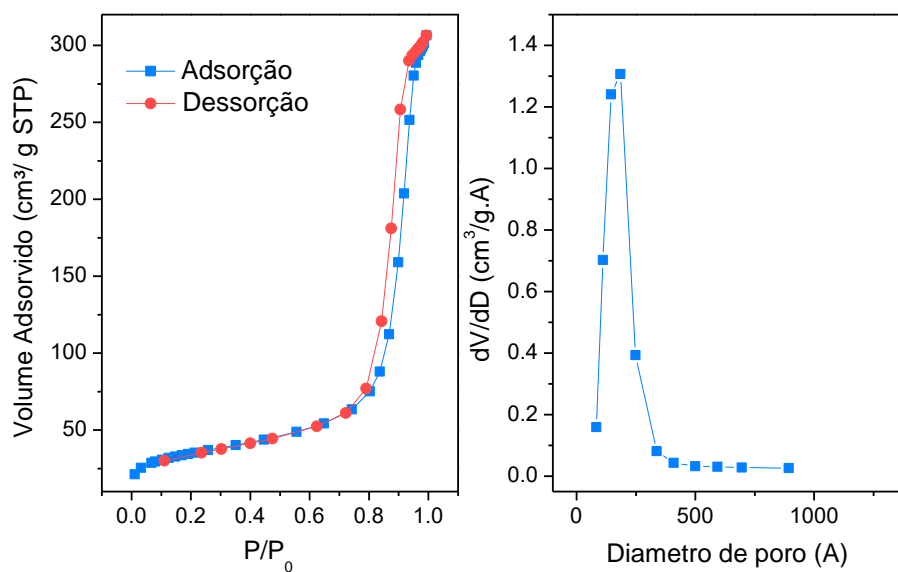


Figura D.3 Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poro do catalisador 04NiMoSiO₂

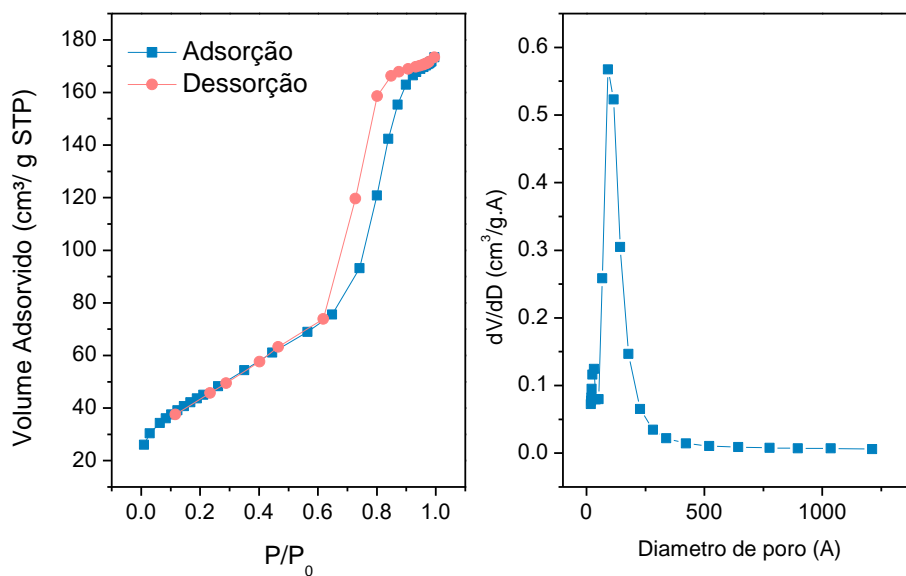


Figura D.4 Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poro do catalisador 02NiMoAl

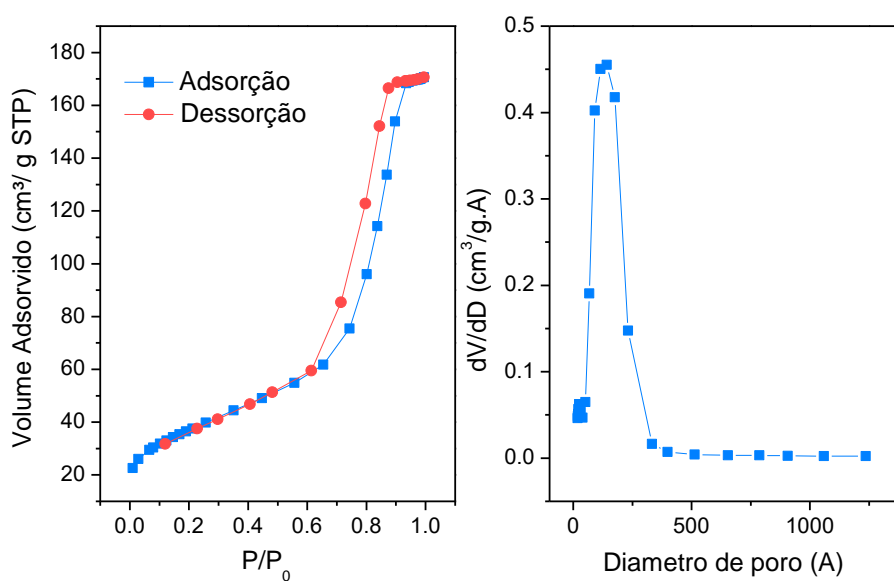


Figura D.5 Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poro do catalisador 03NiMoAl

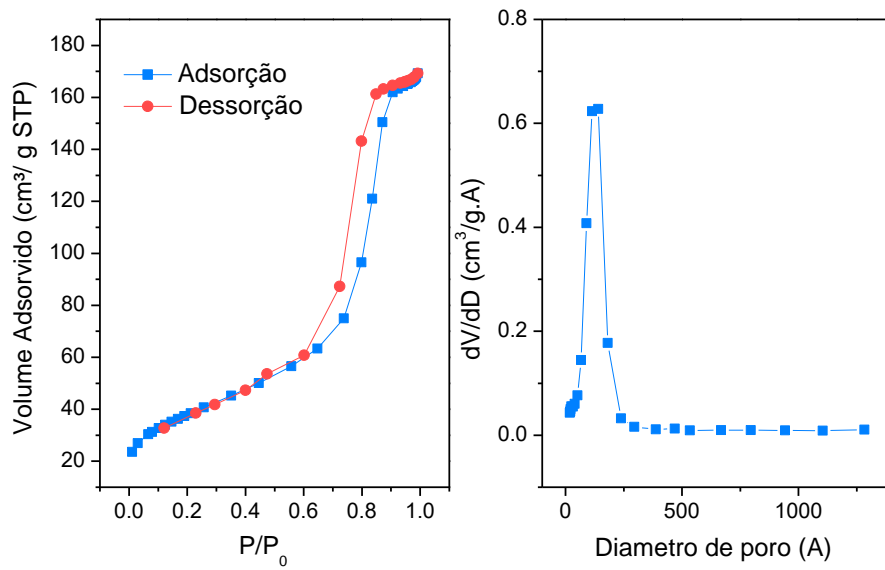


Figura D.6 Isothermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poro do catalisador 04NiMoAl

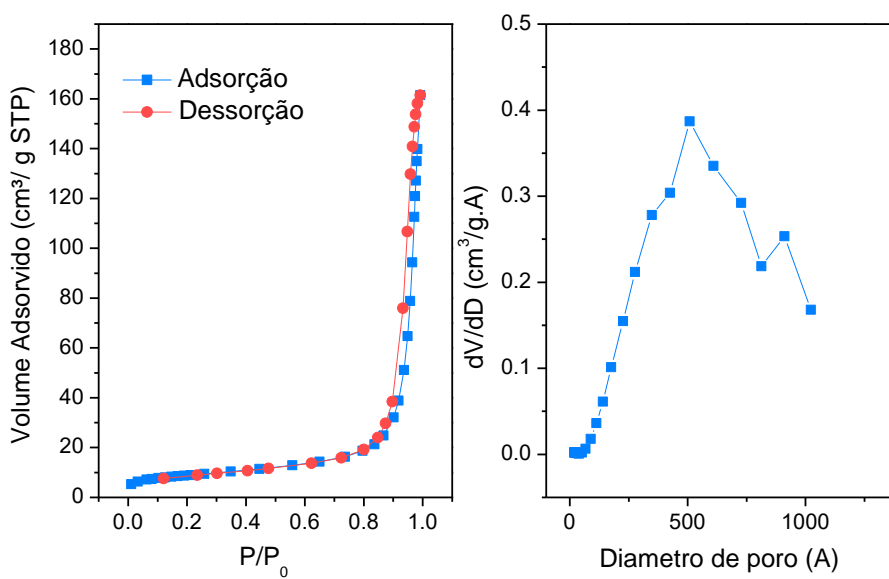


Figura D.7 Isothermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poro do catalisador 02NiMoSiC

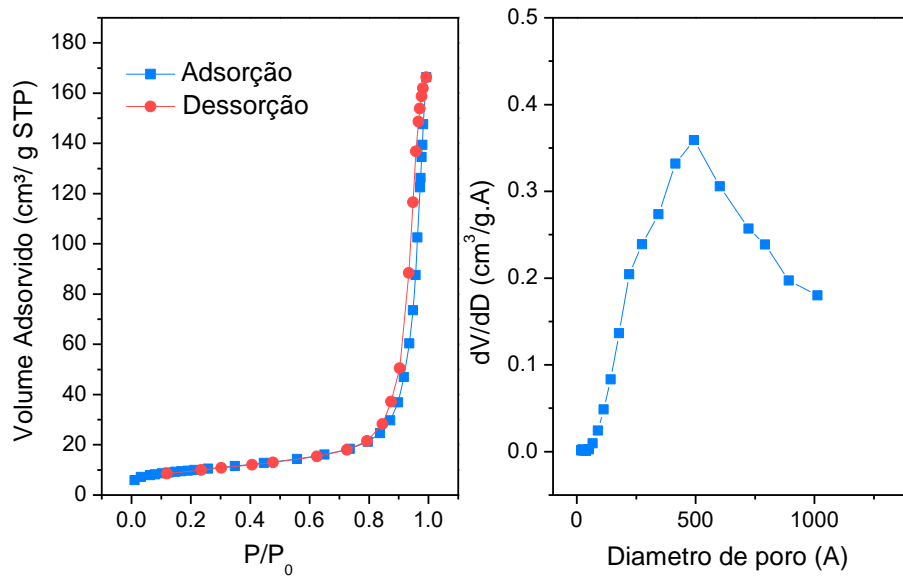


Figura D.8. Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poro do catalisador 03NiMoSiC

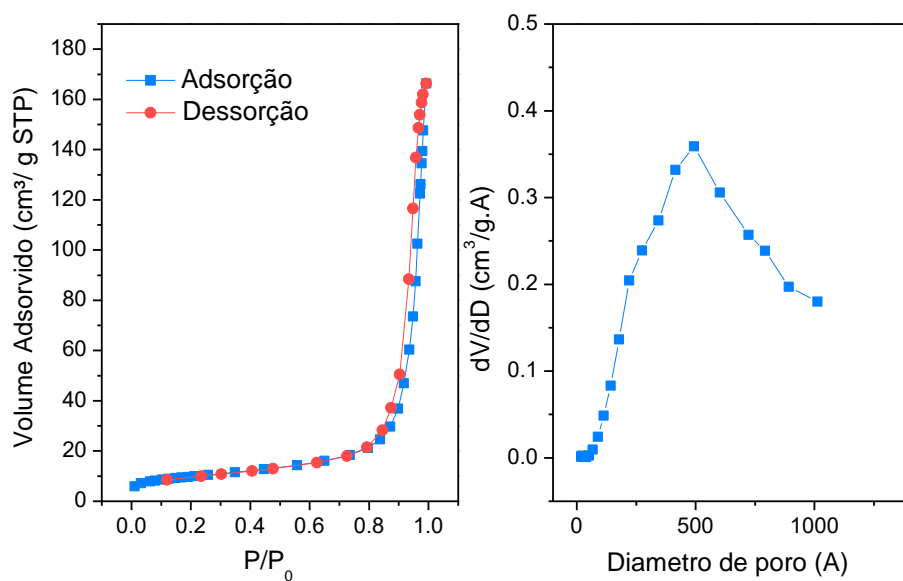


Figura D.9 Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuições de tamanho de poro do catalisador 04NiMoSiC

Apêndice E

Cromatogramas Típicos

1) Cromatograma típico da carga reacional empregada na reação de reforma seca do metano.

O cromatograma da carga reacional contendo CH₄, CO₂ e N₂ é apresentado na Figura E.1.

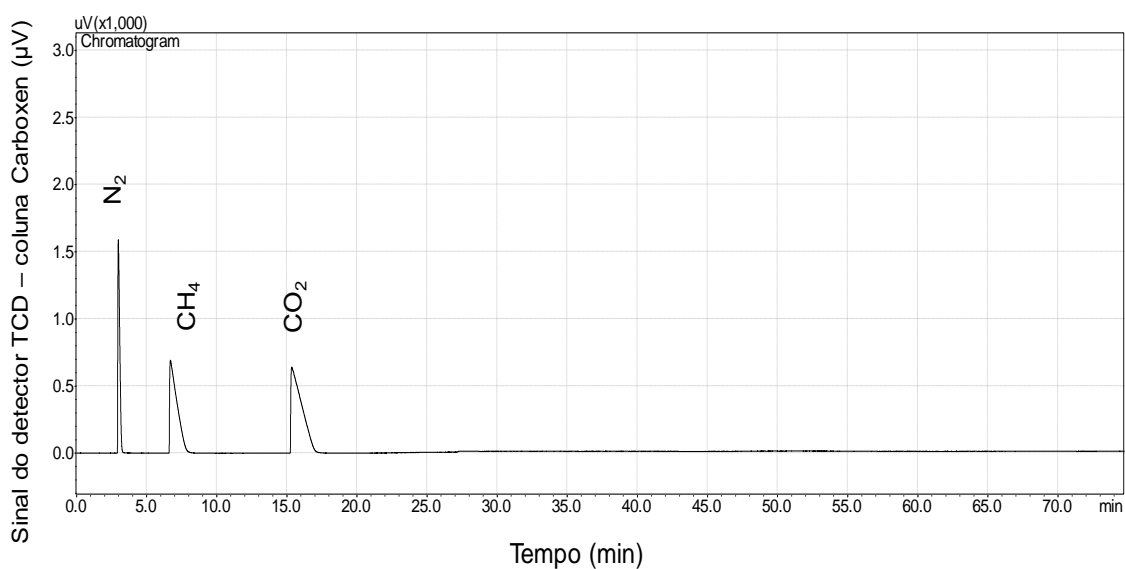


Figura E.1 Cromatograma típico da carga reacional empregada da reação de reforma seca do metano.

2) Cromatogramas típicos dos produtos da reação de reforma seca do metano.

Os cromatogramas típicos dos produtos da reação de reforma seca do metano, para o catalisador Ni_{0,3}MoC_x/SiC, carburado a 750 °C, na temperatura de reação de 800 °C são apresentados na Figura E.2 e Figura E.3.

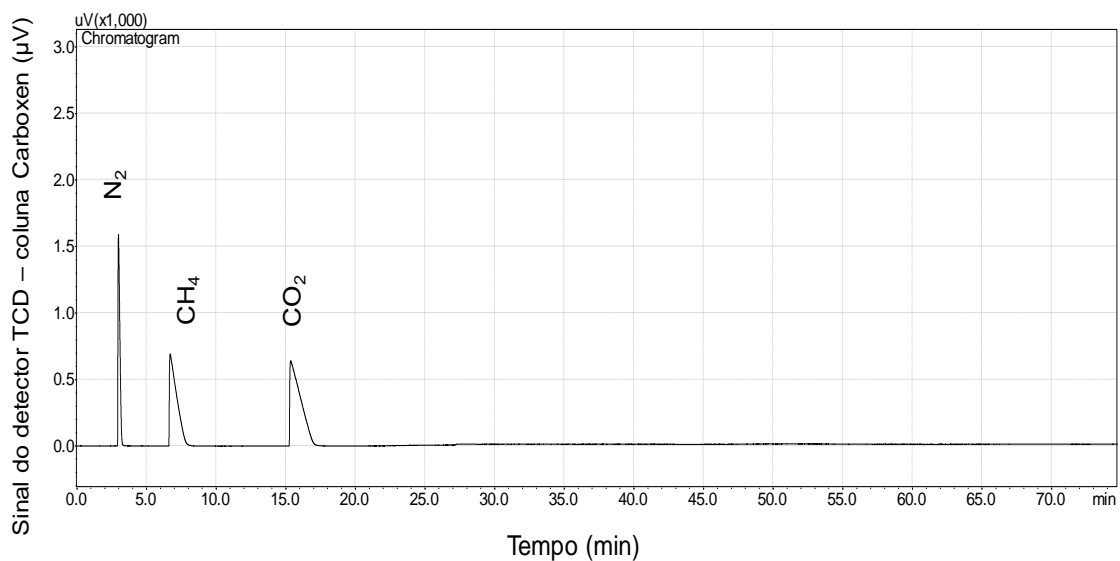


Figura E.2 Cromatograma típico dos produtos de reação obtido após 30 min de teste catalítico, no TCD da linha 1.

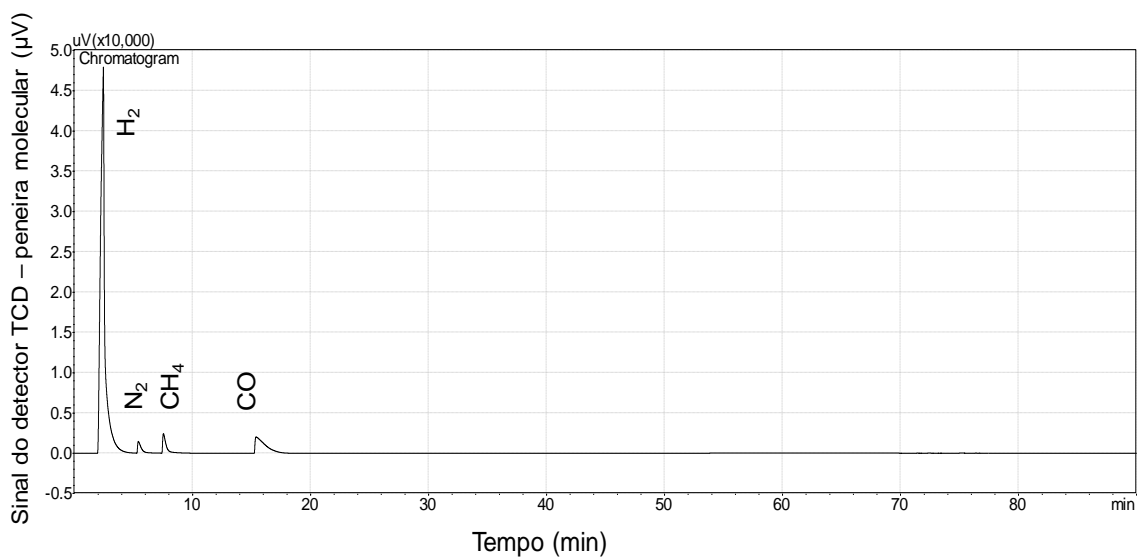


Figura E.3 Cromatograma típico dos produtos de reação obtido após 30 min de teste catalítico, no TCD da linha 2.

Apêndice F

Publicações

YJCAT 13262
13 June 2019

ARTICLE IN PRESS

No. of Pages 12, Model 5G

Journal of Catalysis xxx (xxxx) xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jcat



Influence of the support on the activity of a supported nickel-promoted molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane

Camila G. Silva^a, Fabio B. Passos^{b,*}, Victor Teixeira da Silva^{a,b}

^a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia – Av. Honório Macedo, 2030 – 101 – Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ 21941-4501, Brazil

^b Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia, Rua Passo da Pátria 156 / Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Niterói, RJ 24210-240, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 13 April 2019
Revised 18 May 2019
Accepted 21 May 2019
Available online xxxxx
In Memoriam Victor Teixeira Da Silva

Keywords:
Molybdenum carbide
Nickel
Methane dry reforming
Alumina
Silica
Silicon carbide

ABSTRACT

Al₂O₃, SiO₂, and SiC-supported molybdenum carbide catalysts promoted by nickel for the dry reforming of methane were evaluated at 800 °C. Several oxide precursors were synthesized and carburized using temperature-programmed carburization (TPC). The precursors and catalysts were characterized by X-ray diffraction, TPC, N₂ physisorption, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis, and Raman spectroscopy. The increase in Ni content led to increased activity, showing that the ideal Ni/Mo atomic ratio for nickel-supported β-Mo₂C catalysts supported on alumina is in the range 2 < Ni/Mo < 3, and for those supported on silica in the range 3 < Ni/Mo < 4. Catalysts supported on SiC were active and stable under the tested conditions with CH₄ conversions of 80% and CO₂ conversions of 90% regardless of Ni/Mo ratio. SiC was promising as a support, since SiC-supported molybdenum carbide promoted by nickel was active and stable under the reaction conditions tested and showed little formation of carbon filaments.

© 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Methane and carbon dioxide are major greenhouse gases and may make important contributions to climate change, such as the increased incidence and magnitude of hurricanes, floods, and droughts that affect not only agricultural productivity, natural ecosystems, pasture, and forestry, but also society as a whole [1]. Almost all options for methane transformation involve its initial conversion into synthesis gas (CO + H₂). Ammonia synthesis is still the largest consumer of synthesis gas, but renewed interest in the chemistry of C1 over the past decade and the large-scale conversion of natural gas into liquid fuels have created a need to explore the limits of natural gas reforming technology [2].

From this scenario, methane reforming has gained a lot of attention. Among the different reforming processes, dry reforming (CH₄ + CO₂ ↔ 2CO + 2H₂) could represent a very interesting approach both to adding value to an inexpensive source of carbon (CO₂) and to reducing the overall carbon emissions associated with the increase of world consumption of methane of fossil origin [3]. The main challenge of this reaction is carbon formation, which leads to deactivation of traditional reforming catalysts when they are used without the presence of water vapor [4].

Oyama et al. [5] have shown the inefficiency of dry reforming for hydrogen production at high pressures, due to the reverse water gas shift reaction, while there are several conditions at lower pressures where dry reforming is preferable to steam reforming. However, there are several sources of CH₄ “contaminated” with CO₂, such as biogas, and this is the ideal scenario for dry reforming. Brazil has a high potential to produce energy and fuel from waste, both from agriculture and from landfill.

The conventional supported nickel catalyst used for methane reforming is active for the formation of filamentary carbon, which leads to clogging of reactors. The existing alternatives for minimizing the formation of filamentary carbon or coke are usually expensive, since they are based on the use of noble metals as promoters [6–8]. In addition, all these catalysts deactivate in the presence of sulfur compounds, components of biogas.

Another alternative for minimizing the formation of coke is the use of supports (basic and metal oxides) to form catalysts that will resist sintering and carbon deposition [9]. The supports play an important role in enhancing catalytic activity and in suppressing carbon deposition for dry methane reforming. When used in the dry reforming of methane, basic supports assist in the gasification of the formed carbon species, resulting in the suppression of carbon deposition. In addition, their presence avoids the sintering of the active phases [10,11]. Metal oxide supports have been used extensively due to their good redox properties and due to the

* Corresponding author.

E-mail address: fbpassos@id.uff.br (F.B. Passos).

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.024>
0021-9517/© 2019 Elsevier Inc. All rights reserved.

Please cite this article as: C. G. Silva, F. B. Passos and V. T. da Silva, Influence of the support on the activity of a supported nickel-promoted molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane, Journal of Catalysis, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.024>