



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ÍTALO RICARDO SILVA DE ARAÚJO

**ESTUDO DA DESATIVAÇÃO E REGENERAÇÃO DO CATALISADOR
ESTRUTURADO Ni/(La₂O₃/Al₂O₃) APLICADO A REFORMA SECA DO METANO**

Recife

2022

ÍTALO RICARDO SILVA DE ARAÚJO

**ESTUDO DA DESATIVAÇÃO E REGENERAÇÃO DO CATALISADOR
ESTRUTURADO Ni/(La₂O₃/Al₂O₃) APLICADO A REFORMA SECA DO METANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de pesquisa: Reatores Químicos e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida

Coorientador: Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

A663e Araújo, Ítalo Ricardo Silva de.
 Estudo da desativação e regeneração do catalisador estruturado Ni/(La₂O₃/Al₂O₃)
 aplicado a reforma seca do metano / Ítalo Ricardo Silva de Araújo. - 2022.
 135 folhas, il.; tab., abr. e sigl.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.
Coorientador: Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2022.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Reforma seca de metano. 3. Sistema estruturado.
4. Desativação. 5. Regeneração. 6. Modelagem. I. Almeida, Luciano Costa
(Orientador). II. Sales, Deivson Cesar Silva (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2022-166

ÍTALO RICARDO SILVA DE ARAÚJO

**ESTUDO DA DESATIVAÇÃO E REGENERAÇÃO DO CATALISADOR
ESTRUTURADO NI/(LA₂O₃/AL₂O₃) APLICADO A REFORMA SECA DO METANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 27 / 04 / 2022.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Pedro Nothaft Romano (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Dedico esse trabalho à Deus, pois sem ele nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por seu grande amor e misericórdia, pois até aqui Ele tem me ajudado.

Meu enorme agradecimento à minha família e, principalmente, aos meus pais, Aldicéa Maria e José Barbosa por terem investido e acreditado sempre em mim, dedicando tempo, paciência, amor e carinho nos momentos mais difíceis.

À minha esposa Joelma Araújo, que está comigo desde o início desta caminhada, compartilhando comigo os momentos de alegria e de dificuldades. Obrigado pelo amor e carinho que tem dedicado a mim.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luciano Costa, por todo conhecimento transmitido, pela dedicação, paciência, suporte e incentivos durante todo percurso da elaboração deste trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales que sempre se mostrou disponível e paciente para sanar dúvidas no desenvolvimento do projeto. Por todo o conhecimento compartilhado, sua contribuição foi fundamental para a realização deste trabalho de pesquisa.

A todos os integrantes do Laboratório de microrreatores aplicados à indústria química (μ RAIQ) do departamento de engenharia química da UFPE Emerson Felipe, Érica Dantas, Evelle Duarte, Thiago Simões por toda ajuda e companheirismo durante a realização da pesquisa. Em especial a André Ribeiro, que foi um grande companheiro nesse período, o qual auxiliou diretamente na realização dessa pesquisa, compartilhando conhecimento nos momentos bons e ruins durante a parte experimental do projeto.

A todos do departamento de Engenharia Química e da Universidade Federal de Pernambuco, funcionários e professores, Estes, que se dedicaram a nos transmitir os seus conhecimentos, com bastante afinho e comprometimento.

Ao Laboratório Integrado de Tecnologia em Petróleo, Gás e Biocombustíveis (LITPEG) contribuiu com a realização de algumas análises descritas neste trabalho.

À **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP** e à **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP**, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/FINEP, em particular ao **PRH 30.1**, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

A Prof.^a Dr.^a Celmy Barbosa, coordenadora do PRH-30.1, por todo auxílio e incentivo na elaboração desta pesquisa.

A Jean, Pesquisador visitante do PRH30.1, por todo auxílio durante os problemas surgidos na elaboração da pesquisa, nos relatórios e demais dificuldades nas caracterizações.

A Vilckma, Secretária do PRH 30.1, por todo auxílio na aquisição de materiais e demais dúvidas.

A Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo suporte financeiro e ao Programa de pós-graduação em engenharia química (PPGEQ).

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados, pela metodologia *all in one*, os catalisadores Ni/Al₂O₃ (Ni/Al) e Ni/La₂O₃-Al₂O₃ (Ni/La-Al), os quais foram empregados na reforma seca do metano. Os catalisadores frescos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Adsorção-dessorção de N₂, Espectroscopia de absorção atômica e Redução a temperatura programada (RTP). Foram estudados, a partir da aplicação da reação de reforma do CH₄, os efeitos de razão de alimentação dos reagentes (CH₄/CO₂), os efeitos do La como promotor do suporte catalítico, e os efeitos da utilização do sistema estruturado na reação. Em seguida, os catalisadores pós avaliação catalítica(gastos) foram caracterizados por espectroscopia RAMAN, MEV, DRX e TGA. Além disso, foram observados efeitos de desativação ao catalisador estruturado, por meio do emprego de diferentes velocidades espaciais (WHSV): 20, 30 e 40 L.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, cujos dados permitiram a avaliação através de modelagem cinética em termos da atividade catalítica. Por fim, estudos de regeneração foram desenvolvidos, através da comparação entre as atmosferas de CO₂ e H₂. Estudos em diferentes velocidades espaciais (WHSV_{reg}): 10, 20 e 30 L.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, também no catalisador estruturado, foram empregados. Para os catalisadores frescos a análise de DRX confirmou a presença das espécies de NiO, Al₂O₃ e La₂O₃ presentes nos catalisadores. Além disso um menor tamanho médio de partícula (Dm) de NiO foi observado para o catalisador Ni/La-Al. No MEV foi possível identificar a boa homogeneidade na superfície do catalisador. A análise de Adsorção-Dessorção de N₂ revelou uma boa incorporação do La ao catalisador e as diminuições de áreas após inserção dos óxidos e do Ni à γ-Al₂O₃. Na análise de RTP uma região com NiAl₂O₄ foi identificada, porém, de forma mitigada no catalisador Ni/La-Al e mostrou que a maior parte das espécies de Ni são reduzidas na região de 400-700°C. Nos catalisadores gastos o DRX identificou a espécie Ni⁰ e o carbono (C) formado, o RAMAN maior cristalinidade no C presente no Ni/La-Al. No estudo catalítico, dos catalisadores em pó, envolvendo a razão de alimentação foi observado que quanto menor a razão CH₄/CO₂ maiores foram as conversões dos reagentes para ambos os catalisadores. A razão H₂/CO apresentou decréscimo como excesso de CO₂, indicando o favorecimento da reação paralela RWGS. O catalisador Ni/La-Al apresentou-se superior, em termos de conversão, ao Ni/Al em cerca de 10% para a condição CH₄/CO₂ = 4. No estudo estruturado, os catalisadores Ni/La-Al e Ni/Al apresentaram-se, em termos de conversão, superior em 10% e 20%, respectivamente, em relação ao sistema em pó. No estudo de desativação observou-se no tempo inicial uma taxa de desativação de 10%.h⁻¹ reduzida a 0,7%.h⁻¹ nas horas finais de reação. Além disso, para as velocidades de WHSV: 40 e 20 L.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ foram identificadas a maior e menor desativação,

respectivamente. Na modelagem de desativação foi possível observar o aumento de φ_d no sentido do aumento de WHSV. Além disso, o valor da atividade residual (a_s) diminui no sentido do aumento da WHSV. foi possível verificar que $R^2_{MDAR\ 1} > R^2_{MDAR\ 2}$, indicando melhor ajuste do modelo MDAR 1. Na modelagem do confronto dos catalisadores verificou-se que a_s apresentou maior valor para o Ni/La-Al, que apresentou menor taxa de desativação, e no modelo MDAR 2 foi possível verificar que o valor de φ_s , para o catalisador Ni/La-Al foi superior ao Ni/Al, podendo estar associado a presença do La, na recuperação do reagente. Na regeneração, no terceiro ciclo verificou-se o efeito da velocidade espacial sobre a atividade do catalisador, sendo a maior $WHSV_{reg} = 30\ L.\ h^{-1}g_{cat}^{-1}$ a de maior conversão, seguida do $WHSV_{reg}=10\ L.\ h^{-1}g_{cat}^{-1}$, e por fim, com menores conversões a $WHSV=20\ L.h^{-1}g_{cat}^{-1}$. Na modelagem de regeneração $WHSV_{reg} = 10$ e $30\ L.h^{-1}g_{cat}^{-1}$ apresentaram maiores atividades e, conseqüentemente, maiores conversões de CO_2 . A partir do modelo proposto, MRA 1, foi possível verificar que o maior valor de κ_r (menor reativação) atribuído a $WHSV_{reg}= 20$ e observou-se também que a_s apresentou seu menor valor para $WHSV_{reg}= 30$.

Palavras-chave: reforma seca de metano; sistema estruturado; desativação; regeneração; modelagem.

ABSTRACT

In this work, Ni/Al₂O₃ and Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalysts were synthesized by the all-in-one methodology and used in the dry reforming of methane (DRM). The fresh catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), N₂ adsorption-desorption, atomic absorption spectroscopy and temperature programmed reduction (TPR). Thus, the effects of La as a catalyst support promoter, the feed ratio of the reactants (CH₄/CO₂) and the use of the structured system were studied from DRM reaction application. Then, the spent catalysts were characterized by RAMAN spectroscopy, SEM and XRD. Furthermore, deactivation effects to the structured catalyst were observed by employing different spatial velocities (WHSV): 20, 30 and 40 L.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, whose data allowed kinetic modeling in terms of catalytic activity. Finally, regeneration studies were developed, through the comparison between CO₂ and H₂ atmospheres. Studies at different regeneration space velocities (WHSV_{reg}): 10, 20 and 30 L.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ were also developed on the structured catalyst. For the fresh catalysts the XRD analysis confirmed the presence of NiO, Al₂O₃ and La₂O₃ species present in the catalysts. Besides that, a lower particle size (D_m) (NiO) was observed for the Ni/La-Al catalyst. In SEM it was possible to identify the good homogeneity on the catalyst surface. The N₂ Adsorption-Desorption analysis revealed a good incorporation of La into the catalyst and the area decreases after insertion of the oxides and Ni to γ -Al₂O₃. In TPR analysis a region with NiAl₂O₄ was identified, however, in a mitigated way in the Ni/La-Al catalyst and showed that most Ni species are reduced in the 400-700 °C region. In the spent catalysts the XRD identified the Ni⁰ species and the carbon (C) formed, the RAMAN greater crystallinity in the C present in Ni/La-Al. In the catalytic study, of the powdered catalysts, involving the feed ratio it was observed that the lower the CH₄/CO₂ ratio the higher were the conversions of the reactants for both catalysts. The H₂/CO ratio showed a decrease in the presence of CO₂ excess, indicating the favoring of the parallel RWGS reaction. The Ni/La-Al catalyst was 10% higher than the Ni/Al catalyst for the condition CH₄/CO₂ = 4. In the study of structured catalysts, the Ni/La-Al and Ni/Al catalysts were 10% and 20% higher, respectively, in terms of conversion, than the powdered system. In the deactivation study, a deactivation rate of 10%.h⁻¹ was observed in the initial time, reduced to 0.7%.h⁻¹ in the final hours of reaction. Furthermore, for the WHSV speeds: 40 and 20 L.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ the highest and lowest deactivation were identified, respectively. In the deactivation modeling it was possible to observe the increase of φ_d in the direction of increasing WHSV. In addition, the residual activity value (a_s) decreases in the direction of increasing WHSV. it was possible to verify that $R^2_{MDAR\ 1} > R^2_{MDAR\ 2}$, indicating better fit of the MDAR 1 model. In the modeling of the confrontation of the catalysts it was

found that a_s presented a higher value for Ni/La-Al, which presented a lower deactivation rate, and in the MDAR 2 model it was possible to verify that the value of φ_s , for the Ni/La-Al catalyst was higher than Ni/Al, which may be associated with the presence of La acting in the recovery of the reactant. In regeneration, in the third cycle the effect of space velocity on catalyst activity was verified, with the highest velocity $WHSV_{reg} = 30 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$ having the highest conversion, followed by $WHSV_{reg}=10 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$, and finally, with lower conversions the $WHSV=20 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$. In the regeneration modeling $WHSV_{reg}=10$ and $30 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$ showed higher activities and consequently higher CO_2 conversions. From the proposed model, MRA 1, it was possible to verify that the highest value of κ_r (lowest reactivation) assigned to $WHSV_{reg}= 20$ and it was also observed that a_s presented its lowest value for $WHSV_{reg}= 30$.

Keywords: dry reforming of methane; structured system; deactivation; regeneration; modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diferentes rotas de transformação do gás de síntese.	26
Figura 2 - Mecanismo de reação plausível para reforma seca do CH ₄	28
Figura 3 - Classificação de catalisadores.....	31
Figura 4 - Representação dos diferentes sistemas estruturados: a) malhas metálicas, b) espumas, c) Monolitos cerâmicos e d) Monolitos metálicos.....	38
Figura 5 - Esquema do sistema estruturado com Monolito aplicado a reforma seca do CH ₄ ..	40
Figura 6 - Ilustração do processo de sinterização.....	41
Figura 7 - Esquema de preparação dos suportes catalíticos.	49
Figura 8 - Esquema de preparação “All-in-one”.....	51
Figura 9 - Equipamento utilizado na construção dos canais longitudinais e paralelos dos Monolitos de Fecralloy.	52
Figura 10 - Monolitos de Fecralloy construídos para avaliação catalítica na reforma seca de CH ₄	52
Figura 11 - Equipamento utilizado na técnica de <i>Washcoating</i>	53
Figura 12 - Fluxograma da unidade de reforma seca do CH ₄	58
Figura 13 - Esquema das condições de operação para aquisição de dados reacionais em termos da composição reacional, sistema catalítico e catalisador empregado.	61
Figura 14 - Esquema de metodologia de regeneração.....	63
Figura 15 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos suportes e catalisadores.....	71
Figura 16 - Perfil de distribuição diâmetro de poro.	72
Figura 17 - Curvas de RTP para o suporte La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ e os catalisadores: Ni/Al e Ni/La-Al.	74
Figura 18 - Espectros de DRX das amostras: a) Al ₂ O ₃ , b) La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , c) Ni/Al e d) Ni/La-Al.....	76
Figura 19 - Ajustes de curvas dos Difractogramas de raios-X dos catalisadores a) Ni/Al, b) Ni/La-Al.....	78
Figura 20 - Espectros de DRX das amostras: a) Ni/Al_fresco; b) Ni/Al_40/60; c) Ni/Al_80/20; d) Ni/La-Al_fresco; e) Ni/La-Al_40/60 e f) Ni/La-Al_80/20.....	79
Figura 21 - Espectroscopia Raman dos catalisadores frescos: a) Ni/La-Al; b) Ni/Al e dos catalisadores gastos de acordo com a razão CH ₄ /CO ₂ : c) Ni/La-Al_40/60, d) Ni/Al_40/60, e) Ni/La-Al_50/50, f) Ni/Al_50/50, g) Ni/Al_80/20 e h) Ni/La-Al_80/20	81

Figura 22 - Ajuste das curvas de espectroscopia Raman para o catalisador Ni/Al_50/50.	82
Figura 23 - TGA (I) e DTG (II) para os catalisadores usados: a) Ni/Al e b) Ni/La-Al.	84
Figura 24 - TGA e DTG para os catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al.	85
Figura 25 - Imagens de MEV dos catalisadores frescos: aI) Ni/Al e bI) Ni/La-Al e EDS dos catalisadores: aII) Ni/Al e bII) Ni/La-Al.	87
Figura 26 - Imagens de MEV dos catalisadores gastos em composição CH ₄ /CO ₂ =0,7 : aI) Ni/Al e bI) Ni/La-Al e EDS dos Catalisadores: aII) Ni/Al e bII) Ni/La-Al.	88
Figura 27 - Imagens de MEV dos catalisadores gastos em composição CH ₄ /CO ₂ =4: aI) Ni/Al e bI) Ni/La-Al e EDS dos Catalisadores: aII) Ni/Al e bII) Ni/La-Al.	89
Figura 28 - Reação do catalisador: a) Ni/Al e b) Ni/La-Al, em termos da conversão de CH ₄	92
Figura 29 - Reação do catalisador: a) Ni/Al b) Ni/La-Al em termos da conversão de CO ₂ ...	93
Figura 30 - Avaliação catalítica do catalisador: a) Ni/Al b) Ni/La-Al em termos da razão H ₂ /CO.	95
Figura 31 - Massa dos catalisadores de Ni/Al e Ni/La-Al aderida aos Monolitos metálicos após cada recobrimento.	96
Figura 32 - Reação do catalisador Ni/Al, razão CH ₄ /CO ₂ = 1, em termos da conversão de CH ₄ e CO ₂ , para os sistemas: pó e monolito.	98
Figura 33 - Reação do catalisador Ni/La-Al, razão CH ₄ /CO ₂ = 1, em termos da conversão de CH ₄ e CO ₂ , para os sistemas: pó e monolito.	99
Figura 34 - Reação do catalisador Ni/La-Al, razão CH ₄ /CO ₂ = 4, em termos da conversão de CH ₄ e CO ₂ para os sistemas: pó e monolito.	100
Figura 35 - Reação do catalisador Ni/La-Al, razão CH ₄ /CO ₂ = 4, em termos da conversão de CH ₄ em WHSV: a) 20 L. h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹ ; b) 30 L. h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹ e c) 40 L. h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹	101
Figura 36 - Modelagem das curvas de desativação (MDAR 1) para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão CH ₄ /CO ₂ =4: a) WHSV= 20 L. h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹ ; b) WHSV =30 L. h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹ e c) WHSV= 40 L. h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹	103
Figura 37 - Modelagem das curvas de desativação (MDAR 2) para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão CH ₄ /CO ₂ = 4: a) WHSV=20 L.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹ ; b) WHSV =30 L.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹ e c) WHSV= 40 L.h ⁻¹ .g _{cat} ⁻¹	104
Figura 38 -Modelagem das curvas de desativação (MDAR 1) para os catalisadores em pó a) Ni/Al e b) Ni/La-Al, na razão CH ₄ /CO ₂ = 4 e WHSV= 20 L. h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹	108

Figura 39 - Modelagem das curvas de desativação (MDAR 2) para os catalisadores em pó a) Ni/Al e b) Ni/La-Al, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2=4$ e $\text{WHSV}= 20 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	109
Figura 40 - Desempenho catalítico do catalisador Ni/La-Al, em termos da conversão de CH_4 , através de 3 ciclos de reação com regeneração de: a) H_2 e b). CO_2	112
Figura 41 - Desempenho catalítico do catalisador Ni/La-Al, em termos da conversão de CH_4 , através de 3 ciclos de Reação com regeneração de CO_2 e WHSV_{reg} : a) $10 \text{ L.h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; b) $20 \text{ L.h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e c) $30 \text{ L.h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	114
Figura 42 - Isotermas de adsorção-dessorção dos Monolitos M15, M16 e M18 pós-reação em ciclos.	116
Figura 43 - Modelagem das Curvas de regeneração (MRA) para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2= 4$: a) $\text{WHSV}_{\text{reg}}= 10 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; b) $\text{WHSV}_{\text{reg}}= 20 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e c) $\text{WHSV}_{\text{reg}}= 30 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reações de reforma seca do metano.	27
Tabela 2 - Elenco de métodos utilizados na investigação das propriedades de materiais catalíticos.	33
Tabela 3 - Modelos de atividade utilizados na desativação.	67
Tabela 4 - Propriedades texturais dos suportes e catalisadores em pó.	73
Tabela 5 - Redutibilidade Catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al.	75
Tabela 6 - Tamanho médio dos cristais de NiO dos catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al.	78
Tabela 7 - Percentual de fase ativa incorporada aos catalisadores.	80
Tabela 8 - Intensidade das bandas D, G e 2D dos catalisadores frescos e usados em diferentes razões CH ₄ /CO ₂	83
Tabela 9 - Percentuais das composições elementares obtidos a partir da leitura de EDS para os catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al.	90
Tabela 10 - Aderência dos catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al aos monolitos metálicos.	97
Tabela 11 - Parâmetros ajustados do MDAR 1 para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão CH ₄ /CO ₂ = 4, nas curvas de desativação.	105
Tabela 12 - Parâmetros ajustados do MDAR 2 para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão CH ₄ /CO ₂ = 4, nas curvas de desativação.	107
Tabela 13 - Parâmetros ajustados do MDAR 1 para os catalisadores em pó Ni/Al e Ni/La-Al, na razão CH ₄ /CO ₂ = 4, nas curvas de desativação.	110
Tabela 14 - Parâmetros ajustados do MDAR 2 para os catalisadores em pó Ni/Al e Ni/La-Al, na razão CH ₄ /CO ₂ = 4, nas curvas de desativação.	110
Tabela 15 - Áreas extraídas por análise adsorção-dessorção de N ₂ dos monolitos M15, M16 e M18 pós-reação em ciclos.	116
Tabela 16 - Aderência de Monolitos do catalisador Ni/La-Al pós reação.	117
Tabela 17 - Parâmetros ajustados do MRA 1 para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão CH ₄ /CO ₂ = 4, nas curvas de desativação.	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μRAIQ	Laboratório de microrreatores aplicados à indústria química
BET	Brunauer Emmet Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
Cat	Catalisador
CCUS	<i>Carbon Capture Utilization and Storage</i>
DRX	Difração de raios-X
IEA	<i>International Energy Agency</i> - Agência Internacional de Energia
h	horas
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAMSA	Laboratório de Análise Minerais, Solos e Água
LDKM	Modelo de desativação de Levenspiel e Szepe
LITPEG	Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia
LH	Langmuir-Hinshelwood
MDAR	Modelo de desativação de atividade residual
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Min	minutos
PVA	álcool polivinílico
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i>
RTP	Redução à Temperatura programada
RWGS	Reversa de <i>Water-Gas-Shift</i>
TCD	detector de condutividade térmica
TGA	Análise Termogravimétrica
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
WHSV	Weight Hourly Space Velocity -Velocidade Espacial horária
WHSV _{reg}	Weight Hourly Space Velocity -Velocidade Espacial horária de regeneração
Ni/Al	Catalisador com 15% de Níquel suportado em Alumina
Ni/La-Al	Catalisador com 15% de Níquel suportado em 10% de Lantânio mais Alumina

LISTA DE SÍMBOLOS

Latinos

a_i	Atividade catalítica da espécie i
Al	Alumínio
Ar	Argônio
a_s	Atividade residual
C	Carbono
CH ₄	Metano
C_i^0	Concentração [mol.L ⁻¹]
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
d	Ordem de desativação
d_p	Diâmetro médio de poros [nm]
D_m	Tamanho médio do cristal
F_{estat}	Parâmetro estatístico -Variância entre dados
F_{ob}	Função objetivo
φ_d	Constante de desativação [min ⁻¹]
g_{cat}	Gramas de catalisador [g]
H ₂	Hidrogênio
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido Nítrico
La	Lantânio
m_{cat}	Massa de catalisador [g]
m_f	massa final do monolito recoberto [g]
m_i	massa inicial do monolito recoberto [g]
Ni	Níquel
O	Oxigênio
P/P_0	Pressão relativa
p_i	Pressão parcial do componente i [atm]
ppm	Partes por milhão
$Q_{total,gases}$	Fluxo volumétrico total dos gases na entrada do reator [L.min ⁻¹]

r	velocidade média de consumo do reagente [$mol.kgcat^{-1}h^{-1}$]
R^2	coeficiente de determinação
Rh	Ródio
r_i^0	Velocidade inicial de consumo da espécie, reagente, i. [$mol.g^{-1}_{cat}.min^{-1}$]
r_i^{obs}	Velocidade média de consumo da espécie, reagente, i , em um dado instante de tempo. [$mol.g^{-1}_{cat}.min^{-1}$]
T	Temperatura [°C]
τ	Tempo espacial [$gcat.h.L^{-1}$]
u.a	Unidade arbitrárias
Valor-p	Parâmetro estatístico-confiança
V_p	Volume de poros [$cm^3.g^{-1}$]
X	Conversão
X_i^0	Conversão do reagente i, no instante de tempo inicial
X_i^j	Conversão do reagente i, no instante de tempo j
ΔH	Entalpia [$kJ.mol^{-1}$]

Gregos

κ	Constante de Scherrer
θ	Ângulo do pico (°)
λ	Comprimento de onda (Å)
β	Largura a meia altura do pico (radiano)

Sobrescrito

<i>cal</i>	Calculado
<i>exp</i>	Experimental

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1	MEIO AMBIENTE E REDUÇÃO DE POLUENTES	25
2.2	REFORMA DO METANO.....	26
2.2.1	Reforma Seca do Metano.....	27
2.3	CATALISADORES	30
2.3.1	Propriedades dos catalisadores	32
2.3.2	Caracterização de catalisadores	33
2.3.3	Catalisadores empregados na reforma seca do metano.....	34
2.3.4	Catalisadores estruturados.....	37
2.4	DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES	40
2.5	REGENERAÇÃO DE CATALISADORES	41
2.6	MODELAGEM CINÉTICA	43
2.6.1	Modelagem desativação	44
2.6.2	Modelagem regeneração.....	47
3	METODOLOGIA	48
3.1	PREPARAÇÃO DO SUPORTE CATÁLÍTICO	48
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ E ESTRUTURADOS	49
3.2.1	Construção do suporte estruturado	51
3.2.2	Impregnação dos monolitos.....	53
3.2.2.1	<i>Teste de aderência do recobrimento sobre os monolitos</i>	<i>54</i>
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	54
3.3.1	Análise textural	54
3.3.2	Difração de raios-X (DRX)	55
3.3.3	Espectroscopia de absorção atômica.....	55
3.3.4	Análise termogravimétrica	56
3.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	56
3.3.6	Espectroscopia RAMAN	57
3.3.7	Redução à temperatura programada (RTP).....	57
3.4	AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES.....	58
3.4.1	Descrição de grandezas utilizadas na quantificação do desempenho catalítico....	59

3.4.2	Avaliação da influência da composição dos gases reacionais	60
3.4.2.1	<i>Procedimento experimental</i>	<i>62</i>
3.4.3	Estudo de desativação.....	62
3.4.4	Estudo de regeneração	63
3.4.4.1	<i>Procedimento experimental regeneração.....</i>	<i>64</i>
3.4.4.2	<i>Obtenção de dados de regeneração</i>	<i>64</i>
3.5	MODELAGEM CINÉTICA.....	65
3.5.1	Modelagem para a etapa de desativação	65
3.5.2	Modelagem para a etapa de regeneração	67
3.5.3	Modelagem matemática	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1	CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	71
4.1.1	Adsorção-dessorção de N₂.....	71
4.1.2	Redução à temperatura programada (RTP).....	73
4.1.3	Difração de raios-X (DRX).....	76
4.1.4	Espectroscopia de absorção atômica	80
4.1.5	Espectroscopia Raman	80
4.1.6	Análise termogravimétrica (TGA)	83
4.1.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	86
4.2	AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES EM PÓ	91
4.2.1	Influência da composição de alimentação	91
4.3	RECOBRIMENTO E TESTE DE ADERÊNCIA SOBRE MONOLITOS	96
4.4	AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES ESTRUTURADOS	98
4.5	ESTUDO DE DESATIVAÇÃO	101
4.5.1	Modelagem desativação.....	102
4.6	ESTUDO DE REGENERAÇÃO.	111
4.6.1	Modelagem regeneração	117
5	CONCLUSÕES	121
	REFERÊNCIAS	123
	APÊNDICE A – CÁLCULOS UTILIZADOS NAS FORMULAÇÕES DOS	
	CATALISADORES EM PÓ E ESTRUTURADO.	131
	APÊNDICE B - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA E.A.A. E CÁLCULOS	
	PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO	
	MÁSSICA DE Ni NOS CATALISADORES.....	131

APÊNDICE C - AJUSTE DOS ESPECTROS OS CATALISADORES:	
Ni/Al E Ni/La-Al	132
APÊNDICE D - CURVA DE CALIBRAÇÃO RTP – CHEMISORB E	
CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DO CONSUMO	
TEÓRICO DE H ₂	132
APÊNDICE E - CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DO CONSUMO	
TEÓRICO DE H ₂	133
ANEXO A – TIPOS DE ISOTERMAS.....	134
ANEXO B – TIPOS DE HISTERESES.....	135

1 INTRODUÇÃO

O aumento de emissões de poluentes na atmosfera e a crescente procura por fontes energéticas sustentáveis trazem novos desafios para a sociedade, dentre os quais, estão a busca por desenvolver combustíveis cada vez mais limpos e fontes alternativas de energias viáveis (KOUCHACHVILI; ENTCHEV, 2018). A Agência Internacional de Energia (IEA) projetou em seu relatório anual, em 2018, que a demanda por energia deve crescer em mais de um quarto até 2040. Com o aumento da demanda esperada, é crescente a preocupação com os efeitos causados pelo alto consumo de fonte combustíveis fósseis que ainda são majoritárias com relação as demais (IEA, 2018)

Dentre os impactos ambientais causados pelo aumento da demanda de combustíveis, um dos mais visualizados e estudados atualmente é o efeito estufa, o qual é causado por diversos gases poluentes. Dentre estes, destacam-se o CO_2 (dióxido de carbono) e o CH_4 (metano). Atualmente para o CO_2 existem pesquisas que visam a captura e a sua reutilização através da técnica de captura, armazenamento e utilização de gás carbônico (CCUS, do inglês, *Carbon Capture Utilization and Storage*), esta técnica se mostra eficiente no que diz respeito a redução da emissão do gás, porém ainda enfrenta barreiras quanto a reutilização. Desta maneira, observa-se que há espaço para o desenvolvimento de pesquisas que visem a aplicação deste CO_2 em uma rota que o transforme em um produto com maior valor agregado. (ZHANG, Z. *et al.*, 2020; WIESBERG *et al.*, 2019).

Além de investigar alternativas para mitigar as emissões desses poluentes, ainda com base nesta vertente sustentável, recentes pesquisas na literatura demonstram a busca por rotas de transformação para esses poluentes, com o objetivo de transformá-los em outras fontes energéticas. Nesse sentido, merecem destaque os processos catalíticos, que têm em evidência o processo de reforma do CH_4 (UGWU; ZAABOUT; AMINI, 2019).

O processo de reforma do CH_4 com CO_2 , é uma das alternativas que visam trazer valor agregado a estes poluentes através da obtenção do gás de síntese (*syngas*), mistura entre monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), como produto desta reação. O valor agregado do gás de síntese, vai além do H_2 obtido da reação, pois a combinação de CO e H_2 pode ser empregada para reação de Fischer-Tropsch (utilizada para produção de hidrocarbonetos líquidos). O gás de síntese pode ser obtido por diferentes rotas de reforma, sendo possível distingui-las pelas diferentes razões de H_2/CO obtidas. Dentre as reações de reforma do CH_4 , evidenciam-se como usualmente empregadas: a reforma auto térmica, reforma a vapor, a oxidação parcial, bi-reforma, tri-reforma e a reforma seca do CH_4 (LI *et al.*, 2020).

Os pontos em que as diferentes reações de reforma têm em comum, são as dificuldades enfrentadas pelas reações paralelas existentes. As reações que têm influência direta na eficiência da reação é a Reversa de *Water-Gas-Shift* (RWGS), a decomposição de CH_4 e a reação de Boudouard, sendo as duas últimas responsáveis pela formação e deposição de carbono (C), que são a principal fonte de desativação do catalisador. Deste modo, é justificável a busca por catalisadores que apresentem elevada atividade, mas que também possuam significativa resistência à deposição de carbono (APOORVA, GANAPATI, 2021; DAMYANOVA *et al.*, 2017).

No que diz respeito a aplicabilidade, os catalisadores de níquel possuem um bom custo-benefício, porém não apresentam as características de resistência ao coque elevada. Nesse contexto, surgem os catalisadores à base de metais nobres como o ródio (Rh) (KATHERIA, DEO, KUNZRU 2018), a platina (Pt) (FONSECA *et al.*, 2019), e o rutênio (Ru) (YASYERLI *et al.*, 2011), entretanto, o alto custo desses metais acaba implicando em sua baixa aplicabilidade, principalmente no setor industrial. Diante dessa problemática, estudos voltados à modificação dos catalisadores com a inserção de óxidos de Lantânio (La), Cério (Ce) e Zircônio (Zr) estão sendo desenvolvidos com o objetivo de se mitigar os efeitos de desativação causados pelo coque (XU *et al.*, 2019; BANG *et al.*, 2018; GOSCIANSKA, PIETRZAK & MATOS, 2018; LIU *et al.* 2018; STROUD *et al.*, 2018). Além da busca por melhorias atreladas aos catalisadores e seus suportes, já estão sendo estudadas modificações ao meio reacional, tendo em vista que grande parte das reações se processa em reatores de leito fixo e com o catalisador em pó (HUANG *et al.*, 2018; STROUD *et al.*, 2018; PARK *et al.*, 2018). Neste sentido, a pesquisa acerca de diferentes tipos de reatores aplicados ao processo de reforma tem aspecto relevante para a área de estudo. Nesse viés, tem-se os reatores de microcanais que surgem como alternativa na busca das modificações do leito reacional. As pequenas dimensões de seus canais propiciam alta área superficial, além de promover melhorias os processos de transferência de massa e calor envolvidos (KATHERIA, DEO, KUNZRU, 2018; ALMEIDA *et al.*, 2011; MURPHY, 2013)

Os estudos dos aspectos supramencionados são de extrema relevância no que diz respeito à indústria, onde custo e eficiência são as palavras chaves para os processos. Entretanto, tais aspectos, muitas vezes, não são suficientes na mitigação dos efeitos de desativação e consequente aumento de eficiência do processo. Desta forma, abre-se espaço para o processo de regeneração catalítica, onde o catalisador passa por ciclos de regeneração, objetivando-se a manutenção de sua atividade catalítica, até apresentar perda significativa de sua atividade. Esse processo de regeneração propicia uma remoção dos depósitos de carbono da superfície do

catalisador, entretanto não causa modificações estruturais ao mesmo. Além disso, o uso do procedimento de regeneração tem impacto econômico e ambiental, o primeiro é devido ao fato dos custos de regeneração serem, em geral, inferiores aos custos de obtenção de novos catalisadores, e a questão ambiental está relacionada com o fato da regeneração evitar um descarte precoce do catalisador, que pode vir a formar compostos metálicos tóxicos se descartados ao meio ambiente (VASCONCELOS *et al.*, 2018; XIE *et al.* 2018).

Diversos autores têm estudado os catalisadores à base de níquel em diferentes atmosferas regenerativas, sendo o tipo e condições para a atmosfera regeneradora as variáveis mais empregadas neste processo. A exemplo disto, tem-se o trabalho de Xie *et al.* (2018), que estudaram a regeneração do catalisador Pt-Co/CeO, aplicado a reforma seca do metano, nas atmosferas de ar, CO₂ e H₂.

Nesta mesma vertente foram desenvolvidos os estudos de Chong *et al.* (2020), onde foi testada a estabilidade e regeneração do catalisador à base de Ni sobre um tipo de argila. Os testes foram executados em dois meios de regeneração: ar comprimido e CO₂ (21%)/N₂(79%), Com este estudo, os autores puderam concluir que a eficiência da regeneração estava atrelada, em grande parte, à facilidade da oxidação do carbono por parte da atmosfera regeneradora. Além disso, Alenazey (2014) realizou estudos do catalisador de Ni-Ce-Co/Al₂O₃, também aplicado a reforma de CH₄. Seus estudos giraram em torno da regeneração periódica do catalisador, e seus resultados apresentaram significativos incrementos médios nas conversões em H₂ e CO.

Diante do exposto, é possível observar que modificações atreladas ao uso de catalisadores estruturados apresentam grandes vantagens para o sistema estudado neste trabalho. Além disto, o uso de reatores de microcanais ainda tem pouca abordagem no que diz respeito a reforma seca do metano.

Deste modo, este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de catalisadores estruturados à base de Níquel (Ni) suportado em óxido de lantânio (La), seguido pela sua aplicação aos reatores de microcanais e avaliando o impacto dessas modificações através do estudo da atividade/desativação/regeneração. Tendo como objetivos específicos:

- Preparar catalisadores base de níquel (Ni) suportados em óxidos de lantânio e alumina(γ -Al₂O₃);
- Depositar (impregnar) os catalisadores aos sistemas estruturados;

- Caracterizar os catalisadores sintetizados através das técnicas de Adsorção-dessorção de N₂, DRX, MEV, Espectroscopia de absorção Atômica e Redução a temperatura programa (RTP)
- Avaliar atividade e desativação catalítica dos diferentes sistemas catalíticos (pó e estruturados);
- Avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores em diferentes composições de alimentação dos reagentes;
- Caracterizar os catalisadores usados, bem como o coque formado sobre eles através das técnicas de MEV, DRX, Espectroscopia RAMAN e Análise termogravimétrica.;
- Realizar estudo voltado a regeneração do catalisador e observar seus efeitos e impactos na atividade catalítica;
- Propor modelos de atividade para as etapas de desativação e regeneração do catalisador;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste item encontram-se descritos os principais tópicos que nortearam a presente pesquisa, expondo a visão da literatura científica a respeito dos temas.

2.1 MEIO AMBIENTE E REDUÇÃO DE POLUENTES

Com o crescimento da demanda energética mundial, o aumento da emissão de gases poluentes é praticamente inevitável. Muitos são os esforços na redução das emissões, entretanto, além dessa frente de combate, é preciso ir em busca de alternativas que atuem nos poluentes já emitidos. Uma das consequências mais conhecidas pela emissão desses gases é o efeito estufa. Em sua maior parte, causado pela emissão do CO_2 e do CH_4 . Na ação de mitigação desses gases, destacam-se os processos para conversão de CO_2 , que tem por objetivo reduzir a sua presença na atmosfera. Algumas dessas tecnologias podem ser elencadas, tais como: transformação química do CO_2 para produção de etanol, metanol e carbonatos; transformação biológica para formação de etanol, ácido acético e açúcar; transformação inorgânica para formação de carbonatos e reforma do CH_4 pelo CO_2 para produção do gás de síntese (HUANG *et al*, 2018; UGWU, 2018; NOCITO, DIBENEDETTO, 2020).

O CH_4 possui um grande potencial energético. Sua principal fonte é a decomposição de matéria orgânica. Diversas aplicações são encontradas para este gás, quando utilizado como matéria-prima, dentre as quais é possível destacar a fabricação de etanol, cloreto de metila, amônia, diclorometano e acetileno. Assim como o CO_2 , apesar do CH_4 ser uma significativa fonte de energia alternativa, figura também entre os gases poluentes da atmosfera devido ao fato de contribuir ativamente para a formação do efeito estufa e para o aquecimento global (KARACAN *et al.*, 2011, NOCITO, DIBENEDETTO, 2020).

Observa-se então que o CO_2 e o CH_4 possuem diversos potenciais de aplicabilidade, porém ainda assim figuram entre os principais poluentes da atualidade. Além disso, outro ponto de destaque é que ambos têm uma aplicabilidade conjunta, que é a produção de H_2 .

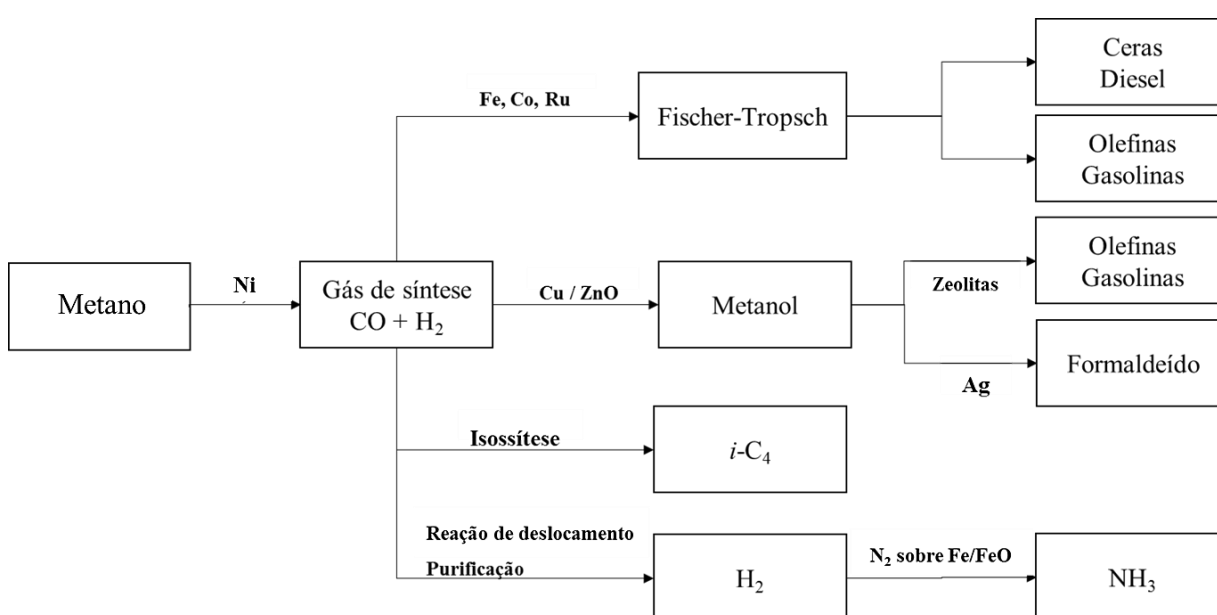
Atualmente, há uma considerável preocupação pela busca de combustíveis limpos, mas que possuam alto potencial energético. Essas características descrevem bem o H_2 , e é por esse motivo que se observa aumento em sua produção. Ênfase deve ser dada as reações de reforma do CH_4 , dentre as quais destaca-se a reforma a seco que utiliza o CO_2 como reagente. Esta, por sua vez, ganha destaque neste viés ambiental, justamente pela utilização/mitigação de dois poluentes atmosféricos (HUANG *et al.*, 2018). Além disso, o gás de síntese produzido pode ser

utilizado na síntese de Fischer-Tropsch para obtenção de hidrocarbonetos líquidos, o que reforça o alto grau de aplicabilidade da reação de reforma seca.

2.2 REFORMA DO METANO

Os processos de reforma do CH_4 são utilizados para a produção do gás de síntese. Desta forma, a partir desta composição produzida na reforma diversas aplicações podem ser desenvolvidas, como por exemplo, a produção de amônia, hidrogênio, sendo estas exibidas pela Figura 1.

Figura 1 - Diferentes rotas de transformação do gás de síntese.



Fonte: adaptado de Spath, Dayton (2003).

A Figura 1 traz diferentes rotas que podem ser percorridos pelo gás de síntese, considerado uma grande fonte para a produção de combustíveis sintéticos e produtos químicos, incluindo metanol, etanol e hidrocarbonetos variados e seus produtos (OLAH *et al.*, 2013).

O caminho a ser empregado depende essencialmente da proporção $\text{CO}:\text{H}_2$ obtida. Os diferentes processos de reforma do CH_4 é que irão impor as razões a serem obtidas. Entre os principais processos de reforma tem-se: a reforma a vapor, a reforma seca, a oxidação parcial e a reforma auto térmica; assim como algumas variações desses processos que podem ser encontradas na literatura como é o caso da bi-reforma, e a reforma com vapor de água, O_2 e CO_2 , chamada de tri-reforma. As diferentes proporções e reações obtidas para as principais reações de reforma, podem ser vistas na Tabela 1 (WU *et al.*, 2020; NIU *et al.*, 2020; STROUD

et al. 2018).

Tabela 1 -Principais reações de reforma seca do metano.

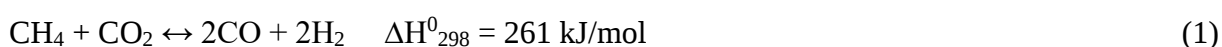
Fonte: Adaptado de Stroud *et al.* (2018).

Classificação	Equação	Razão CO: H ₂
Reforma Seca	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	1:1
Reforma a Vapor	$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	1:3
Oxidação parcial	$\text{CH}_4(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	1:2

Dentre as reações apresentadas pela Tabela 1, é relevante destacar a reforma seca do CH₄, objeto de estudo do presente trabalho, pois possui o diferencial de combinar gases poluentes e convertê-los numa gama de produtos de alto valor agregado (LI *et al.*, 2020; OLAH *et al.*, 2013).

2.2.1 Reforma Seca do Metano

A reforma seca do metano consiste na reação entre o gás CH₄ e o CO₂ e tem como produtos o H₂ e o CO. A reação pode ser analisada pela Equação 1 e, através dela, pode-se observar que a razão teórica molar H₂/CO é igual a unidade. Porém, para alcançar este valor teórico, é preciso levar em consideração a existência de reações paralelas que irão interferir nesta seletividade, tais como: A reação reversa de Water-Gas-Shift (RWGS) (Equação 2), a decomposição de CH₄ (Equação 3) e a reação de Boudouard (Equação 4), sendo estas duas últimas responsáveis pela formação de carbono e, conseqüentemente, pela desativação do catalisador (AGROFIOTIS *et al.*, 2014; PARK *et al.*, 2018; STROUD *et al.* 2018).

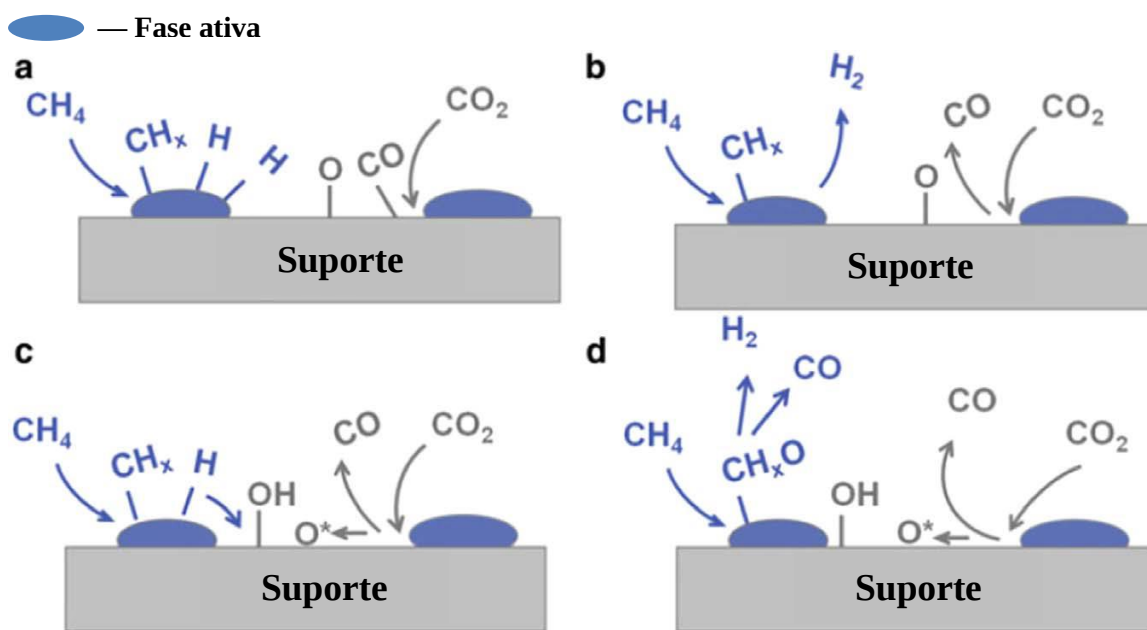


As reações de decomposição de CH₄ e de Boudouard são, em parte, responsáveis pela desativação do catalisador pela deposição de coque gerado. Porém, além desta causa, é possível que ocorra desativação do catalisador pela sinterização da fase ativa, favorecida pelas altas temperaturas requeridas na reação de reforma seca do CH₄. É possível avaliar isto pelo alto grau

de endotermicidade da reação, expresso na Equação 1 (NIU *et al.*, 2020; LIU *et al.* 2018; HAGEN, 2006).

Para entender os efeitos das reações paralelas e da sinterização, é imprescindível conhecer o mecanismo de reação relacionado a esta transformação. A Figura 2 demonstra o mecanismo de reação da reação de reforma seca do CH₄, sendo possível observar o papel efetivo da fase ativa no mecanismo e entender o seu real papel na mitigação de efeitos indesejados.

Figura 2 - Mecanismo de reação plausível para reforma seca do CH₄.



Fonte: adaptado de Aramouni *et al.* (2018)

A Figura 2, dividida em blocos, apresenta uma proposta esquemática e simplificada do mecanismo de reação plausível, adotada na literatura para a reação de reforma seca do CH₄ (APOORVA *et al.*, 2020; ARAMOUNI *et al.*, 2018; BOBADILLA *et al.*, 2017). Este mecanismo, de modo simplificado, agrupa os seguintes passos de reação:

Nós blocos (a) e (b), tem-se o seguinte:

- i. O CH₄ é adsorvido na superfície metálica e é decomposto em (CH_x^{*}) e hidrogênio molecular (H^{*}):



- ii. O CO₂ é adsorvido no suporte onde ocorre duas possíveis reações de maneira paralela:
Adsorção de CO₂ a carbonatos



Dissociação de CO₂



No bloco c, observa-se o seguinte:

- iii. O carbonato formado (CO₂^{*}) é transformado em metanoato (COOH^{*}) a partir da reação com o H^{*}



- iv. Ocorre então finalmente, a dessorção de **CO** e de **H₂O**, pela reação do OH^{*} com H^{*} oriundo das demais etapas.



Por fim no bloco d da Figura 2, estão mostradas as contribuições do CH^{*} e dele oxidado CHO^{*}, que irão contribuir na liberação de **CO** e **H₂** de acordo com as seguintes reações:



Tendo como alvo a estabilidade e a resistência da fase ativa, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos, com objetivo de minimizar os efeitos das reações paralelas e reduzir a necessidade do uso de temperaturas elevadas. Um dos metais mais utilizados como ativo

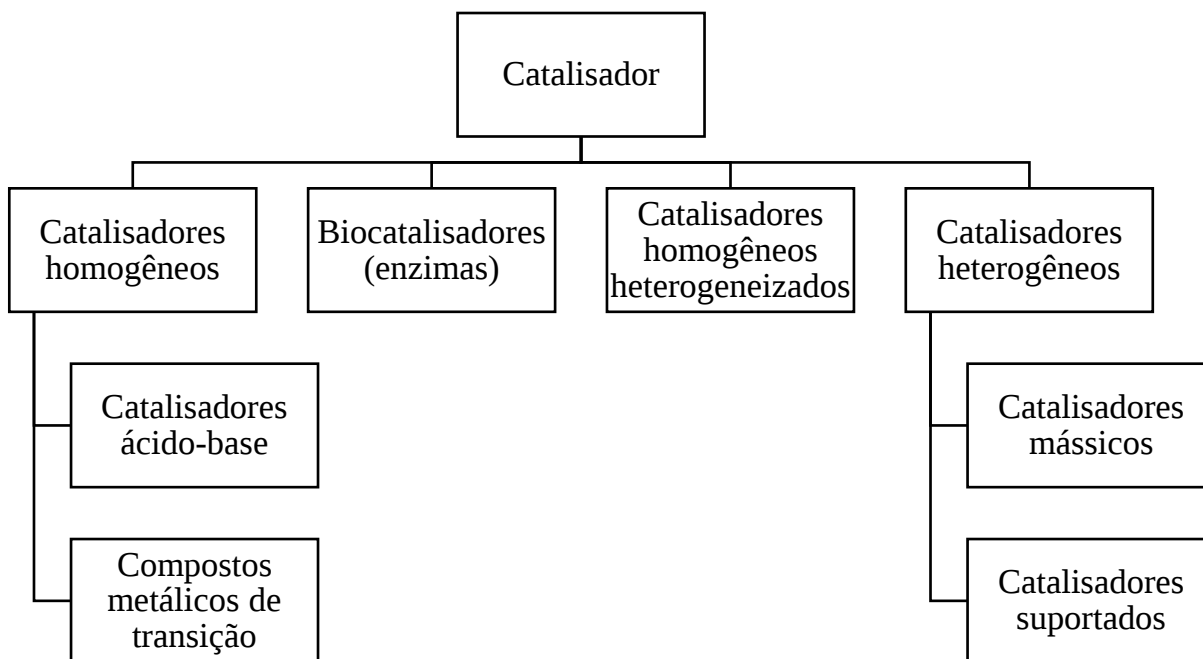
reacional é o Ni devido, principalmente, ao seu custo-benefício. Porém, é preciso salientar que o Ni não possui alta resistência a deposição de C, o que acaba sendo um grande impedimento reacional. Por isso, é comum o preparo de catalisadores à base de Ni promovidos por óxidos, que tendem a auxiliar na melhoria das características do catalisador. Como alternativa, estuda-se a possibilidade de aplicação de metais nobres no processo de reforma, como o Rh, Pt e o Ru, levando-se em conta a alta estabilidade desses metais. Contudo, seus elevados custos os tornam inviáveis para aplicação em larga escala (XU *et al.*, 2019; LUISETTO *et al.*, 2015; DAMYANOVA *et al.*, 2017).

Desta forma, é possível destacar que a escolha adequada do catalisador é de suma importância para o bom andamento da reação. Além disso, as características não satisfatórias podem ser modificadas com a adição de promotores à fase ativa e/ou alterações no suporte catalítico. As modificações na formulação dos catalisadores são essenciais para se atingir valores satisfatórios para as variáveis de controle da operação, como a seletividade e atividade do catalisador.

2.3 CATALISADORES

A reação de reforma seca do CH₄, assim como outras reações importantes industrialmente, precisa ser rápida. E para isso ocorrer, frequentemente, faz-se necessário o uso de um catalisador. O catalisador tem como função essencial aumentar a taxa de uma reação, ou seja, ele introduz um novo caminho reacional energeticamente menor e, portanto, mais favorável à reação. Fica evidente que a escolha do catalisador é primordial para a garantia de uma boa condução da reação. Primeiramente, é importante conhecer a classificação e aplicabilidade dos catalisadores, para que a escolha seja feita corretamente (HAGEN, 2006). A Figura 3 mostra uma classificação dos catalisadores quanto ao estado de agregação que eles atuam.

De acordo com a Figura 3, é possível observar quatro grandes grupos de catalisadores. No primeiro deles, os catalisadores homogêneos são geralmente compostos químicos ou complexos de coordenação que irão se apresentar dispersos no meio reacional, na mesma fase dos reagentes. Possuem a desvantagem quanto a uma separação posterior

Figura 3 - Classificação de catalisadores

Fonte: adaptado de Hagen (2006).

Os catalisadores heterogêneos geralmente são sólidos empregados em reações com gases ou líquidos. Estes catalisadores podem ser mássicos, quando toda a sua massa é constituída por substâncias ativas, ou suportados quando se apresentam dispersos em um material com porosidade relativamente elevada, geralmente inerte, que tem a função de auxiliar no aumento da área superficial metálica. Os biocatalisadores são utilizados em reações biológicas e apresentam altas atividades e seletividade para tal. A exemplo disto, tem-se a decomposição de peróxido de hidrogênio pela enzima catalase, que ocorre aproximadamente 100 vezes mais rápida do que quando empregado um catalisador inorgânico (BARTHOLOMEW, FARRAUTO 2005; HAGEN, 2006; SCHMAL, 2011).

Empregar o catalisador correto à reação pretendida é essencial para a boa condução do processo, porém, existem outras propriedades que devem ser estudadas e compreendidas para a correta seleção ou produção do catalisador, tais como: seletividade, atividade, estabilidade/regenerabilidade; bem como as propriedades térmicas e mecânicas (HAGEN, 2006; LIMA, 2015; ARAMOUNI, 2018).

2.3.1 Propriedades dos catalisadores

A seletividade é uma das principais propriedades a serem investigadas e estudadas. Em geral, a partir dos mesmos reagentes é possível conduzir diferentes reações, termodinamicamente possíveis e, para cada caso, o catalisador irá ou não favorecer cada uma destas. Industrialmente é uma das características muito relevante, pelo fato de se desejar sempre a maximização de produção de um produto específico e evitar as reações paralelas e/ou secundárias (APOORVA *et al.*, 2021 HORLYCK *et al.*, 2018). A seletividade geralmente é determinada pela Equação 16 (SCHMAL, 2011):

$$S = \frac{\text{Velocidade de formação do produto desejado}}{\sum \text{velocidades de formação dos produtos secundários}} \quad (16)$$

Alguns fatores podem afetar a seletividade, dentre os quais estão as condições de operação como temperatura, pressão e concentrações. No que diz respeito ao catalisador, o tamanho das partículas tem grande influência quando existem limitações difusionais e a sua porosidade pode se relacionar de maneira negativa a depender do tamanho das moléculas de reagentes associadas. (HAGEN, 2006).

A atividade do catalisador está intrinsecamente ligada à sua capacidade de conversão dos reagentes em produtos. Diversos fatores são levados em consideração para que um catalisador tenha elevada atividade ou não. Em primeiro lugar, a sua disponibilidade de sítios ativos, ou seja, sítios disponíveis para reação. Além disso é importante frisar que fatores operacionais, em especial a temperatura, também tem grau elevado de importância nesta propriedade. A exemplo disto, tem-se o efeito de sinterização que é influenciado diretamente pela temperatura. Da mesma forma, o tamanho e forma das partículas irão indicar a efetiva interação entre catalisador e reagente, bem como, a resistência do catalisador aos diversos processo de desativação (BARTHOLOMEW, FARRAUTO 2005; HAGEN, 2006).

A estabilidade e regenerabilidade estão ligadas a prolongação de vida útil do catalisador. Existem três tipos de estabilidade para um catalisador: a térmica, a química e a mecânica. Além disso, a regenerabilidade está ligada, principalmente, a resistência à deposição de inertes e envenenamento do catalisador. A primeira está relacionada ao bloqueio de sítios ativos, geralmente desencadeada pela redução de material carbonáceo, a segunda está relacionada a presença de material inibidor que adsorve na superfície do catalisador, e acaba impedindo ou inutilizando sua atividade catalítica. Por fim, as propriedades térmicas e mecânicas, que estão ligadas a cada tipo de reação a ser desenvolvida. As propriedades mecânicas estão ligadas ao

tipo de reator que será usado para o desenvolvimento da reação, pois estas estão relacionadas com a resistência do catalisador ao atrito e a compressão (VASCONCELOS *et al.*, 2018; HAGEN, 2006; BARTHOLOMEW, FARRAUTO 2005; SCHMAL, 2011).

Na busca por imprimir essas características aos catalisadores, visando reduzir a vulnerabilidade destes a formação de coque e, objetivando-se uma maior estabilidade, é que estudos vêm se desenvolvendo na busca por mudanças estruturais aos catalisadores. Não é diferente para aqueles que são empregados na reforma seca do CH_4 . Trabalhos que visam altas conversões de CH_4 , empregando óxidos ao suporte catalítico ou até mesmo promovendo a fase ativa com metais nobres vêm sendo desenvolvidos aos catalisadores a base de Ni (LI *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2019; DAMYANOVA *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018).

2.3.2 Caracterização de catalisadores

Para que seja possível relacionar as características apresentadas pelo catalisador durante a sua utilização com o método empregado para sua preparação, é preciso ter conhecimento acerca da sua estrutura em termos quantitativos e qualitativos. Inúmeras técnicas podem ser empregadas para obtenção destas informações. As mais usuais podem ser elencadas quanto a propriedade físico-química que se deseja investigar. A Tabela 2 resume algumas das técnicas e respectivas propriedades que podem ser investigadas.

Tabela 2 - Elenco de métodos utilizados na investigação das propriedades de materiais catalíticos.

Propriedade	Técnicas
Composição Química Elementar	Fluorescência de raios-X, Espectrometria de chama, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
Natureza e estrutura cristalina das composições químicas dos catalisadores.	Difração de raios X, espectrometria de infravermelho, espectrometria Raman,
Texturais	Adsorção-dessorção de N_2 , porosimetria, quimissorção, difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão,
Superfície ativa	Cinética da quimissorção, calorimetria (calor de adsorção), ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de infravermelho.
Propriedades eletrônicas	Ressonância paramagnética eletrônica

Fonte: Adaptado de Silva, Rodrigues e Nono (2008)

Ainda segundo Silva, Rodrigues e Nono (2008) e incluindo as considerações feitas por Schmal (2011) é possível descrever alguns dos pontos mais relevantes de se observar das propriedades destacadas:

a) propriedades texturais: imprescindível a observância da área superficial total do catalisador, pois é onde todo processo reacional ocorrerá. Além disso, é possível ainda especificar tamanho e distribuição de poros presentes no catalisador pelas técnicas supracitadas.

b) Superfície ativa e composição Química elementar: é importante quantificar a real superfície ativa do catalisador para associar esta propriedade ao desempenho do catalisador. Além disso, essas técnicas podem fornecer uma visão do catalisador após aplicação em sistema reacional catalítico

c) Estrutura cristalina: A observação de tamanho de cristal e da morfologia cristalina presente no catalisador fornecem informações importantes sobre as espécies formadas na síntese do catalisador, sendo possível identificar possíveis formações indesejadas que venham a influenciar seu desempenho catalítico.

2.3.3 Catalisadores empregados na reforma seca do metano

O níquel (Ni), apesar de apresentar algumas desvantagens, como a sua baixa resistência ao coque, ainda aparece como o metal de fase ativa mais utilizados na reforma seca do CH₄, devido a sua atividade e baixo custo. Estudos com metais nobres, como fase ativa ou promotores, também vêm sendo desenvolvidos, porém estes últimos, do ponto de vista industrial, apresentam baixa aplicabilidade devido ao seu elevado custo. Apesar de apresentarem alta seletividade, atividade e estabilidade. Deste modo, é possível observar a busca pela pesquisa com relação ao aprimoramento do desempenho dos catalisadores aplicados a reforma seca (BANG *et al.*, 2018; PARK *et al.*, 2018).

Nessas buscas surgem os óxidos da série lantanídea (também conhecidos como óxidos de terras raras), como Ce (cério) e La (Lantânio). A série lantanídea abrange todos os compostos que vão do lantânio ao lutécio, incluindo escândio e ítrio. Segundo Santamaria *et al.* (2020), Wang *et al.* (2019), Goscianska, Pietrzak e Matos (2018), Damyanova *et al.* (2017), os óxidos de terras raras tendem a contribuir para a estabilidade de catalisadores de reforma. Essa estabilização muitas vezes está atrelada à resistência a deposição de coque, promovida por eles. Além disso, efeitos de dispersão da fase ativa são relatados pela literatura para esses compostos,

como por exemplo nos trabalhos de Stroud *et al.* (2018) e Liu *et al.* (2018). Sendo assim, as características apresentadas por esses óxidos conferem excelentes modificações ao catalisador. Essas modificações incluem a resistência ao coque e a sinterização, bem como, o aumento de desempenho. Essas são as observações feitas pelos trabalhos abaixo discriminados.

Stroud *et al.* (2018) estudaram a reforma seca do metano CH_4 e a bi-reforma utilizando catalisadores suportados de Ni, promovidos com estanho (Sn) em diferentes proporções e, além disso, propuseram modificações ao suporte com a adição do óxido de cério (CeO_2). O objetivo era verificar o promotor de Sn como protetor da fase ativa de Níquel e investigar o real efeito do óxido de cério. Obtiveram bons resultados no que diz respeito a inserção de do óxido ao suporte contendo alumina. Esta melhora ocorreu principalmente pela capacidade de armazenamento de O_2 do CeO_2 , que facilitou a oxidação dos depósitos de carbono e, consequentemente, prolongaram a vida útil do catalisador.

Ainda de acordo com Stroud *et al.* (2018), através de caracterizações do catalisador, foi verificado que o CeO_2 melhorou as interações metal-suporte aumentando a dispersão da fase ativa. O efeito do Sn como promotor foi avaliado como positivo por apresentar efeitos cooperativos pela interação metal-metal.

Ainda na linha de modificação a catalisadores de níquel, no trabalho desenvolvido por Liu *et al.* (2018), foi proposta a síntese de um novo catalisador, desenvolvido a partir de nano partículas de níquel modificadas com óxido de zircônio (ZrO_2) e suportado em sílica micro porosa (SiO_2). O catalisador foi empregado à reforma seca do metano por 240 h sob condições severas (800 °C, elevação da velocidade espacial e inserção de CH_4 puro), para estas condições, os autores relatam não ter ocorrido deposição de coque significativa para desativação do catalisador, além da inibição da sinterização do catalisador. atribuindo os resultados a modificação com ZrO_2 , fornecedor de oxigênio ativado, e ao método usado foi o *one-pot*, formação de microemulsão a partir dos precursores.

Damyanova *et al.* (2017) propuseram uma série de catalisadores de Ni suportados em alumina e óxidos $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes proporções de CeO_2 . Também foi estudado pelos autores o efeito de inserção do CeO_2 na estrutura, e nas propriedades catalíticas de catalisadores de Ni suportados. Todos os catalisadores desenvolvidos foram empregados na reforma seca do CH_4 . Novamente foi evidenciado pelos autores que a inserção do CeO_2 trouxe benefícios para o catalisador. Os resultados obtidos pelos catalisadores $\text{Ni/xCeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram bastante superiores aos apresentados pelo catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os autores explicaram o fato devido a grande diferença de dispersão entres esses e o fato de o CeO_2 contribuir ativamente para a resistência aos depósitos de carbono.

Além da busca para a modificação do catalisador de níquel, há trabalhos que buscam estudar o efeito de promotores, como Rh, Ir e Pt. Wang *et al.* (2019) estudaram catalisadores de Ir suportados em nanopartículas e *nanorods*¹ de $\text{Ce}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_2$ foram estudadas a partir da reação de reforma seca do CH_4 . Os autores relatam que as nanopartículas auxiliaram na característica redox do catalisador além de promover vacâncias de O_2 e foram superiores as partículas de *nanorods*. Concluíram assim que, além da composição, a morfologia do catalisador tem extrema importância no que diz respeito a atividade.

Xie *et al.* (2018), estudaram a utilização de catalisadores à base de Platina (Pt) promovido por cobalto (Co) e suportados em CeO_2 . Foi verificado pelos autores que os catalisadores apresentaram, em sua superfície, uma liga de Pt-Co e foram ativamente auxiliados pelas propriedades do CeO_2 . O catalisador bimetálico foi comparado a outros dois catalisadores, Pt/ CeO_2 e Co/ CeO_2 , e apresentou uma atividade, em termos de conversão de CH_4 , duas vezes maior. Além disso, o catalisador se mostrou altamente resistente ao coque, o que segundo os autores já é esperado pelas características dos metais nobres. Outro dado estudado foi a regeneração desse catalisador que foi realizada de maneira branda com uma leve corrente de CO_2 .

Observa-se que as modificações na formulação dos catalisadores são essenciais para se atingir valores satisfatórios das propriedades dos catalisadores, como a seletividade e atividade. Porém, é preciso ressaltar que esta não é a única alteração possível de ser realizada, tendo em vista que outros fatores podem afetar a reação. Sendo uma das grandes influências exercidas pelo tipo de reator utilizado. Segundo a literatura, o caminho seguido nas pesquisas é a utilização de reatores de leito fixo com catalisadores em pó (HUANG *et al.* 2018; DAMYANOVA *et al.* 2017; WANG *et al.* 2019).

Desse ponto de vista, é possível concluir que a investigação da condução da reforma seca do CH_4 , aplicada em outro sistema catalítico, é de fato uma grande contribuição para a área de pesquisa. Deste modo, os estudos podem ser desenvolvidos, assim como neste trabalho, através dos reatores de microcanais, onde são utilizados catalisadores estruturados, que visam melhorar as características de condução da reação.

¹em nanotecnologia, é uma nomenclatura utilizada para bastões/hastes que possuem suas dimensões variando em escala nanométrica de 1–100 nm (ABDULKAREEM, MIJAN e TAUFUQ, 2020).

2.3.4 Catalisadores estruturados

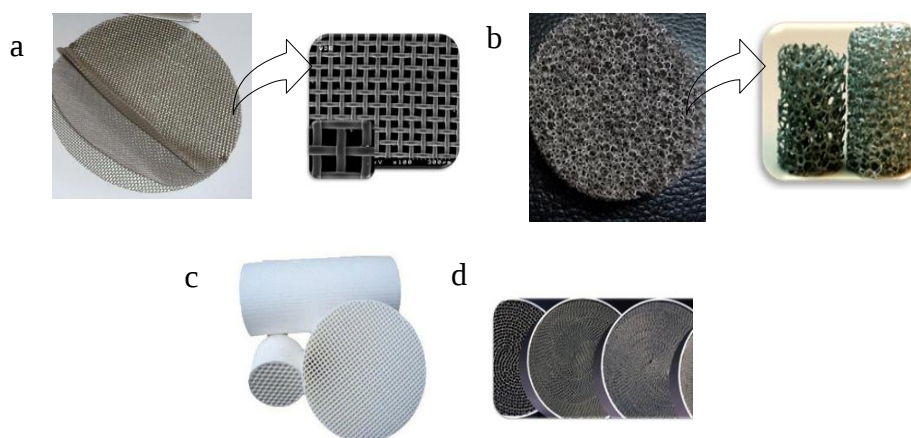
A otimização de processos é algo que já vem sendo discutido continuamente na comunidade científica. Entretanto, no que diz respeito aos processos catalíticos, alguns autores vêm buscando alcançar metodologias que, além de permitirem processos com excelentes resultados, possuam menor escala e propiciem a otimização da demanda energética, ou seja, objetivando aumento de produtividade e redução de possíveis rejeitos e perdas (ENTEZARY; KAZEMEINI, 2018).

Os catalisadores estruturados têm total sinergia com esse conceito, tendo em vista que estes modelos apresentam pequenas dimensões que aumentam a relação entre a área superficial e o volume. Outrossim, é avaliado que parâmetros, como a transferência de massa e o calor, são bastante intensificadas devido a distribuição dos reagentes, produtos e calor ao longo do sistema estruturado. Todas essas vantagens corroboram para a justificativa de que o uso desse sistema auxilia no aumento da eficiência do processo (ZHAO *et al.*, 2013; DEREVICH, HERMOLAEV, MORDKOVICH, 2012).

Esses sistemas estruturados podem ser de diferentes materiais, mas tipicamente são fabricados em alumínio, cobre, aço inoxidável, e os criados a partir de ligas de silício. Além destes, existem os reatores microcanais cerâmicos que oferecem algumas vantagens sobre os de base metálica, dentre as quais, destacam-se a operação em temperaturas elevadas, resistência a corrosão e um baixo custo de fabricação (MURPHY *et al.*, 2013; KHOUYA *et al.* 2019).

Além disso, é possível classificar os sistemas estruturados em três grupos distintos, diferenciado pelo material e estrutura que são constituídos, em: malhas metálicas, espumas e os Monolitos (cerâmicos e metálicos). A Figura 4 apresenta os diferentes tipos de sistemas estruturados.

Figura 4 - Representação dos diferentes sistemas estruturados: a) malhas metálicas, b) espumas, c) Monolitos cerâmicos e d) Monolitos metálicos.



Fonte: Adaptado de Almeida *et al.* (2011).

Os monolitos metálicos se diferenciam justamente pela presença de canais longitudinais paralelos, pequena seção transversal e por ter canais separados por finas paredes. Além disso, essa estrutura possui características sinérgicas para o processo, devido a sua redução da perda de carga, apresentar alta área superficial por unidade de volume, além das demais características de calor e massa supramencionadas (ALMEIDA *et al.*, 2011).

Neste viés, alguns trabalhos na literatura investigaram os efeitos dos monolitos em processos catalíticos. No trabalho desenvolvido por Guettel e Turek (2009), foram avaliados quatro diferentes reatores para a síntese de Fischer-Tropsch. Esses reatores foram: microrreator em regime laminar, Monolito com reciclo, reator de leito fixo e reator Leito de lama. É possível incluir esses dois últimos como sendo sistemas convencionais, tendo em vista a sua larga aplicabilidade. Segundo os resultados apresentados pelos autores, o monolito apresentou vantagens em relação ao reator convencionais. Em sua caracterização, foi percebida uma elevada área superficial e que, durante operação, apresentava baixa perda de carga para o sistema. Além disso, verificaram que o microrreator apresentou maior produtividade, por volume de catalisador, em comparação aos demais sistemas avaliados.

Murphy *et al.* (2013) desenvolveram um microrreator de cerâmica que tinha função de ser um reator catalítico, bem como de ser um trocador de calor, ou seja, unindo duas operações em um único sistema, o qual foi nomeado “Trocador de calor Reativo”. O sistema foi aplicado a reforma a vapor do CH_4 e obteve conversão de metano, próxima a 90%, além de seletividades maiores que a unidade para na formação do gás de síntese. Em termos da função de troca de calor, sistema apresentou eficiência de 88%, com base nos experimentos desenvolvidos,

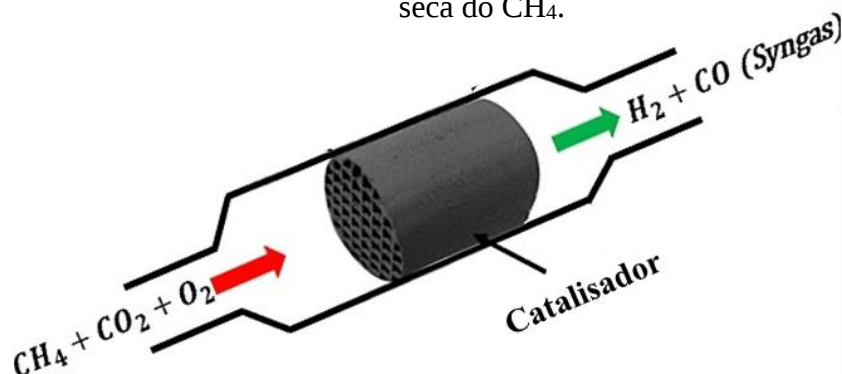
indicando que esses sistemas são eficientes nessa operação unitária. Por fim, neste trabalho foi desenvolvido um modelo em CFD (Computação fluidodinâmica) e um modelo de cinética química que confirmaram os dados experimentais obtidos.

Akri *et al.*, (2018) desenvolveram um monolito do tipo colmeia, no qual foi aplicado a reforma seca de CH_4 . Um dos grandes diferenciais desse trabalho foi a utilização de argila ilita na produção do microrreator. Os autores impregnaram os Monolitos com Ni e Mg, variando os teores de Ni impregnados entre 0 e 8% em massa. A partir da avaliação catalítica, conduzidas a 800 °C, verificaram que o catalisador com 8% em massa de Ni apresentou melhor desempenho, na conversão de CH_4 , frente ao demais avaliados. Foi verificado também que a dopagem com Mg foi eficiente, pois a partir da caracterização houve a formação de uma liga (NiO-MgO) que auxiliou na dispersão das partículas de Ni, ou seja, evitando sua aglomeração. Por fim, observaram que a resistência ao coque do catalisador foi favorecida pela presença de sítios predispostos da argila que constituíam o Monolito.

No trabalho de Katheria, Deo e Kunzru (2018) foi estudado o efeito da adição de Rh (ródio) ao catalisador de $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$, aplicando-os à reforma a vapor do CH_4 . Os autores variaram a concentração de Rh e observaram que a concentração ótima de Rh foi de 0,5% m/m, pois apresentou maior atividade e estabilidade. O catalisador Rh-Ni/ MgAl_2O_4 mais ativo foi revestido por *washcoating* em Monolitos metálicos de FeCralloy (sistema 1) e o desempenho comparado com leito empacotado (sistema 2) e Monolito metálico revestido com Ni/ MgAl_2O_4 (sistema 3). Foi observado que o melhor sistema foi o sistema Rh-Ni/ MgAl_2O_4 impregnado no Monolito de FeCralloy (sistema 1), o qual apresentou um aumento da conversão do metano, em relação aos outros sistemas, evidenciando assim os efeitos da aplicação do sistema estruturado e a aplicação do Rh como promotor catalítico.

Os monolitos, sejam eles cerâmicos ou metálicos, em geral possuem diversos canais de diâmetro na faixa dos micrometros, pelos quais o meio reacional irá fluir de maneira continua (KATHERIA, DEO, KUNZRU, 2018). Uma ilustração de um sistema estruturado aplicado a reforma seca de CH_4 pode ser vista na Figura 5.

Figura 5 - Esquema do sistema estruturado com Monolito aplicado a reforma seca do CH_4 .



Fonte: Adaptado de Akri *et al.* (2018)

Além do objetivo de se obter otimização das variáveis de processo e altos rendimentos para as reações catalíticas, é possível evidenciar a busca dos trabalhos por aumentar a resistência mecânica do catalisador, como nos trabalhos desenvolvidos por Park *et al.* (2018), Luisetto *et al.* (2015), Entezary, Kazemeini (2018). O alvo é estender a vida útil desses materiais para torná-los passíveis de aplicações industriais, onde o custo é mais uma variável a ser considerada. Desse modo, o conhecimento e estudo dos fenômenos de desativação é essencial, para suprir essa demanda de entendimento (ARAMOUNI *et al.*, 2018).

2.4 DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES

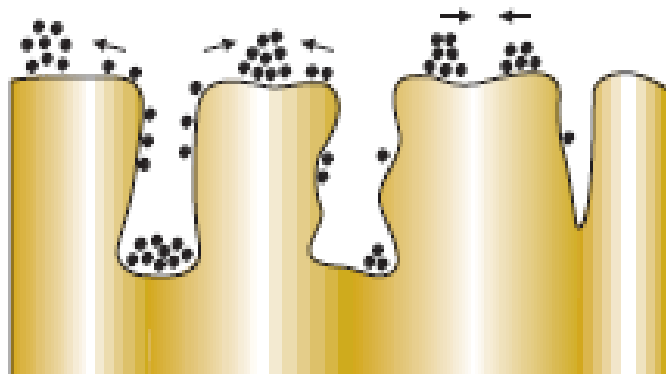
A desativação de catalisadores ocorre por mecanismos físico-químicos. A desativação química geralmente ocorre pelo envenenamento do catalisador, quando substâncias inibidoras da fase ativa do material se fazem presentes na reação. Os fenômenos físicos geralmente são desencadeados ou pela deposição de coque- deposição de matéria carbonácea, ou por sinterização do material (XIUIE *et al.*, 2010).

O envenenamento pode ocorrer pela existência de impurezas presentes na corrente de alimentação ou pela própria formação de compostos indesejados, que ocorrem devido a reações paralelas. Esta substância inibidora pode atuar no catalisador, não somente causando impedimento de seus sítios ativos, mas também alterando a sua seletividade. A reversão do envenenamento só é possível se a adsorção sobre o catalisador for branda, caso contrário, o processo é irreversível. Se o envenenamento é causado por um produto que era esperado pela reação, diz-se que o catalisador sofreu auto inibição (HUNGE, 2006).

A desativação por coque geralmente é definida pelo bloqueio físico dos sítios ativos do catalisador, sendo este um dos casos mais comuns de desativação de catalisadores. Essa deposição pode ser revertida a partir da sua oxidação. O que irá influenciar na dificuldade de se remover o coque formado é a sua natureza estrutural, que depende essencialmente da reação e do catalisador que está sendo empregado (SANTAMARIA *et al.*, 2020; DE LA CRUZ, MARTINEZ e GRACIA, 2020 ABDELSADEK *et al.*, 2016).

Já a sinterização é um processo físico irreversível de redução da área catalítica efetiva que é favorecida pelas altas temperaturas requeridas na reação de reforma seca do CH_4 . A Figura 6 ilustra o processo de sinterização ocorrido nos poros de um catalisador. Ela pode ocorrer pela aglomeração de partículas da fase ativa em catalisadores suportados, ou pela diminuição da área dos poros em catalisadores não suportados. O processo de sinterização tem como influenciadores, além da temperatura, a presença de vapor de água e a atmosfera a qual está sendo submetida o catalisador (HASHEMNEJAD; PARVARI, 2011; HUNGE, 2006).

Figura 6 - Ilustração do processo de sinterização.



Fonte: Hunge (2006)

2.5 REGENERAÇÃO DE CATALISADORES

O processo de regeneração tem como finalidade recuperar, integral ou parcialmente, a atividade original do catalisador, de modo que ele tenha prolongamento da sua vida útil. Em geral, o processo é realizado quando a desativação é causada por processos reversíveis, como é o caso da deposição de coque. Assim, para se classificar um processo regenerativo como bem-sucedido, é preciso recuperar características texturais do catalisador, como a área superficial,

além de obter bons resultados em termos da dispersão da fase metálica e da atividade catalítica (ABDELSADEK *et al.*, 2016)

O processo geralmente ocorre em temperaturas que variam entre 600 e 750 °C, e são utilizados gases oxidantes para a remoção de coque. O tempo de contato dessa atmosfera varia bastante de acordo com o processo e carga de alimentação do reator. Essas variáveis também irão influenciar no número de ciclos de regenerações possíveis para o catalisador. Em geral, em um número baixo de ciclos, conseguem-se bons resultados de recuperabilidade de atividade, desde que os catalisadores demonstrem certa estabilidade (VASCONCELOS *et al.*, 2018, ALENAZEY, 2014).

Xie *et al.* (2018) além de estudos catalíticos, realizaram pesquisas de regeneração em um catalisador de metal nobre (Pt), suportado em óxido de terra rara (PtCo/CeO₂). O catalisador foi aplicado a reforma seca de CH₄ por 15 h e, após esse tempo de reação, foram realizados ciclos de regeneração na seguinte sequência: 1. Regeneração com gás oxidante; 2. Purga com gás inerte e 3. Redução com H₂. O tempo de cada gás oxidante foi variado em 10, 15, 60 e 360 min. Os gases utilizados como regeneradores foram CO₂, H₂ e ar. Os autores ressaltam que a sequência e passos adotadas não variou com o uso de H₂ para que ele fosse realmente avaliado como gás regenerador. Para a regeneração com H₂, os autores obtiveram como resultado uma recuperação de 86 e 87% da atividade do catalisador para os dois primeiros ciclos do processo.

Ainda no trabalho desenvolvido por Xie *et al.* (2018), foi verificada a utilização de ar, com o qual os autores obtiveram 95% de recuperação para o primeiro ciclo de regeneração e 85 e 75% para o segundo e terceiro ciclo, respectivamente. Porém, observaram-se que com o uso de ar ocorreu um decréscimo muito acentuado da taxa de conversão, fato que os autores atribuíram a sinterização do material que seria acelerada pela presença do ar, bem como a exotermicidade da oxidação do coque. Os resultados com CO₂ após dois ciclos indicaram que cerca de 95% da atividade foi recuperada. Além disso, os autores verificaram que o carbono depositado era amorfo, a partir da análise de espectroscopia Raman, o que o torna mais suscetível a remoção por um tratamento brando com CO₂, por exemplo.

No trabalho desenvolvido por Vasconcelos *et al.* (2018), foi estudada a regeneração de um catalisador à base de hidroxiapatita de níquel usado, aplicado a reforma seca do CH₄. Foram realizado três ciclos de reação e regeneração, onde dois agente oxidantes foram utilizados, o ar e o CO₂ (21% CO₂ /N₂). A regeneração foi conduzida *in situ* a 700 °C. Os resultados foram satisfatórios, pois não houve significativa mudança de atividade com relação ao catalisador novo, considerando ambas atmosferas. Assim como, a seletividade se manteve alta, na faixa de 80 a 90%, para o gás de síntese, durante os três ciclos de regeneração. Os resultados foram

coerentes com as caracterizações realizadas, devido à expectativa de síntese de um catalisador resistente à deposição de coque.

Alenazey (2014) realizou estudo de regeneração do catalisador a base de Ni promovido com cério. O autor aplicou o catalisador na reforma seca do CH_4 . A regeneração foi conduzida utilizando CO_2 como agente gaseificador. As condições de regenerações foram periódicas e cíclicas. Os períodos de ciclo foram de 10, 20 e 30 min em divisões de ciclo de 0,8; 0,6 e 0,4. O que significa que no ciclo de 10 min divididos em 0,8; 8 min eram de reação e 2 min de regeneração. Todo processo foi conduzido com controladores automatizados. Na reação de reforma sem regeneração, em 5 h, a queda na conversão se deu de 68% para 37%, em contrapartida, houve uma ligeira queda na conversão de CH_4 , de 68% a 63%, para um ciclo de período de 10 min e divisão de ciclo de 0,8.

Abdelsadek *et al.* (2017) realizaram estudos da regeneração de um catalisador de Ni suportado em hidrotalcita (Ni-Al/Hidrotalcita). Os autores também aplicaram o catalisador a reforma seca do CH_4 e promoveram a regeneração com o H_2 . A reação de reforma foi conduzida entre 500 e 700 °C, em duas etapas que totalizaram 48 h. A regeneração ocorreu a 500 °C por 2 h e um novo ciclo de reforma foi iniciado. Após o tratamento de regeneração, os autores observaram um aumento de 15,7% na conversão de CH_4 e 17,3% na conversão de CO_2 com relação aos valores que estavam sendo obtidos ao final do tratamento severo. Também observaram que, a relação H_2/CO aumentou em 14%. Concluíram então que, a distribuição das partículas de níquel, e a estabilidade propiciada pelo suporte ao catalisador, foram fatores determinantes para os resultados alcançados.

2.6 MODELAGEM CINÉTICA

Estudos cinéticos são extremamente importantes na investigação de diferentes etapas reacionais presentes para a mesma reação, inclusive para o estudo de reações catalíticas heterogêneas. Em um processo gás-sólido em geral, deve-se levar em consideração as etapas de difusão dos reagentes, adsorção, reação química, bem como as etapas de dessorção e difusão de produtos (HUNGE, 2006).

Neste contexto, a modelagem cinética pode envolver diferentes etapas da utilização do catalisador, como por exemplo as etapas de desativação, e regeneração do catalisador, ambas importantes no entendimento do prolongamento da vida útil do catalisador. Para tal abordagem, modelos em termos de atividade catalítica podem ser utilizados para o entendimento da etapa (ZAMBRANO *et al.*, 2019; DE LA CRUZ, MARTINEZ e GRACIA, 2020).

2.6.1 Modelagem desativação

Para quantificar a queda de atividade de um catalisador, é preciso avaliar as modificações ele sofre ao longo do tempo. Segundo Levenspiel (1972) e Markos, Brunovska e Ilavsky (1987) a atividade de um catalisador pode ser definida pela Equação 18:

$$a = \frac{\text{taxa de reação em um dado o tempo } t}{\text{taxa de reação no catalisador fresco nas mesmas condições}} \quad (18)$$

A partir desta equação é possível identificar que os modelos a serem gerados a partir da definição irão relacionar a perda de atividade com as condições operacionais empregadas. Assim, a atividade pode ser expressa como sendo função dos diferentes parâmetros de operação envolvidos na reação, relação desses parâmetros com o agente desativante e por fim com o tempo de operação (CORELLA, ANDANEZ E MONZÓN, 1988). Desta forma, a expressão para a queda de atividade pode ser definida pela Equação 19.

$$\frac{-da}{dt} = \psi(p_i, T, C, a \dots) \quad (19)$$

Segundo Monzón (1997) a expressão pode ser separada entre função das condições de operação [$f(p_i, T, C \dots)$] e da atividade [$f(a(t))$], sendo esta última uma função de potência da atividade. Desta forma, chega-se a seguinte expressão generalista dada pela Equação 20:

$$\frac{-da}{dt} = \varphi(p_i, T) \cdot a^d \quad (20)$$

O modelo genérico expresso pela Equação 20 pode assumir diferentes configurações a depender das considerações utilizadas. Dessa maneira, existem dois modelos principais que são utilizados para avaliação dos efeitos de desativação (MONZÓN, ROMEO e BORGNA, 2003). O modelo cinético de desativação de Levenspiel (1972) (LDKM, do *inglês kinetic deactivation model of Levenspiel*), que é representativo para catalisadores que apresentam completa desativação (Equação 20). Sendo ' φ [bar.min⁻¹ ou min⁻¹]' a função de desativação e dependente da quantidade de componente (p_i) que induz a desativação e da temperatura (T), cujas unidades podem variar em a depender das considerações a serem realizadas. Já o parâmetro de potência ' d [Adimensional]' é a ordem de desativação (MONZÓN, ROMEO e BORGNA, 2003).

Entretanto, é comum que o catalisador não atinja uma completa desativação, mas sim que alcance um estado de atividade residual, que é função da natureza do catalisador e das condições de operação. Os modelos que relacionam a existência de uma atividade residual são chamados de Modelos de desativação com atividade residual (MDAR) (DE LA CRUZ,

MARTINEZ e GRACIA, 2020; MONZÓN, 1997). Assume-se então que existência de uma atividade residual contribui contrariamente a perda de atividade. Desta forma, a expressão genérica para do modelo MDAR está descrita na Equação 21.

$$\frac{-da}{dt} = \varphi_d(p_i, T) \cdot (a - a_s(p_i, T))^d \quad (21)$$

O novo parâmetro a_s [adimensional] representa a atividade residual e é dependente das mesmas variáveis que a função de desativação (φ_d [min^{-1}]). φ_d e a_s podem ser considerados constantes ao se investigar a reação em condições isotérmicas e sob fluxo e composição continua dos gases reacionais. Assim, φ_d pode receber a nomenclatura de constante de desativação (DE LA CRUZ, MARTINEZ e GRACIA, 2020).

É válido ainda ressaltar que existem diferentes modelos que trazem consigo o conceito de atividade residual. Neste viés, Zambrano et al. (2019) e Monzón, Romeo e Borgna (2003) apresentam em seus estudos algumas das possíveis variações da equação MDAR. Estas variações estão descritas nas Equações 22, 23, 24 e 25.

$$\frac{-da}{dt} = \varphi_d(p_i, T) \cdot a^d - \varphi_s(p_i, T) \cdot a^{ds} \quad (22)$$

$$\frac{-da}{dt} = \varphi_d(p_i, T) \cdot a^d - \varphi_s(p_i, T) \quad (23)$$

$$\frac{-da}{dt} = \varphi_d(p_i, T) \cdot a^d - \varphi_s(p_i, T) \cdot a - \varphi_s(p_i, T) \cdot a^{ds} \quad (24)$$

$$\frac{-da}{dt} = [\varphi_d(p_i, T) \cdot a^{m-1/m}] \cdot \left(a^{\frac{1}{m}} - a_s^{\frac{1}{m}} \right)^h \quad (25)$$

Além disso, é preciso destacar que o uso dessas equações se encontra, segundo Corella (1988), atrelado a algumas premissas que devem ser consideradas. As seguintes premissas devem ser avaliadas para que essas equações possam estar bem definidas: Deve haver uma forma predominante de desativação, a superfície do catalisador deve ser homogênea e por fim, os efeitos de sinterização no interior dos poros devem ser desprezíveis. Desta forma, as equações tendem a ser representativas dos fenômenos cinéticos ocorridos.

Para realizar a investigação cinética e identificar o ajuste dos dados a uma das equações de 21 a 25 é preciso seguir algumas etapas. Nos casos menos complexos, é possível assumir que d ou φ_d é constante e, consequentemente, o outro pode ser obtido. É comum ainda se fixar a ordem de reação (d) em 1 ou 2 e avaliar o valor da função de desativação, essa aproximação é possível, pois em casos com mecanismos menos complexos assumi-se que a reação e a

formação de coque ocorrem em 1 ou 2 sítios ativos e assim a ordem ‘d’ pode ser definida como função desse n° de sítios ativos. Entretanto, essa abordagem limita o modelo a suposições que não são facilmente confirmadas. (FOGLER, 2009; DE LA CRUZ, MARTINEZ e GRACIA, 2020).

A abordagem mais precisa é o uso de ferramentas computacionais, na busca pela otimização de todos os parâmetros do modelo, a partir dos dados experimentais. Desta forma, consegue-se chegar a valores otimizados sem a necessidade da fixação de alguns parâmetros. Para tal softwares como Matlab® e Spyder (Python), auxiliam na modelagem dos dados através do uso de seus pacotes de funções matemáticas/estatísticas.

Por fim, outro ponto importante para se modelar esta etapa é a aquisição de dados, onde é preciso acompanhar a atividade em função do tempo para se obter a perda de atividade catalítica. Assim, é preciso calcular a atividade em função do tempo, seguindo a Equação 26.

$$a = \left[\frac{-(r_A)_t}{-(r_A)_{t=0}} \right]_{p,T} \quad (26)$$

Sendo, r_A é a taxa de reação de um reagente A e é dada pela Equação 27. $-(r_A)_t$ é a taxa de reação no instante de tempo t e $-(r_A)_{t=0}$ é a taxa de reação num instante de tempo zero. Para se mensurar a atividade, essas taxas devem ser calculadas nas mesmas condições de temperatura, conversão e composição de mistura reacional (MONZÓN, 1997).

$$r = \frac{\text{Quantidade de reagente convertido}}{\text{Massa de catalisador} \cdot \text{tempo}} \quad (27)$$

r – velocidade média de consumo do reagente ($\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$).

A aplicação do estudo desta etapa pode ser vista a partir da avaliação de alguns trabalhos presentes na Literatura, como por exemplo o desenvolvido por De la Cruz, Martinez e Gracia (2020) que realizaram o estudo de desativação do catalisador Ni-SiO₂ aplicada a reforma seca do metano. A observação dos autores foi que as curvas de desativação puderam ser ajustadas usando o modelo de desativação com atividade residual (MDAR), e os catalisadores de Ni-SiO₂ seguiram uma desativação de segunda ordem causada pela sinterização de Ni.

Zambrano et al. (2019) realizaram a investigação da cinética de desativação para o catalisador Ni-Ce/Al₂O₃, onde os autores observaram que, entre os modelos considerados, o melhor ajuste foi dado pelo modelo de desativação de atividade residual (MDAR) considerando

que há dois sítios envolvidos na competição entre a deposição e remoção de coque na superfície do catalisador.

2.6.2 Modelagem regeneração

Na modelagem de regeneração é fundamental a garantia de que as reações de gaseificação do coque serão as únicas presentes na reação de tal forma que as etapas dos mecanismos envolvidos neste fenômeno ocorram de maneira rápida e basicamente na superfície do catalisador (XIE *et al.*, 2017). É possível investigar a cinética a partir de variações de vazões, ou seja, tempos espaciais empregados a reação e com o auxílio de um software que, a partir dos dados experimentais, encontre e otimize os parâmetros cinéticos

Zhou et al. (2018) realizaram um estudo cinético da regeneração de carbono a partir de catalisadores (Ru-Ni-MgO) gastos, empregados na reação de reforma seca de CH_4 . Os autores propuseram uma medição a partir da análise de CO_2 -TPO (Temperatura Programada de Oxidação) modificada para a obtenção de dados cinéticos da gaseificação de nestes carbonos. Os dados cinéticos foram obtidos através da utilização e extrapolação da equação de *Wigner-Polanyi*, pois segundo o autor a propositura do modelo foi fundamental para os ajustes avaliados. O método modificado utilizado foi justificado pelos autores pela não existência em literatura de metodologia consolidada para tal estudo. Como resultado observaram que o efeito do rutênio (Ru) elevou o fator pré-exponencial que envolve a equação, o qual determina a elevação da oxidação do carbono pelo CO_2 .

Desta forma, observa-se que a propositura de um modelo pode ser um caminho para a investigação do comportamento catalítico em termos da atividade. Modelos similares aos empregados na desativação podem ser propostos desde que sigam similarmente as premissas estipuladas. Assim, o presente trabalho teve como base a propositura de um modelo similar aos apresentados na desativação e que se encontra detalhado na seção de metodologia.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritos os materiais e métodos que foram utilizados para o desenvolvimento do trabalho. Os experimentos foram realizados no laboratório de Microrreatores Aplicados à Indústria Química (μ RAIQ) e as caracterizações em parceria com o Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) e Laboratório de caracterização de materiais (LCM) – UFRPE/UACSA

Os catalisadores foram preparados tendo como matriz metálica o níquel (Ni). Além disso, foram realizadas modificação ao suporte catalítico com a inserção de óxido de lantânio (La_2O_3) com subsequente avaliação catalítica. Em seguida, estes catalisadores foram suportados no sistema estruturado e testados na reforma seca do CH_4 observando as atividades dos reagentes, seletividades dos produtos, bem como a desativação em ambos sistemas, pó e estruturado.

Ainda neste capítulo encontram-se descritas as metodologias, parâmetros e equipamentos, utilizadas nas caracterizações dos catalisadores. Além disso, os procedimentos utilizados para as avaliações catalíticas nas etapas de verificação dos efeitos da razão de alimentação, da etapa de desativa e da etapa de regeneração.

3.1 PREPARAÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO

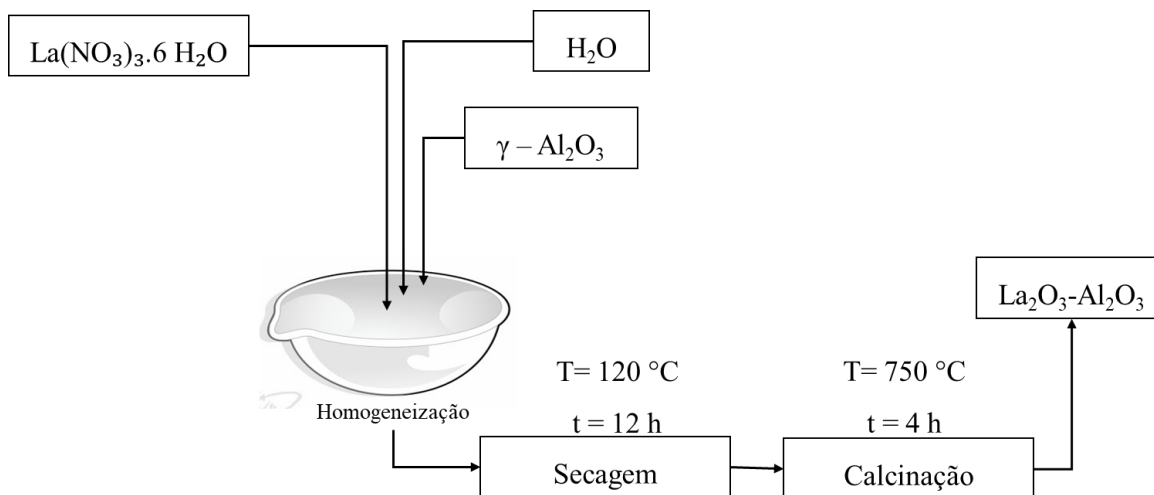
Esta metodologia visou a preparação de dois catalisadores à base de níquel que foram utilizados na reforma seca do metano. Os catalisadores preparados foram os seguintes: $15\%\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni/Al) e $15\%\text{Ni}/10\%\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ni/La-Al), onde os percentuais representam os valores nominal pretendido na síntese.

Primeiramente, foi realizado um teste para determinação do volume de poros do suporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MODERNA). Para isto, foi utilizada uma bureta com água, onde foram adicionadas pequenas gotas de água à 1,0080 g do suporte, homogeneizando continuamente, até atingir um ponto de completa aglomeração com aparência de uma pasta, sendo esse o ponto que indicou a umidade incipiente, a qual se desenvolveu a etapa seguinte.

Na segunda etapa a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi impregnada com 10% m/m de óxido de lantânio (La_2O_3) via impregnação seca. Nesta etapa foi utilizado como precursor para o La_2O_3 , o nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ – 99,99%, NEON). Em seguida, o suporte catalítico foi seco em forno mufla (EDG, F-3000 10P) por 12 h a 120 °C e posteriormente calcinado em

forno mufla (CC405, ELEKTRO THERM) a 750°C por 4 h com rampa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹. As etapas seguidas encontram-se ilustradas na Figura 7.

Figura 7 - Esquema de preparação dos suportes catalíticos.



Fonte: Autor (2022)

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ E ESTRUTURADOS

Os catalisadores estruturados foram preparados via metodologia *all in one*, desenvolvida por Almeida *et al.* (2012). Os suportes de γ -Al₂O₃ e La₂O₃- γ -Al₂O₃ foram impregnados a partir do precursor nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂.6.H₂O – 99,99% SIGMA-ALDRICH), com o objetivo de se obter 15% m/m de Ni no catalisador.

O método *all in one* consiste no preparo de uma suspensão na qual são inseridos todos os componentes necessários para formulação de um catalisador, que terá papel de recobrir os Monolitos do sistema estruturado. A vantagem no uso dessa metodologia consiste, segundo Almeida *et al.* (2012), na minimização dos efeitos de calcinação, como a redução da área metálica, tendo em vista, que neste método o catalisador passará por uma única calcinação. Além disso, os desenvolvedores da metodologia relatam vantagens em termos de dispersão metálica e dos tamanhos de partículas. A metodologia consiste no prosseguimento de 6 etapas:

1. Em banho maria e sob leve agitação foi dissolvido, em água, o álcool polivinílico (PVA) durante 1 h ou até sua completa dissolução;
2. Em seguida foi então adicionado, sob agitação, o Ni(NO₃)₂.6.H₂O;
3. Em etapa seguinte, ainda sob agitação, foram adicionados os suportes previamente preparados, γ Al₂O₃ e La₂O₃- γ Al₂O₃, cada um destinado a preparação de um dos catalisadores. Os suportes foram adicionados de maneira lenta para evitar aglomeração

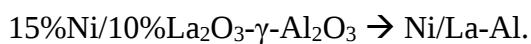
e, a cada adição, a suspensão foi submetida a ultrassom por 15 min até completa adição da massa estipulada.

4. Em seguida, foi realizada a adição de alumina coloidal (AL20 NYACOL *Nano Technologies Inc.*) à solução e realizado ajuste de pH com HNO₃ (0,5M - 65%, MODERNA), até atingir-se pH $\cong$ 4. A mistura permaneceu sob agitação por 24 h;
5. Parte de cada uma das suspensões obtidas foi utilizada para recobrimento dos monolitos. As demais partes foram secas inicialmente em banho maria e após a formação de uma pasta foram levadas a forno mufla (EDG, F-3000 10P) para secarem a 120 °C, com rampa de 10 °C.min⁻¹, durante 12 h, seguido de calcinação em forno mufla (CC405, ELEKTRO THERM) a 550 °C, com rampa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹, por 4h para obtenção dos catalisadores em pó.
6. Os catalisadores em pó foram peneirados até se chegar a uma granulometria na faixa de 200 a 300 µm.

A temperatura de calcinação(550°C) foi selecionada, pois em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, assim como verificado na literatura, altas temperaturas de calcinação tendem a uma maior formação de aluminato de Ni, e consequente redução das propriedades relacionadas a fase ativa, como a dispersão metálica (BIAN *et al.*, 2021). Além disso, é válido ressaltar que esta temperatura é suficiente para eliminação das moléculas de água e nitratos presentes nos precursores de cério e Lantânio (ANDRADE *et al.*, 2018; MELO *et al.*, 2006).

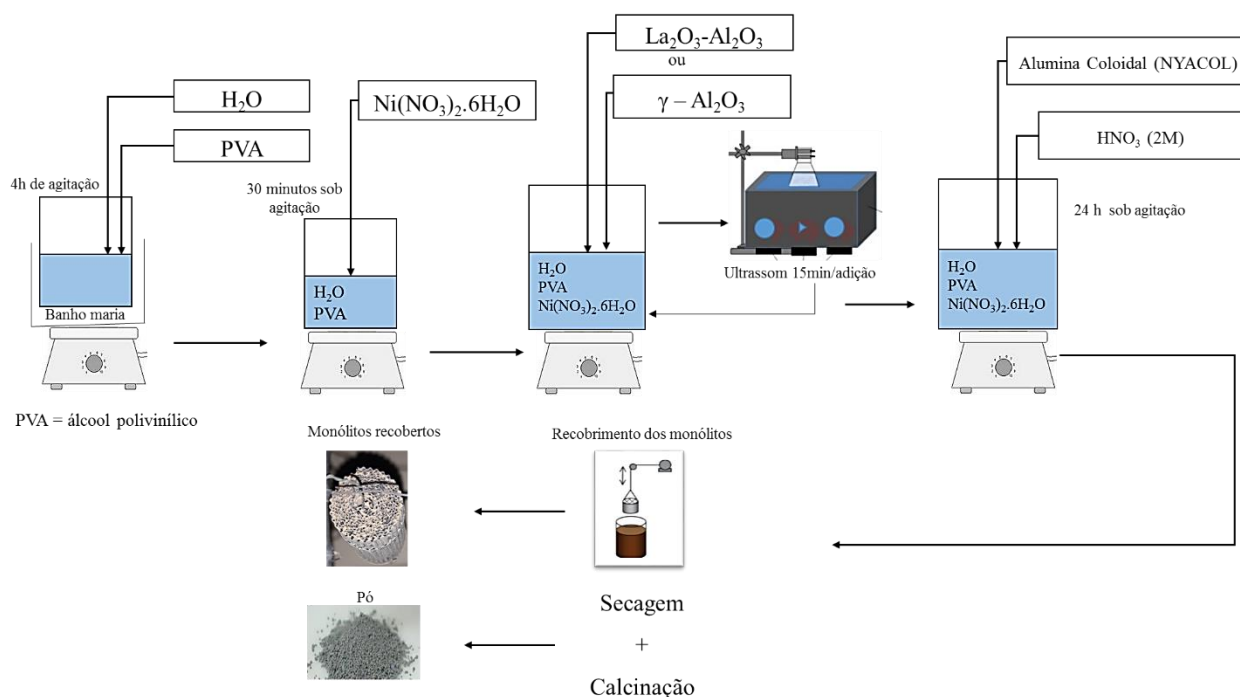
Na Figura 8 estão apresentadas as etapas do método de preparação *all in one* usado na preparação dos catalisadores 15%Ni/ γ -Al₂O₃ e 15%Ni/ 10%La₂O₃- γ -Al₂O₃.

Os produtos finais obtidos foram os seguintes catalisadores, com suas respectivas nomenclaturas:



As formulações utilizadas para os preparos das suspensões desenvolvidas, encontram-se discriminadas no APÊNDICE A.

Figura 8 - Esquema de preparação “All-in-one”



Fonte: Autor (2022)

3.2.1 Construção do suporte estruturado

A construção do suporte estruturado foi realizada a partir de placas de Fecralloy®, da empresa Goodfellow®, onde três etapas foram necessárias:

1. Foi realizado o corte de lâminas de Fecralloy® de 3 cm de largura, 15 cm de comprimento para as placas lisas, e 20,5 cm de comprimento para as placas onduladas, seguido de lavagem com água, detergente e acetona para remoção de sujidades que possam interferir na aderência da suspensão;
2. Após a secagem, os microcanais foram construídos através da passagem das lâminas de 20,5 cm por um equipamento, de fabricação própria, formado de dois rolos de superfície ondulada, apresentado na Figura 9;
3. Ao final do processo lâminas onduladas e não onduladas foram enroladas sobre um mesmo eixo e amarradas por um fio de kanthal®, obtendo-se o Monólito, Figura 10.

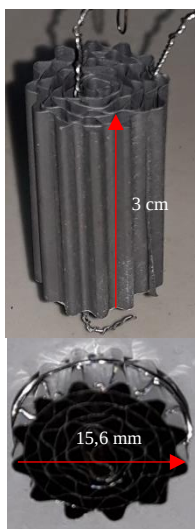
Após a fabricação dos monolitos, foi realizada a calcinação em forno mufla (CC405, ELEKTRO THERM) à temperatura de 900 °C durante 24 h, com rampa de 10 °C.min⁻¹.

Figura 9 - Equipamento utilizado na construção dos canais longitudinais e paralelos dos Monolitos de Fecralloy.



Fonte: Autor (2022)

Figura 10 - Monolitos de Fecralloy construídos para avaliação catalítica na reforma seca de CH₄.



Fonte: Autor (2022)

3.2.2 Impregnação dos monolitos

Após a estabilização da suspensão preparada pelo método “*all-in-one*”, a mesma foi impregnada ao suporte metálico através da técnica de recobrimento por imersão (*washcoating*) (RIBEIRTO *et al*, 2020), cujo equipamento utilizado, confeccionado pelo laboratório μ RAIQ, está apresentado na Figura 11.

O recobrimento do Monolito foi realizado em três etapas:

1. Imersão do Monolito na suspensão e sua permanência por 1 min;
2. O Monolito foi seco primeiramente com a passagem de uma corrente de ar e em seguida em forno mufla (EDG, F-3000 10P) a 100 °C por 15 min;
3. Pesagem da estrutura para verificação da massa de catalisador impregnada.

O procedimento foi repetido até serem atingidas as massas de catalisador desejadas, aproximadamente 100mg. Ao atingir esta massa, o Monolito foi calcinado a 550°C em forno mufla (CC405, ELEKTRO THERM) durante 4 h com rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Figura 11 - Equipamento utilizado na técnica de *Washcoating*.



Fonte: Autor (2022)

3.2.2.1 Teste de aderência do recobrimento sobre os monolitos

Para avaliação da aderência dos catalisadores nos monolitos foi utilizada a metodologia proposta por Agüero *et al.* (2011). Dois Monolitos já recobertos de cada catalisador foram previamente secos a 200°C por 30 min e pesados para determinação da massa inicial.

Após esta etapa os Monolitos foram imersos em hexano (P.A.) (99%, MODERNA) e submetidos a um banho ultrassônico (650 W e 50-60 Hz - ELMASONIC EASY, ELMA) durante 30 min.

Na etapa seguinte, os monolitos foram secos em estufa a 200°C durante 60 min. Em etapa final, os monolitos foram pesados novamente para determinação da massa final. A aderência (%) foi calculada utilizando-se a Equação 29.

$$\text{Aderência (\%)} = \left(1 - \frac{m_i - m_f}{m_{cat}}\right) \cdot 100\% \quad (29)$$

Sendo, m_i (g) é a massa inicial do Monolito recoberto;

m_f (g) é a massa final do Monolito recoberto;

m_{cat} . (g) é a massa total de catalisador depositada sobre o Monolito.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores e os suportes foram inicialmente caracterizados pelas seguintes técnicas: Análise termogravimétrica (TGA); Difração de raios-X (DRX); Espectroscopia de absorção atômica; Adsorção-dessorção de N₂, Redução à temperatura programada de H₂ (RTP), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia RAMAN. Os resultados obtidos foram utilizados na comparação entre as propriedades dos catalisadores e auxiliaram na discussão dos resultados obtidos da aplicação dos catalisadores a reforma seca do CH₄.

3.3.1 Análise textural

A área superficial dos catalisadores, assim como o diâmetro médio e volume dos poros, foram obtidos por adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C, utilizando o equipamento *Quantachrome Autosorb-iQ Instruments*. Antes de cada análise, foi realizada a degaseificação da amostra durante 3 horas à temperatura de 180 °C. As propriedades foram obtidas através da técnica na faixa de pressão relativa (P/P₀) de 0,05 a 0,95. Além disso, também foram analisadas as áreas dos suportes utilizados na síntese dos catalisadores.

Posteriormente os dados foram tratados utilizando-se a equação padrão de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) para o cálculo da área superficial específica dos suportes e catalisadores, enquanto que para o cálculo diâmetro e volume de poros foi utilizado o modelo de *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH).

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

As estruturas cristalinas dos suportes e catalisadores foram determinadas pela técnica de DRX utilizando um difratômetro de raios-X BRUKER D2 *Phaser* com radiação Cu-K α , 30 kV e 10 mA. A análise foi realizada na faixa de 2θ de 5° a 90°, com passo de 0,05 e um intervalo de aquisição de 5 s. Para possibilitar a deconvolução do pico de maior intensidade do NiO, a análise foi repetida nos catalisadores na faixa 2θ de 40° a 50° graus com passo de 0,02° graus e intervalo de aquisição de 5 s.

O ensaio também foi aplicado para os catalisadores pós avaliação catalítica mantendo-se os mesmos parâmetros de ensaios ($2\theta = 5^\circ$ a 90° ; passo de 0,05°), porém, com uma taxa de aquisição de 1 s, por este motivo, repetiu-se os ensaios nos catalisadores frescos.

O tamanho médio dos cristais (D_m) (nm) do NiO nos catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al foi determinado pela equação de Scherrer (Equação 30).

$$D_m = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (30)$$

Sendo, K é a constante de Scherrer, λ (em Å) é o comprimento de onda da fonte de raios X (1,5406 Å), β (em radianos) é a largura à meia altura do pico de difração e θ (em °) é o ângulo de Bragg do pico de difração. A constante de Scherrer é dependente da geometria do cristal, sendo o valor de 0,9 (geometria esférica), uma boa aproximação a ser utilizada ao se utilizar a largura à meia altura (SCHMAL, 2011, METIN, ESEN, 2003, FOO *et al.* 2014).

3.3.3 Espectroscopia de absorção atômica

Neste trabalho, foi utilizada a Espectroscopia de Absorção Atômica, que se enquadra na categoria de métodos espectrometria atômica ótica, os quais são capazes de avaliar qualitativa e quantitativa de grande parte dos elementos químicos óptica (SKOOG *et al.*, 2009). Para a determinação do percentual de Ni nos catalisadores foi necessário realizar uma prévia digestão das amostras, com o objetivo de solubilizar todo o sistema. Pesou-se 50

mg, de cada catalisador em duplicata em béqueres de teflon de 50 mL. Em seguida foram adicionadas às amostras, 4 mL de água régia na seguinte proporção: 2/3 de HNO_3 (2,67 mL) e 1/3 de HCl (1,33 mL), por fim, foram adicionados 6 mL de HF . As soluções formadas foram tratadas termicamente em um banho ultrassônico (ELMASONIC EASY, ELMA) a 75 °C por 1,5 h. Terminadas essas etapas os volumes das soluções foram aferidos em balão volumétrico a 1000 mL atingindo-se a concentração teórica de 7,5 mg.L^{-1} para ambos os catalisadores.

Após essas etapas, seguiu-se para a análise das amostras em duplicata, onde as mesmas foram colocadas em porta amostra para o início das análises. As análises foram realizadas no equipamento *Shimadzu Atomic Absortion Spectrophotometer AA-6300*, utilizando a chama de ar sintético-Acetileno, localizado no Laboratório de Análise Minerais, Solos e Água (LAMSA), no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. A curva de calibração das análises, assim como os cálculos para determinar a concentração de Ni nos catalisadores estão apresentados no APÊNDICE B.

3.3.4 Análise termogravimétrica

A investigação da quantificação de carbono para cada composição de alimentação reacional foi realizada através da realização da análise Termogravimétrica (TGA). Desta forma, para cada amostra foram tomados, 15 mg de amostra que foram apropriadamente inseridos em porta amostra do equipamento *Netzschb - Leading Thermal Analysis STA 449F3*, onde as amostras foram submetidas a um fluxo de ar sintético de 50 mL.min^{-1} e expostas a uma faixa de temperatura que variou da temperatura ambiente (27°C) até 1000°C, com rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Desta forma, proporcionou-se a oxidação da matéria carbonácea presente nas amostras, o que possibilitou a quantificação da perda de massa gerada e consequentemente a massa de coque presente. Sendo esta análise realizada no LITPEG-UFPE.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Ainda anterior ao processo de regeneração, foi realizada a caracterização do coque formado, para se investigar a sua influência no processo regenerativo. Essa avaliação foi parcialmente feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura consiste da obtenção de imagens de alta resolução que possibilitam a investigação da estrutura morfológica do material. Em termo técnicos a técnica baseia-se na emissão de um feixe de elétrons que interagem com o material e geram diversos sinais que são coletados pelos detectores e geram as imagens de superfície do material.

Para a investigação dos catalisadores usados foi necessária a recoberta das partículas com fina camada de ouro, pois no caso de medidas de MEV para amostras não completamente metálicas, se faz necessário este pré-tratamento com ouro, para que os raios incidentes sobre o material pudessem ser refletidos. As análises foram realizadas no equipamento SEM TESCAN VEGA3 no LCM– UFRPE.

3.3.6 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN é uma técnica bastante eficiente na caracterização de diferentes estruturas dos materiais. O ensaio consiste em basicamente submeter a amostra a um laser, fonte de energia, que ao atingir o objeto essa energia é espalhada em diferentes direções com energia diferente daquele incidente. Esse espalhamento é justamente o efeito RAMAN. Essas diferenças de energia permitem investigar como os átomos estão ligados, ter e até identificar informação sobre a geometria molecular (RODRIGUES, GALZERANI, 2012).

Sendo assim, é por esse motivo que essa técnica pôde ser usada para a distinguir, neste trabalho, as diferentes formas de carbono presentes nos catalisadores gastos. E para isso foi utilizado um espectrômetro modelo *Horiba iHR320*, com laser de 671 nm, faixa de 100-4000 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos na região entre 1000 e 3500 cm^{-1} , a fim de se obter as intensidades das bandas D, G e 2D.

3.3.7 Redução à temperatura programada (RTP)

A técnica RTP consiste, basicamente, na reação de um óxido metálico com H_2 , sob fluxo contínuo, levando o metal presente no óxido ao seu estado padrão (SCHMAL, 2011, SILVA, RODRIGUES e NONO, 2008).

Essa técnica de caracterização possibilita a determinação da temperatura de redução das espécies reduzíveis que estejam presente na amostra, ou seja, investigar a temperatura de redução da fase ativa dos catalisadores. Além disso, a técnica ainda fornece informações sobre a interação metal-suporte dos catalisadores.

A metodologia utilizada para aplicação da técnica seguiu as seguintes etapas: Passagem de uma corrente de com fluxo de 20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, contendo a mistura 10% H_2/Ar , através de 20 mg de amostra dos catalisadores e suporte. Durante a passagem deste fluxo a amostra foi continuamente aquecida partindo-se da temperatura ambiente (27 °C) até 900°C, com rampa de aquecimento de 10°C. min^{-1} . A resposta foi continuamente acompanhada através da leitura do sinal obtido pelo detector de condutividade térmica (TCD).

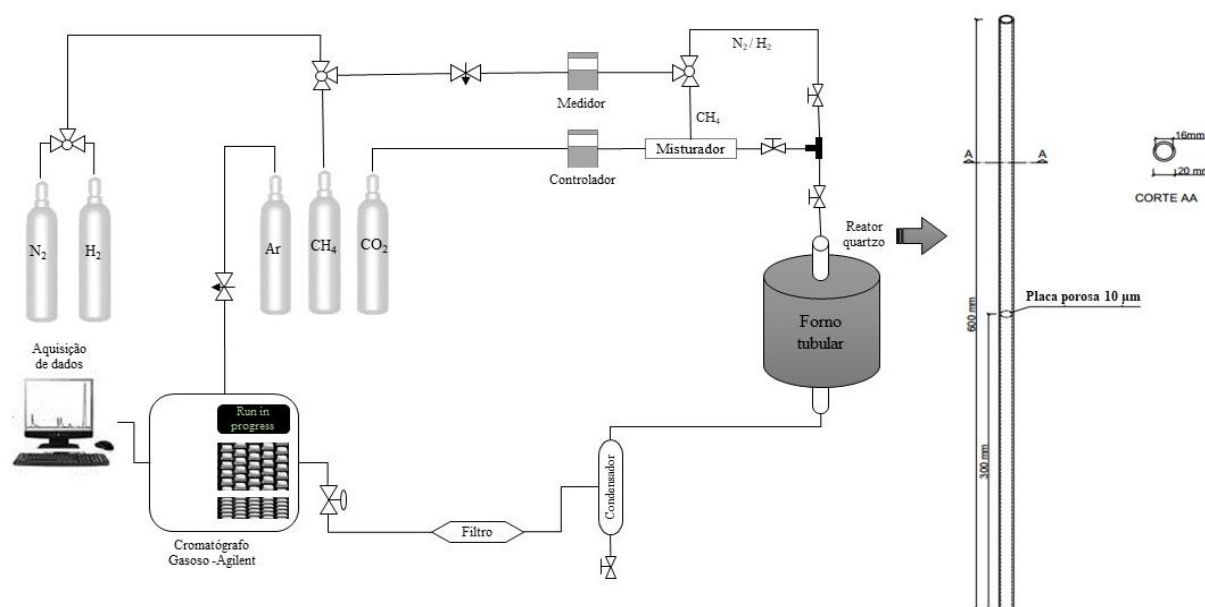
Para a realização desta análise foi utilizado o equipamento *ChemiSorb 2720-TPx System* da MICROMERITICS®, localizado no LITPEG-UFPE.

3.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES

A reação de reforma seca do metano foi realizada em um reator tubular de quartzo, de em escala laboratorial, cujas dimensões são: 600x16x20mm (comprimento x Diâmetro interno x Diâmetro externo). Além do reator, a unidade contém um forno tubular vertical (SANCHIS®, modelo 2585-tipo k) com controlador PID, medidor (Ω Omega® Engineering inc.) e controlador de vazão mássica (Ω Omega® Engineering inc.) e um cromatógrafo gasoso conectado para a análise *online* dos gases produzidos na reação. As operações reativas foram conduzidas em uma linha composta por cilindro para alimentação dos gases reacionais e inertes (Dióxido de carbono, Metano, Hidrogênio, Argônio, Nitrogênio). O fluxograma da unidade descrita é apresentado na Figura 12.

Após adição do catalisador no reator, foi realizada a redução *in situ* com corrente de H_2 puro à 1 bar, na temperatura de 700 °C por 2 h. As reações foram conduzidas na fase gasosa, a temperatura de 650 °C, à pressão atmosférica (1 bar) e com a variação das diferentes proporções CO_2/CH_4 . Todas as etapas reacionais foram acompanhadas por cromatografia gasosa através do cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 6890N Series*, modelo 7890B, colunas HP-Molesieve e HP-PLOT Q e gás de arraste o Argônio.

Figura 12 - Fluxograma da unidade de reforma seca do CH_4 .



Fonte: Autor (2022)

Os catalisadores em pó e estruturados foram empregados na reação de reforma seca do metano com objetivo de se identificar o catalisador com o melhor desempenho catalítico, em termos da mitigação dos efeitos de desativação e assim selecioná-lo para os estudos cinético de desativação e regeneração. Porém, para serem tiradas essas conclusões foi preciso realizar ensaios e avalia-los quantitativamente.

Por isso, com o objetivo de quantificar o desempenho catalítico foram determinadas grandezas a serem avaliadas, as quais encontram-se definidas na seção 3.4.1.

3.4.1 Descrição de grandezas utilizadas na quantificação do desempenho catalítico

I. Velocidade espacial - WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*)

A velocidade espacial horária mássica, para as operações, foi calculada através da Equação 31:

$$WHSV = \frac{Q_{total,gases}}{m_{cat}} \quad (31)$$

Sendo:

m_{cat} = Massa de catalisador [g]

$Q_{total,gases}$ = Fluxo volumétrico total dos gases na entrada do reator [L.h⁻¹]

II. Tempo espacial – τ

O tempo espacial de contato, para as operações, foi calculada através da Equação 32:

$$\tau = \frac{m_{cat}}{Q_{total,gases}} \quad (32)$$

Sendo:

m_{cat} = Massa de catalisador [g]

$Q_{total,gases}$ = Fluxo volumétrico total dos gases na entrada do reator [L.h⁻¹]

III. Atividade catalítica (%)

Foi calculada como sendo a razão da velocidade de consumo de dado reagente, em dado instante e a velocidade máxima de consumo do mesmo reagente (velocidade de consumo inicial), seguido a Equação 33.

$$a_i = \left[\frac{-r_{i,obs}}{-r_i^0} \right]_{p,T} \quad (33)$$

Sendo:

a_i = Atividade catalítica da espécie, reagente, i. [adimensional]

$-r_{i,obs}$ = Velocidade média de consumo da espécie, reagente, i, em um dado instante de tempo. [mol.g⁻¹_{cat}.min⁻¹]

$-r_i^0$ = Velocidade inicial de consumo da espécie, reagente, i. [mol.g⁻¹_{cat}.min⁻¹]

Para calcular a atividade as velocidades de consumo foram discriminadas segundo as equações 34 e 35.

$$-r_i^0 = \frac{C_{i0}.X_i^0}{m_{cat}.Q_{total,gases}} \quad (34)$$

$$-r_{i,obs} = \frac{C_{i0}.X_i^j}{m_{cat}.Q_{total,gases}} \quad (35)$$

Sendo,

C_{i0} = Concentração molar inicial da espécie, i. [mol. L⁻¹]

m_{cat} = Massa de catalisador. [g_{cat}]

X_i^0 = Conversão inicial do componente, i. [adimensional]

X_i^j = Conversão no instante de tempo j, do componente, i. [adimensional]

$Q_{total,gases}$ = Fluxo volumétrico total dos gases na entrada do reator [L.min⁻¹]

IV. Conversão

A conversão (X_i) foi calculada de acordo com a Equação 36.

$$X_i = \frac{C_i^{entrada} - C_i^{Saída}}{C_i^{entrada}} \cdot 100; \quad (36)$$

Sendo:

$C_i^{entrada}$ = Concentração molar inicial da espécie, reagente, i [mol.L⁻¹].

$C_i^{Saída}$ = Concentração molar final da espécie, reagente, i [mol.L⁻¹].

i = CO₂, CH₄

3.4.2 Avaliação da influência da composição dos gases reacionais

A avaliação da composição de gases reacionais teve como objetivo investigar a influência das diferentes proporções em dois sistemas reacionais: sistema pó e sistema estrutura. Onde, este último trata-se da impregnação do catalisador ao sistema monolítico metálico.

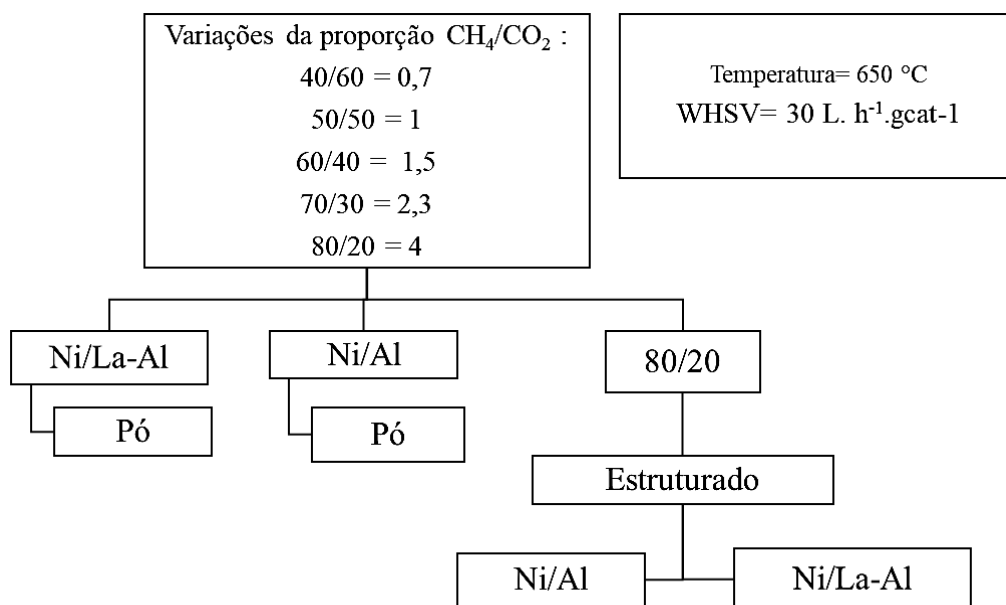
Foram utilizadas 5 (cinco) diferentes valores para a razão de CH₄/CO₂. As razões de CH₄/CO₂ variaram entre 0,7 e 4. O intuito da alta composição de CH₄ na mistura foi de avaliar

o seu excesso na tentativa de proporcionar maior produção de H_2 , sendo então o uso do La e do sistema estruturado justificados, pela busca da mitigação dos efeitos de desativação, já esperados para as razões de CH_4/CO_2 maiores que a unidade.

Os catalisadores Ni/La-Al e Ni/Al foram confrontados e a presença do promotor de La foi avaliada. O objetivo dessa série de reações foi avaliar a influência do La, como promotor do suporte, em termos de atividade catalítica. Sendo assim, as reações se processaram a um fluxo volumétrico total dos gases ($Q_{total,gases}$) ($mL \cdot min^{-1}$) de $50 mL \cdot min^{-1}$, mantida a mesma velocidade espacial (WHSV) em $30 L \cdot h^{-1} \cdot g_{cat}^{-1}$. O esquema como as composições investigadas encontra-se especificado na Figura 13.

Para a avaliação do sistema reacional aplicado, empregou-se os Monolitos recobertos com ambos os catalisadores, Ni/La-Al e Ni/Al, na proporção de menor atividade catalítica/maior desativação. Assim, com o objetivo de se investigar a influência apenas do sistema reacional as demais variáveis foram mantidas.

Figura 13 - Esquema das condições de operação para aquisição de dados reacionais em termos da composição reacional, sistema catalítico e catalisador empregado.



Fonte: Autor (2022)

O objetivo desta aquisição de dados foi avaliar a influência dos catalisadores, da proporção reacional e do sistema utilizado, na atividade catalítica. Esta avaliação foi feita em

termos de conversão, tipo e quantidade de coque, bem como da desativação provocada, sendo estas últimas determinadas através das caracterizações anteriormente descritas.

3.4.2.1 Procedimento experimental

As operações da unidade de bancada aplicada a reforma seca de CH_4 seguiram os seguintes procedimentos:

1. No centro do reator, uma fina camada de lã de quartzo era inserida na superfície da placa porosa, a fim de se evitar a sua obstrução;
2. O reator era preenchido com a quantidade de catalisador necessária para o estudo a ser desenvolvido (seja o pó previamente pesado ou Monolito recoberto);
3. Após montagem e acoplamento do sistema à unidade checava-se a cada nova reação a estanqueidade do sistema e, em seguida, programava-se o forno para aquecimento com rampa de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;
4. O forno era aquecido, até a temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo de $30\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 ;
5. Ao atingir os $700\text{ }^\circ\text{C}$, a alimentação de N_2 era trocada por H_2 puro a uma taxa de $200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Desta forma, era realizado o processo de redução *in situ*;
6. Em seguida, realizava-se a purga da linha de operação com N_2 , para eliminação de vestígios de H_2 e, concomitantemente, redução da temperatura do forno para 650°C ;
7. Neste intermédio de tempo eram realizados os moles iniciais da reação. No qual por *bypass*, a vazão fixa de alimentação estabelecida era medida no cromatógrafo gasoso para garantir um valor fixo e contínuo na alimentação da operação;
8. Em seguida, era realizada a alimentação dos componentes reativos (mistura CH_4 e CO_2) para o reator e realizada programação do cromatógrafo gasoso (GC) para a tomada de amostras automaticamente a cada 12 minutos;
9. O acompanhamento da reação foi realizado, em termos de concentração de produtos e reagentes, por período não inferior a 720 minutos de operação.

3.4.3 Estudo de desativação

Para obtenção dos dados cinéticos de desativação, foi utilizada a razão CH_4/CO_2 que apresentou a menor conversão em CH_4 . O intuito da utilização desta proporção foi realmente submeter o catalisador a condições adversas de reação em termos de composição de alimentação e temperatura, a qual foi mantida em 650°C . Por outro lado, o catalisador utilizado foi o Ni/La-Al e o sistema empregado foi o estruturado, sendo estas duas variáveis, modificação

do suporte catalítico e meio reacional, favoráveis para a atividade do catalisador, como apresentado na seção de resultados nos tópicos de avaliação catalítica itens 4.2 a 4.4.

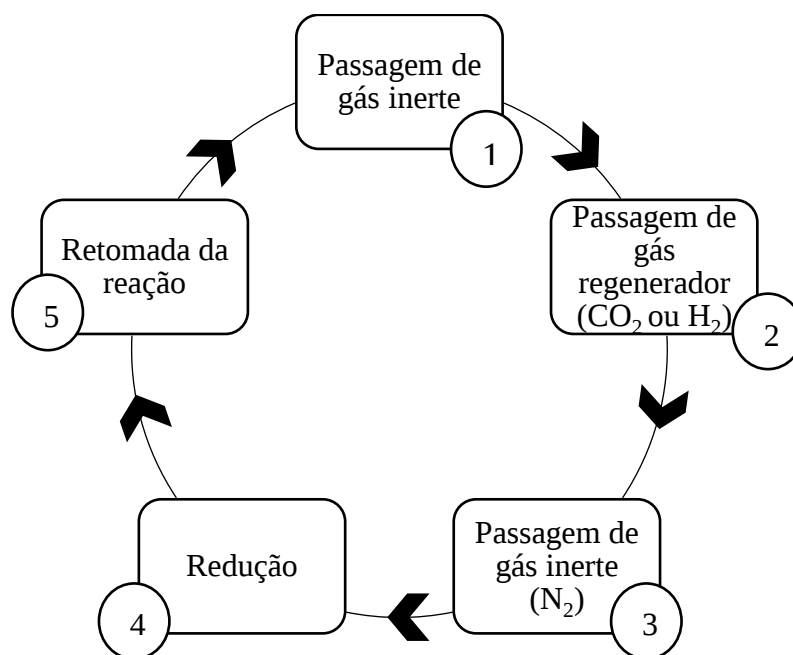
Sendo assim, foram utilizados: o sistema estruturado, o percentual de maior taxa de desativação em CH_4 . A condução desta etapa do estudo foi realizada com a fixação da massa de catalisador em 100 mg, na temperatura de 650 °C e variando-se a WHSV de 20, 30 e 40 $\text{L.gcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e, conseqüentemente, os tempos espaciais (τ) (gcat.h.L^{-1}) de 0,05, 0,03 e 0,025 gcat.h.L^{-1} .

3.4.4 Estudo de regeneração

Após a reação de desativação parcial do catalisador, os gases hidrogênio (H_2) e Dióxido de carbono (CO_2) foram utilizados como agentes oxidantes para regeneração *in situ*, que foi conduzido a temperatura de 700 °C. A temperatura de 700 °C foi empregada por ser relatada na literatura como aquela que se obtém o melhor desempenho na regeneração de catalisadores a base de Ni, utilizado na reforma seca do CH_4 em condições similares as empregadas no presente trabalho (VASCONCELOS *et al.*, 2018; MOURA-NICKEL *et al.*, 2020; XIE *et al.* 2018).

Nesta etapa, foi seguido o ciclo representado pela Figura 14, para processo de regeneração do catalisador.

Figura 14 - Esquema de metodologia de regeneração



Fonte: Autor (2022)

No item a seguir, 3.4.4.1, estão especificadas as etapas envolvidas na execução do procedimento de regeneração estudado no presente trabalho.

3.4.4.1 Procedimento experimental regeneração

A operação do processo de regeneração do catalisador seguiu os seguintes procedimentos:

1. Após iniciais 17 horas de reação (nomeadas de primeiro ciclo de utilização), a reação era interrompida com o fechamento dos gases reacionais e com acionamento de um fluxo de gás inerte, N_2 com fluxo de $30\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ durante tempo suficiente para que não se observasse a presença de produtos e reagentes na análise cromatográfica (GC);
2. Com a passagem do gás inerte realizava-se a elevação da temperatura para 700°C (antes fixada em 650°C), definida como a temperatura de regeneração;
3. Em seguida foram determinados os moles iniciais para o gás regenerador (H_2 ou CO_2), através de sua passagem por um *bypass* presente no sistema experimental. E com a finalidade de acompanhar o consumo da atmosfera oxidante na remoção do coque a partir da relação entre os valores da saída e da entrada (moles iniciais);
4. Na sequência, foi realizada a injeção no sistema reacional, previamente purgado com N_2 , do gás regenerador durante 2 h, e sob o acompanhamento da composição por cromatografia gasosa, para determinação do consumo do gás durante oxidação do coque;
5. Após as 2h de regeneração, foi realizada uma nova purga com fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 ;
6. Ainda na temperatura de 700°C , o fluxo de N_2 era substituído por H_2 a uma taxa de $200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Desta forma, realizando o processo de redução *in situ* (etapa de reativação do catalisador);
7. Após a etapa de reativação retomava-se a reação seguindo os demais passos já descritos na seção 3.4.2.1 e repetindo-se o processo até atingir-se 3 (três) ciclos de utilização do catalisador.

3.4.4.2 Obtenção de dados de regeneração

Nesta etapa também foram utilizados o catalisador Ni/La-Al, o sistema estruturado e a razão $CH_4/CO_2 = 4$. Para obtenção dos dados experimentais as reações foram conduzidas em

diferentes vazões do gás regenerador, e consequentemente diferentes velocidades espaciais, mantendo-se a mesma massa de catalisador recoberta sobre os Monolitos, que foi de 100mg.

Para o estudo da regeneração um confronto inicial foi feito para determinar qual o melhor gás regenerador associado ao processo de regeneração da reação de reforma seca. Esse confronto foi feito a partir da realização dos seguintes ensaios:

Ensaio 1: sistema estruturado Ni/La-Al, razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 4$ e $\text{WHSV} = 20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ com 3 (três) ciclos de utilização, regeneração a cada 17 h de reação com CO_2 , sendo a velocidade espacial do gás regenerador (WHSV_{reg}) ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) de $20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

Ensaio 2: sistema estruturado Ni/La-Al, razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 4$, $\text{WHSV} = 20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 3 (três) ciclos de utilização, regeneração a cada 17 h de reação com H_2 e $\text{WHSV}_{\text{reg}} = 20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Assim, definido o melhor gás regenerador, em termos de recuperação de atividade catalítica, foi realizada a obtenção dos demais pontos de regeneração com a variação da velocidade espacial, repetindo as regenerações para $\text{WHSV}_{\text{reg}} = 30$ e $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

3.5 MODELAGEM CINÉTICA

3.5.1 Modelagem para a etapa de desativação

A partir dos dados obtidos na variação da velocidade espacial e do estudo de desativação nos catalisadores Ni/Al(15%Ni/ γ - Al_2O_3) e Ni/La-Al(15%Ni/ γ - Al_2O_3), foi possível utilizar a modelagem de atividade residual já proposta, para a desativação, por De la Cruz, Martinez e Gracia (2020) e Zambrano et al. (2019). Os autores investigaram sistemas aplicados a reforma seca de metano, e catalisadores similares aos aplicados nesse trabalho. Na aplicação dos modelos, obtiveram bons ajustes com o modelo MDRA, nesta pesquisa nomeado como MDAR 1 (Modelo de Desativação com Atividade Residual 1).

A escolha e uso dos modelos no presente trabalho, pode ser justificada pela confirmação das seguintes premissas citadas anteriormente.

- I. Os efeitos de sinterização no interior do poro foram mitigados devido a temperatura de operação da reação 650°C . Segundo Guisnet *et al.* (2008) Os efeitos de sinterização no interior do poro somente são apreciáveis em $T > T_T$ (Temperatura de Tammann). Sendo $T_T = 0,5 \cdot T_f$ (Temperatura de fusão do material). sendo T_f aproximadamente 1455°C para o

Níquel. $T_T = 727^\circ\text{C}$. Logo, a sinterização no interior do poro está sendo evitada na temperatura de operação.

- II. Com os efeitos de sinterização no interior do poro evitados, é possível atribuir a desativação majoritariamente a deposição de coque, apesar de efeitos de sinterização na superfície ainda existirem, pois são vistos em temperaturas mais brandas.
- III. Estima-se pelas caracterizações realizadas uma superfície homogênea para os catalisadores.
- IV. A modelagem de atividade residual tem uma melhor abordagem aos fenômenos que realmente ocorrem com o catalisador no processo de desativação.

A Equação 37 foi utilizada para a modelagem da desativação do catalisador.

$$\frac{-da}{dt} = \varphi_d \cdot (a - a_s)^d \quad (37)$$

A modelagem assumiu a consideração de que $\varphi_d(\text{min}^{-1})$ e $a_s(\text{adimensional})$ são constantes pois a quantidade de catalisador, a temperatura de reação e o fluxo de gases reacionais foram mantidos constantes.

Ainda, um outro modelo foi utilizado com o objetivo de se confrontar o melhor ajuste dos dados experimentais. Além disso, a introdução deste modelo ocorreu pela sua maior complexidade e a introdução de novas variáveis que poderiam possibilitar o melhor ajuste citado. Neste sentido, utilizou-se o seguinte modelo, explicitado por Monzón, Romeo e Borgna (2003):

$$\frac{-da}{dt} = \varphi_d \cdot a^d - \varphi_s \cdot a^{d_s} \quad (38)$$

Em que, $\varphi_d(\text{min}^{-1})$ e $\varphi_s(\text{min}^{-1})$, representam a constante de desativação e a constante de recuperação do reagente, respectivamente. Assim como, d e d_s representam as ordens de desativação e recuperação, respectivamente. Para distinguir os modelos aplicados, este modelo foi intitulado MDAR 2 (Modelo de Desativação com Atividade Residual 2).

A Tabela 3, traz a comparação entres os modelos utilizados na modelagem de desativação.

Tabela 3 - Modelos de atividade utilizados na desativação.

Nomenclatura	Modelo	Características
MDAR 1	$\frac{-da}{dt} = \varphi_d(p_i, T) \cdot (a - a_s(p_i, T))^d$	Única ordem de desativação; Consideração de atividade residual; 3 parâmetros a serem determinados.
MDAR 2	$\frac{-da}{dt} = \varphi_d(p_i, T) \cdot a^d - \varphi_s(p_i, T) \cdot a^{ds}$	Duas ordens a serem determinadas; Consideração da recuperação do reagente ao longo da reação; 4 parâmetros a serem determinados

Fonte: Adaptado de De La Cruz, Martinez e Gracia (2020)

Para uso em ambos os modelos: a atividade foi determinada ao longo do tempo, seguindo a Equação 39 e com isso foi possível realizar uma otimização dos dados que melhor se ajustem a equação proposta.

$$a_i = \left[\frac{-r_{i,obs}}{-r_i^0} \right]_{p,T} \quad (39)$$

Sendo,

a_i = Atividade catalítica da espécie, reagente, i. [adimensional]

$-r_{i,obs}$ = Velocidade média de consumo da espécie, reagente, i, em um dado instante de tempo. [mol.g⁻¹_{cat}.min⁻¹];

$-r_i^0$ = Velocidade inicial de consumo da espécie, reagente, i. [mol.g⁻¹_{cat}.min⁻¹]

Para calcular a atividade as velocidades de consumo foram discriminadas segundo as Equações 34 e 35.

3.5.2 Modelagem para a etapa de regeneração

Após a realização dos diferentes ensaios em termos da velocidade espacial do gás regenerador, foi possível realizar a modelagem da etapa de regeneração do catalisador.

Primeiramente é essencial evidenciar que, devido a passagem de gases inertes entre as etapas de regeneração, foi assumido que ocorrerá apenas duas reações, a depender do gás utilizado na operação. Para o CO₂, a reação seguiria o mecanismo apresentado na Equação 40. Já Para o H₂, o mecanismo seguido é aquele da Equação 41:



A etapa de obtenção dos dados necessários foi desenvolvida com o gás regenerador de melhor desempenho na regeneração da atividade catalítica. Desta forma, sendo este gás o CO_2 , o mecanismo apresentado na Equação 40 foi seguido para os estudos nesta etapa do trabalho. Esta afirmação se faz necessária para justificar a proposta de modelo de regeneração aplicada a este trabalho.

Nesta etapa de modelagem da regeneração foram consideradas as seguintes premissas: O CO_2 se comporta como o CH_4 , em relação a condição de uma atividade residual, que está ligada ao fato dele não regenerar efetivamente toda fase ativa presente no catalisador. O segundo fato é em termos da superfície a ser regenerada. Para a correta aplicação dos modelos de desativação se requer a superfície da fase ativa uniforme, o que acontece analogamente ao coque que recobre superfície catalítica, onde este apresentou-se, a partir das caracterizações de MEV, uniformemente distribuído. Por fim, o fato da simplicidade da reação também auxilia que a propositura de modelos que atribuem formato de potência a atividade do CO_2 , possam ser empregados.

Desta forma, levando-se em consideração as similaridades nas premissas supracitadas, um modelo similar foi proposto, nomeado como de Modelo de Regeneração Adaptado (MRA).

Assim, de acordo com os resultados observados para a modelagem de desativação e tendo como base os fenômenos físicos ocorridos na regeneração, bem como as premissas descritas, a atividade segue o modelo proposto na Equação 42.

$$\frac{-da_{\text{CO}_2}}{dt} = \kappa_r(p_i, T) \cdot (a_{\text{CO}_2} - a_s(p_i, T))^d \quad (42)$$

Devido as similaridades dos modelos, é possível atribuir as seguintes nomenclaturas para os parâmetros:

$\kappa_r(p_i, T)$ = constante de reativação do material;

$a_s(p_i, T)$ = atividade residual do CO_2 ;

$a_{\text{CO}_2}(p_i, T)$ = atividade do CO_2 ;

d = ordem da reativação .

Válido ainda ressaltar que as $\kappa_r(p_i, T)$ e $a_s(p_i, T)$ podem novamente serem consideradas constantes, tendo em vista a fixação das condições operacionais e a manutenção do fluxo constante de CO₂, similarmente as adaptações da desativação.

3.5.3 Modelagem matemática

A modelagem matemática consiste em verificar o ajuste dos dados experimentais a modelos propostos na literatura, ou a propositura de novos modelos. Deste modo, a partir de um sistema de equações é possível resolver as equações diferenciais por diferentes métodos matemáticos, os quais podem ser utilizados a partir de sub-rotinas presente no software *Spyder* (*Python*), presente no pacote de softwares anaconda 3.

Na modelagem matemática são necessários os usos de diferentes pacotes de funções já presentes no software e para o presente trabalho as seguintes rotinas foram utilizadas: ***matplotlib.pyplot***: rotina destinada geração e plotagem de gráficos;

Para verificar os ajustes se faz necessário o procedimento de otimização dos parâmetros presentes no modelo e para tal utiliza-se à minimização entre os resultados experimentais e teóricos, técnica dos mínimos quadrados descritos na Equação 28, denominada função objetivo.

$$F_{ob} = \sum (C_{calc} - C_{exp})^2 \quad (28)$$

Para a otimização/minimização dos parâmetros foi utilizada a sub-rotina ***scipy.optimize***. Ela fornece funções para minimizar (ou maximizar) funções objetivo, possivelmente sujeitas a restrições.

Ainda foram utilizados, com o objetivo de se obter solução para os modelos utilizados, as seguintes rotinas, com suas respectivas funções: ***scipy.integrate***: Utilizada para solucionar as funções diferenciais; ***scipy.stats***: Pacote estatísticos para avaliação dos valores obtidos.

Nesse contexto, é interessante ainda destacar o uso de parâmetros estatísticos para a avaliação dos modelos. Para uma interpretação coesa dos ajustes é preciso a utilização de um conjunto de parâmetros estatísticos, pois a sua interpretação individual não permite uma conclusão assertiva. Logo, os seguintes parâmetros estatísticos foram utilizados:

- a) Valor-p: Utilizado para medir a significância, dos valores obtidos, ou seja, a confiança no resultado.
- b) F_{estat} : Utilizado para medir o grau de variância entre os dados;

- c) R^2 = O coeficiente de determinação fornece o quão próximo os dados estão de se ajustarem ao modelo proposto;
- d) RMSE= O erro médio quadrático dos resíduos (do inglês *Root Mean Square Error*) fornece uma medida do desvio médio entre observado e predito.

Dessa forma, de posse destes valores torna-se possível uma avaliação estatística da modelagem realizada e consequente conclusões assertivas a respeito da modelagem.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

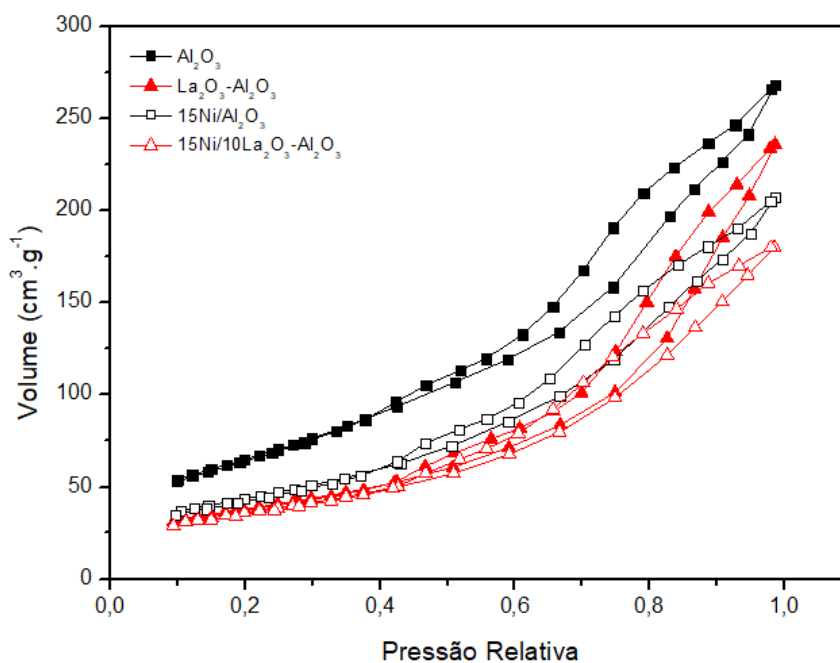
Neste capítulo encontram-se apresentados os resultados referentes as caracterizações realizadas nos suportes e catalisadores frescos e usados. Além disso, são apresentados os resultados referentes a avaliação catalítica do catalisador em pó, onde são abordados os efeitos da inserção La e da composição da mistura reacional. Outrossim, são discutidos os resultados atrelados ao uso do sistema estruturado na reação. Por fim, são analisados os resultados associados aos estudos e modelagens de desativação e regeneração.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

4.1.1 Adsorção-dessorção de N₂

Neste tópico encontram-se apresentadas e discutidas as informações referentes propriedades texturais do suporte e dos catalisadores após a calcinação. Foram investigadas as seguintes propriedades texturais: diâmetro de poro, volume de poro e área superficial. Na Figura 15 se encontram as isotermas obtidas para os suportes e catalisadores.

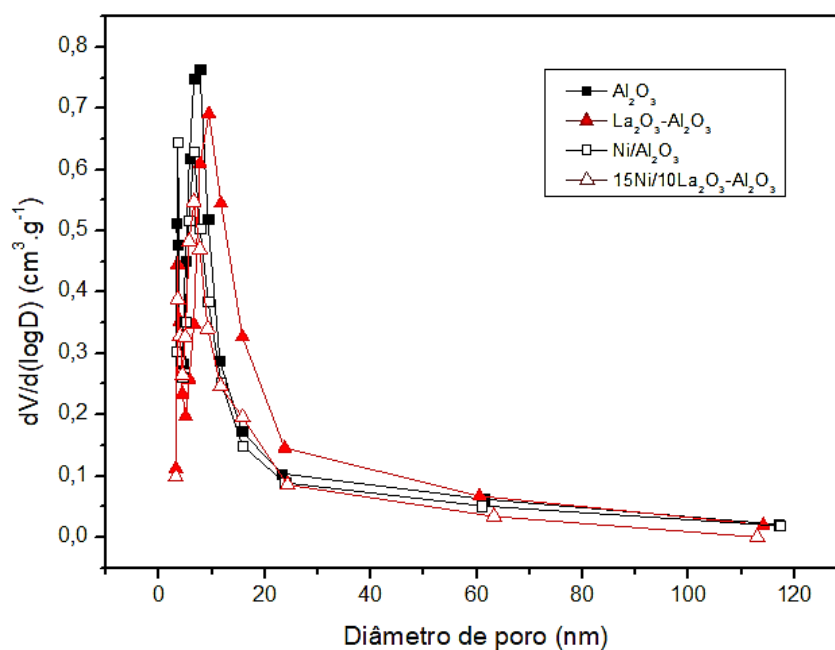
Figura 15 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ dos suportes e catalisadores.



Foi possível observar que as isotermas da Figura 15 apresentam comportamento semelhante para os suportes e catalisadores. Além disso, é possível classificá-las segundo a

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), como sendo isotermas do tipo IV, as quais são características de materiais mesoporosos (AL-FATESH, 2014). Os tipos de isotermas podem ser observados no ANEXO A. Outrossim, foi possível identificar o fenômeno de histerese provocado por condensação capilar e caracterizado pelo desvio nas curvas de adsorção e dessorção. O fenômeno ocorre a partir da mudança de estado da fase gasosa para a fase líquida no interior do poro, por encontrar nesta região uma pressão menor que sua pressão de saturação, cujo fato depende do formato e do tamanho dos poros (SCHMAL, 2011; THOMMES, CYCHOSZ, 2014). Ainda de acordo com a IUPAC é possível classificar a isoterma quanto ao tipo de histerese, sendo as curvas apresentadas na Figura 15 classificadas como histereses do tipo H1. Os tipos de Histerese podem ser observados no ANEXO B. Outras informações puderam ser extraídas a respeito do diâmetro de poros das amostras. Essa informação encontra-se na Figura 16.

Figura 16 - Perfil de distribuição diâmetro de poro.



Fonte: Autor (2022)

A histerese do Tipo H1 é, segundo Thommes e Cychosz, (2014), características de materiais que apresentam distribuição de poros estreitas, a exemplo de formas cilíndricas. É possível confirmar esta afirmação a partir da Figura 16, que apresenta a distribuição de poros para os suportes e catalisadores. Observando-a, é correto concluir que a distribuição das amostras é análoga e apresenta um perfil estreito característico do tipo de histerese classificada.

A partir dos dados e isotermas obtidos foi possível a determinação das áreas superficiais (S_{BET}) ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), pelo método de BET, bem como a determinação do volume médio dos poros (V_p) ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e diâmetro médio (d_p) (nm) dos poros a partir do método de BJH. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades texturais dos suportes e catalisadores em pó.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
Al_2O_3 (Al)	242	0,391	3,2
10% La_2O_3 - Al_2O_3 (La-Al)	137	0,379	3,6
Ni/Al	160	0,328	3,6
Ni/La-Al	130	0,288	3,6

Fonte: Autor (2022)

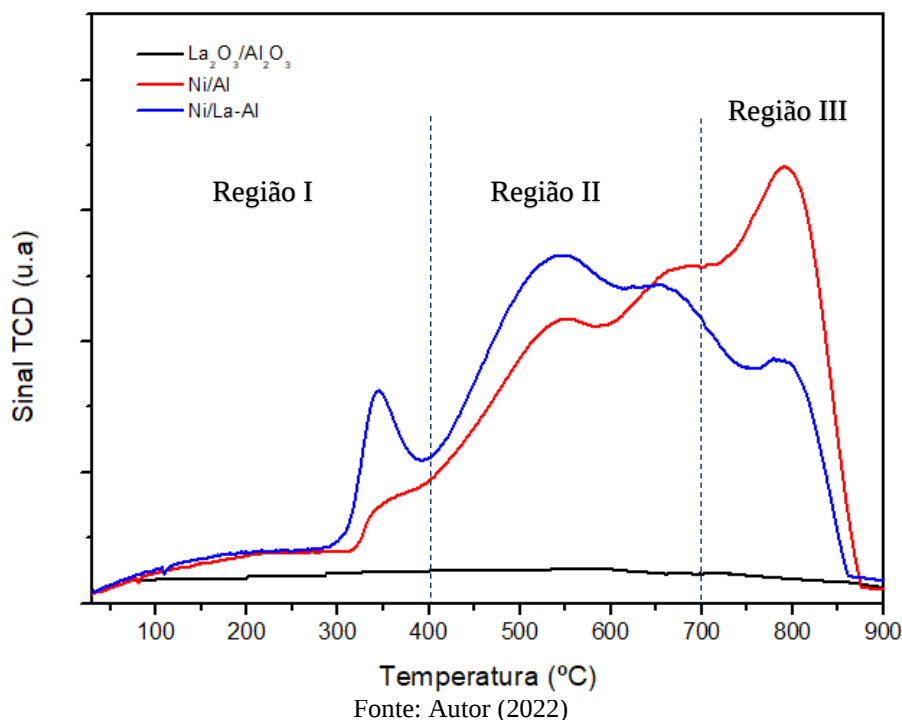
A partir dos dados da Tabela 4 foi possível observar que a adição do La_2O_3 ao suporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ causou uma redução na área de 43%. O mesmo ocorreu com a adição da fase ativa (NiO) neste suporte onde houve uma redução menor da área, 34%. Estas reduções podem ser atribuídas a presença desses componentes (NiO e La_2O_3) nos mesoporos da alumina, que podem limitar o acesso das moléculas de N_2 durante a obtenção das isotermas de adsorção-dessorção (WENLONG *et al.*, 2019). Ainda foi possível observar que a adição de Ni ao suporte misto (La_2O_3 - Al_2O_3) causou uma redução de 5% da área do catalisador, este fato pode ter ocorrido pelo anterior preenchimento de grande parte dos mesoporos pelo La_2O_3 , impedindo o acesso posterior por parte do NiO. Ainda foi possível observar que a adição de La e Ni a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ proporcionou um aumento no diâmetro médio de poros, entretanto, diferenças significativas não foram observadas entre os catalisadores.

4.1.2 Redução à temperatura programada (RTP)

A técnica de RTP foi utilizada com o intuito de se determinar a temperatura em que os óxidos presentes na amostra são reduzidos. Além disso, esta análise pode fornecer informações sobre a interação entre a fase ativa (metal) e o suporte dos catalisadores. Assim, encontram-se, na Figura 17, as curvas obtidas para os catalisadores e suporte estudados neste trabalho.

Figura 17 - Curvas de RTP para o suporte $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ e os catalisadores:

Ni/Al e Ni/La-Al.



Foi possível observar, de acordo com a Figura 17, que os catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al, apresentam perfis semelhantes no espectro de redução, tendo em vista a existência de 4 eventos em ambos os espectros. Na região I, indicada na Figura 17, foi possível observar um pico definido para o catalisador Ni/La-Al, na temperatura de 350 °C, assim como um pico mais espaçado, de menor intensidade, para o catalisador Ni/Al. Estas reduções podem ser atribuídas a redução do óxido de níquel que estão mais disponíveis, e consequentemente tem uma fraca interação com o suporte catalítico. Na região II, os picos presentes entre 450 e 700°C podem ser atribuídos a espécies de NiO que possuem interação moderada com o suporte (DAMYANOVA *et al.*, 2017; SELVARAJAH *et al.*, 2016).

Outrossim, ainda foi possível identificar na região III a presença de um pico nas curvas de cada catalisador, sendo o pico acima de 800°C representativo da redução de espécies de aluminato de níquel (NiAl_2O_4), relacionado a forte interação metal-suporte (SELVARAJAH *et al.*, 2016; SANTAMARIA *et al.*, 2019; POMPEO, GAZZOLI e NICHIO 2009). Ainda, é possível notar que as áreas dos picos na região III, são distintas para os catalisadores, indicando que para o catalisador Ni/La-Al (menor área), há um menor consumo de H_2 , o que pode indicar uma menor quantidade de NiAl_2O_4 . Esse fato evidenciaria os efeitos benéficos do La, quanto a estabilização do catalisador.

É importante destacar que a maior parte do NiO presente foi reduzido na região II, indicada na Figura 17, o que justifica a escolha de se utilizar a redução *in situ* a 700 °C.

Por fim, foi possível observar que para o suporte La₂O₃/Al₂O₃ não houve picos que indicassem redução das espécies presente. Assim, a não redução do óxido de lantânio a temperaturas abaixo de 900°C, pode ser justificada pelas fortes ligações estabelecidas entre o lantânio e oxigênio (XU *et al.*, 2019). Desta forma, justificando o uso do La₂O₃ como agente fornecedor de oxigênio, na mitigação do coque, uma vez que a temperatura operacional utilizada na redução *in situ* garante o composto em sua forma de óxido.

Com o objetivo de quantificar a o H₂ consumido por cada catalisador, foi realizada uma deconvolução para ajuste e cálculo das áreas dos picos presentes nas curvas (APÊNDICE C) e a partir da curva de calibração do equipamento (APÊNDICE D) foi possível calcular o consumo experimental de H₂. Desta forma, de posse do valor teórico para o catalisador empregado (APÊNDICE E), foi possível calcular a redutibilidade do catalisador, a partir da Equação 43.

$$Redutibilidade = \left(\frac{V_{H_2}^{Exp}}{V_{H_2}^{Teórico}} \right) \cdot 100\% \quad (43)$$

Sendo,

$V_{H_2}^{Exp}$ = Volume de H₂ consumido experimentalmente

$V_{H_2}^{Teórico}$ = Volume de H₂ teórico a ser consumido

Assim, Na Tabela 5, estão apresentados o consumo de H₂ para cada catalisador, bem como o valor teórico calculado e os valores de redutibilidade os catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al.

Tabela 5 - Redutibilidade Catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al.

Catalisador	Consumo de H ₂ (mL.g ⁻¹)	Consumo teórico (mL.g ⁻¹)	Redutibilidade (%)
Ni/Al	52,45	57,25	91,6
Ni/La-Al	54,55		95,3

Fonte: Autor (2022)

A partir dos valores de redutibilidade foi possível verificar, a partir da Tabela 5, que o catalisador Ni/La-Al possui maior redutibilidade que o catalisador Ni/Al. Este comportamento

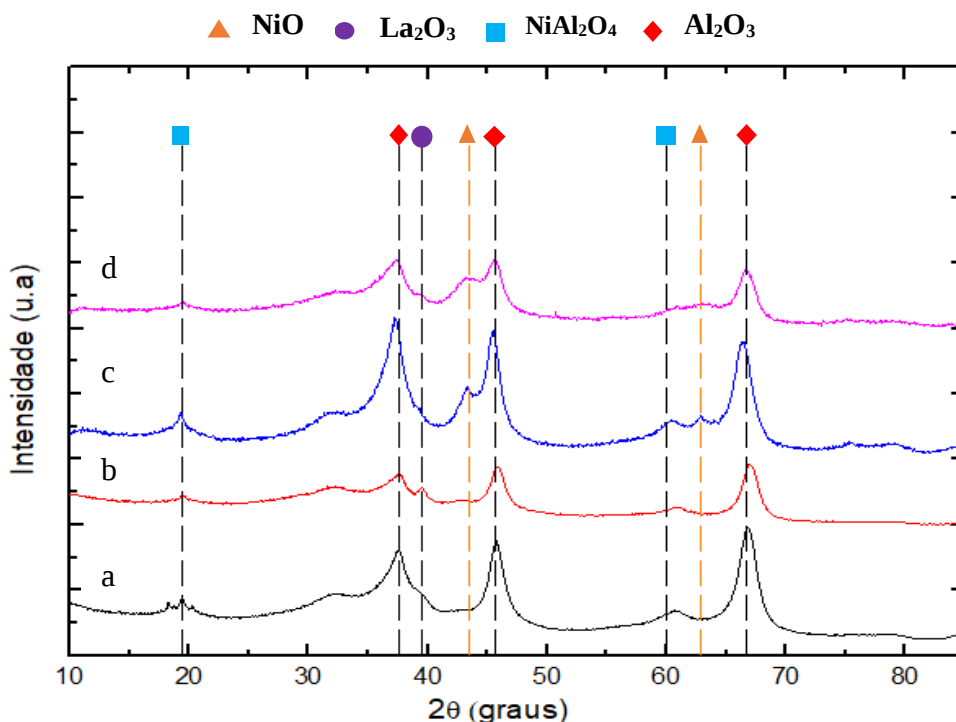
está de acordo com os picos apresentados na Figura 17, que demonstram, na região I, espécies de Ni mais suscetíveis a redução, fato mais evidenciado para o catalisador Ni/La-Al. Estes resultados são similares aos obtidos por Xu et al. (2019). Além disso, este fato corrobora com os resultados obtidos por DRX para este catalisador que indicam um menor diâmetro de cristal, que pode ser associado a uma maior dispersão metálica do catalisador.

Além disso, é interessante destacar que o método utilizado para síntese dos catalisadores (*all in one*), pode estar associado aos valores de redutibilidade obtidos, tendo em vista que um de seus objetivos é, justamente, mitigar efeitos de múltiplas calcinações que tendem a formar espécies indesejadas, reduzindo assim o grau de redutibilidade do catalisador.

4.1.3 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 18 encontram-se apresentados os espectros de DRX dos suportes e dos catalisadores utilizados nesta pesquisa.

Figura 18 - Espectros de DRX das amostras: a) Al_2O_3 , b) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) Ni/Al e d) Ni/La-Al.

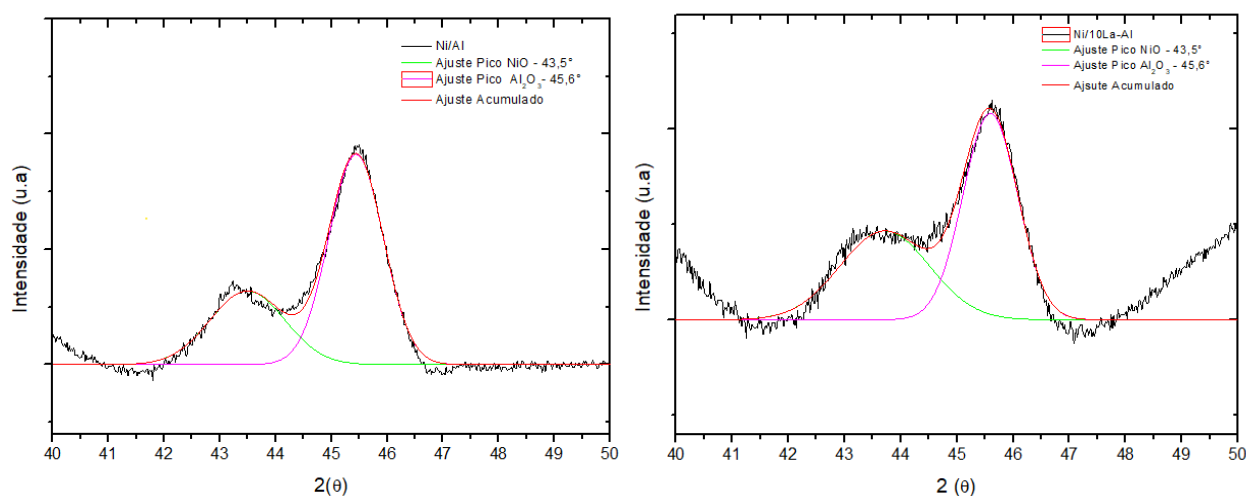


A partir do uso da base de dados cristalográficos *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), foi possível realizar uma interpretação qualitativa dos compostos presentes nas amostras. As cartas cristalográficas utilizadas para essa interpretação têm os seguintes códigos ICSD: Al_2O_3 : 30025; NiAl_2O_4 : 11262; La_2O_3 : 24693; NiO : 9866.

Com base na Figura 18 foi possível observar a presença dos picos característicos do composto Al_2O_3 nos ângulos $37,5^\circ$, $45,6^\circ$ e $66,7^\circ$, presentes em todas as amostras, e que estão associados aos planos cristalinos (1,1,0), (1,-3,4) e (1,1,3), respectivamente. Ainda na Figura 18c foi possível verificar picos de aluminato de níquel (NiAl_2O_4) em $19,4^\circ$ (1,0,1) e 60° (2,3,1). Este composto é oriundo da forte interação do metal com o suporte e favorecido pela temperatura de calcinação dos catalisadores. Entretanto, observa-se pela Figura 18d que houve significativa redução da intensidade desses picos com a inserção do La_2O_3 , evidenciando assim que sua inserção atua de maneira a mitigar a redução da fase ativa do catalisador. Na Figura 18b e 18d também é possível evidenciar um pico característico do La_2O_3 em $39,5^\circ$ (1,0,-2), entretanto, os demais picos característicos não são identificáveis devido a sobreposição com os picos de Al_2O_3 (SANTAMARIA *et al.*, 2020). Além disso, observou-se a presença de dois picos referentes ao NiO , em $43,5^\circ$ e $62,9^\circ$ associados aos planos (0,0,2) e (0,2,2), respectivamente, e presentes nos catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al, Figura 18c e 18d, respectivamente (SANTAMARIA *et al.*, 2020; WENLONG *et al.*, 2019; DAN *et al.*, 2011).

Para o cálculo do tamanho médio dos cristais de NiO , para os catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al, foram utilizados como referências os picos com reflexões de Bragg em $2\theta = 43,5^\circ$ por se tratar do pico característico de maior intensidade deste composto (DAMASKINOS *et al.*, 2021). O ajuste de curvas para obtenção da largura a meia altura do pico (β) (radianos) foi realizado pelo *software* Origin[®] 8.0 (OriginLab Inc., Northampton, MA, USA), como pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 - Ajustes de curvas dos Difratomogramas de raios-X dos catalisadores a) Ni/Al, b) Ni/La-Al.



Fonte: Autor (2022)

Os valores obtidos de β foram $1,5814^\circ$ e $1,8754^\circ$ para os catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al, respectivamente. Aplicando-se os valores obtidos na equação de Scherrer (Equação 30), foi possível encontrar o tamanho médio dos cristais (D_m). Os valores encontram-se explicitados na Tabela 6.

Tabela 6 - Tamanho médio dos cristais de NiO dos catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al.

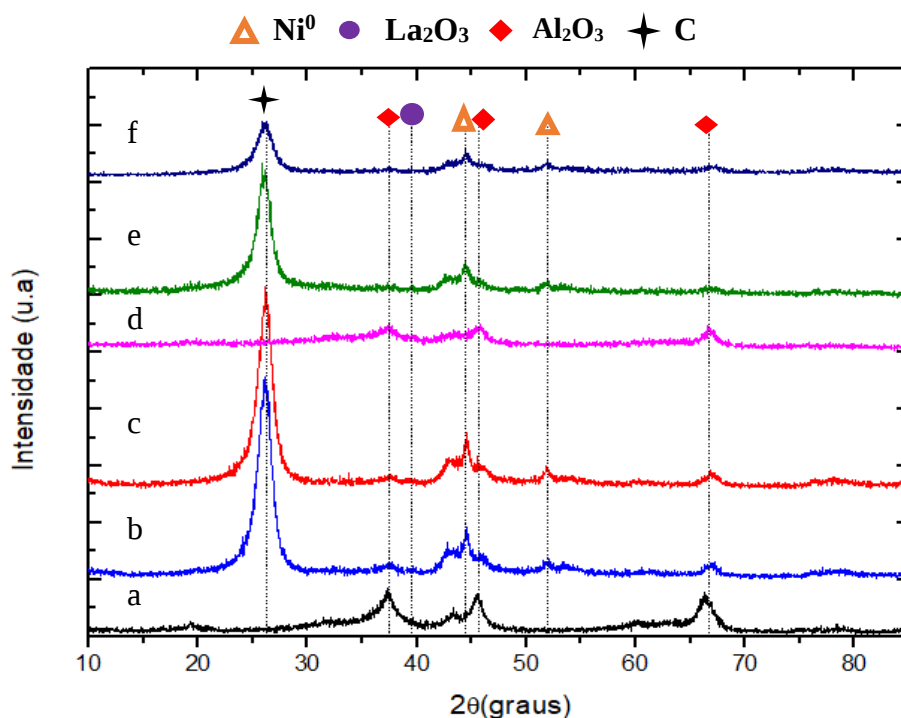
Catalisador	Óxido	Ângulo θ ($^\circ$)	Ângulo θ (rad)	β (rad)	D_m (nm)
Ni/Al	NiO	24,75	0,432	0,0276	5,5
Ni/La-Al				0,0327	4,7

Fonte: Autor (2022)

Segundo Schmal (2011), o tamanho médio do cristalito tem forte relação com a sua dispersão. Relacionando-se da seguinte maneira, quanto menor o tamanho médio dos cristalitos maior é dispersão do componente. Desta forma, é possível observar um efeito benéfico da inserção do La ao suporte catalítico, tendo em vista que um menor D_m indica uma maior dispersão da fase ativa do catalisador.

A técnica de difração de Raios-X também foi utilizada para a caracterização dos catalisadores pós reação, em duas diferentes composições de alimentação: razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 40/60$ e $80/20$. Os difratogramas obtidos encontram-se apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Espectros de DRX das amostras: a) Ni/Al_fresco; b) Ni/Al_40/60; c) Ni/Al_80/20; d) Ni/La-Al_fresco; e) Ni/La-Al_40/60 e f) Ni/La-Al_80/20.



Fonte: Autor (2022)

Informações relevantes podem ser extraídas a partir da Figura 20, comparando os difratogramas do catalisador fresco e gasto. A partir do uso da base de dados cristalográficos ICSD, foi possível realizar uma interpretação qualitativa dos compostos presentes nas amostras. As cartas cristalográficas utilizadas para essa interpretação têm os seguintes códigos ICSD: Al_2O_3 : 30025; Ni^0 : 646085; La_2O_3 : 24693; carbono (C): 230104.

Foi possível observar, na Figura 20, a presença de um pico característico de carbono (C) no ângulo de $26,2^\circ$ correspondente ao plano (0,0,2), o qual é aparente em todos os difratogramas dos catalisadores. Segundo Stroud et al. (2018) este pico é típico de espécies carbonáceas com um certo grau de cristalinidade. Neste mesmo viés, Usman, Daud e Abbas (2015) também associam este pico característicos a um carbono com cristalinidade elevada.

Ainda avaliando-se a Figura 20 é possível verificar picos característicos no Ni^0 (níquel metálico) nos ângulos de $44,5^\circ$ (1,1,1) e 52° (0,2,0), o que demonstra uma eficiente redução *in situ* realizada a 700°C , o que corrobora com os resultados do RTP, Figura 17, que mostra a maior parte do NiO sendo reduzido na região II ($400\text{-}700^\circ\text{C}$) (SANTAMARIA, 2020; DAN *et al*, 2011). Por fim, também foi observado um pico típico de La_2O_3 em $39,5^\circ$, nas amostras que o contém. Como dito anteriormente alguns picos deste óxido se sobrepõem aos picos identificados como sendo da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SANTAMARIA, 2020).

4.1.4 Espectroscopia de absorção atômica

A espectroscopia de absorção atômica foi utilizada como um método de caracterização elementar que permitiu a investigação da quantificação do Ni nas amostras dos catalisadores. O objetivo desta análise foi comprovar o teor de Ni presente, a fim de confirmar o valor teórico pretendido. Os resultados da análise de espectroscopia de adsorção atômicas para os catalisadores preparados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 -Percentual de fase ativa incorporada aos catalisadores.

Catalisador	Leitura	Absorbância	Concentração (mg.L ⁻¹)	massa amostra (mg)	Volume amostras (L)	Ni (%)	Média (%)
Ni/Al	1	0,1450	7,2009	51,6	1,0	14,0%	13,9%
	2	0,1433	7,1165			13,8%	
Ni/La-Al	3	0,1474	7,3201	53,0		13,8%	13,8%
	4	0,1466	7,2804			13,7%	

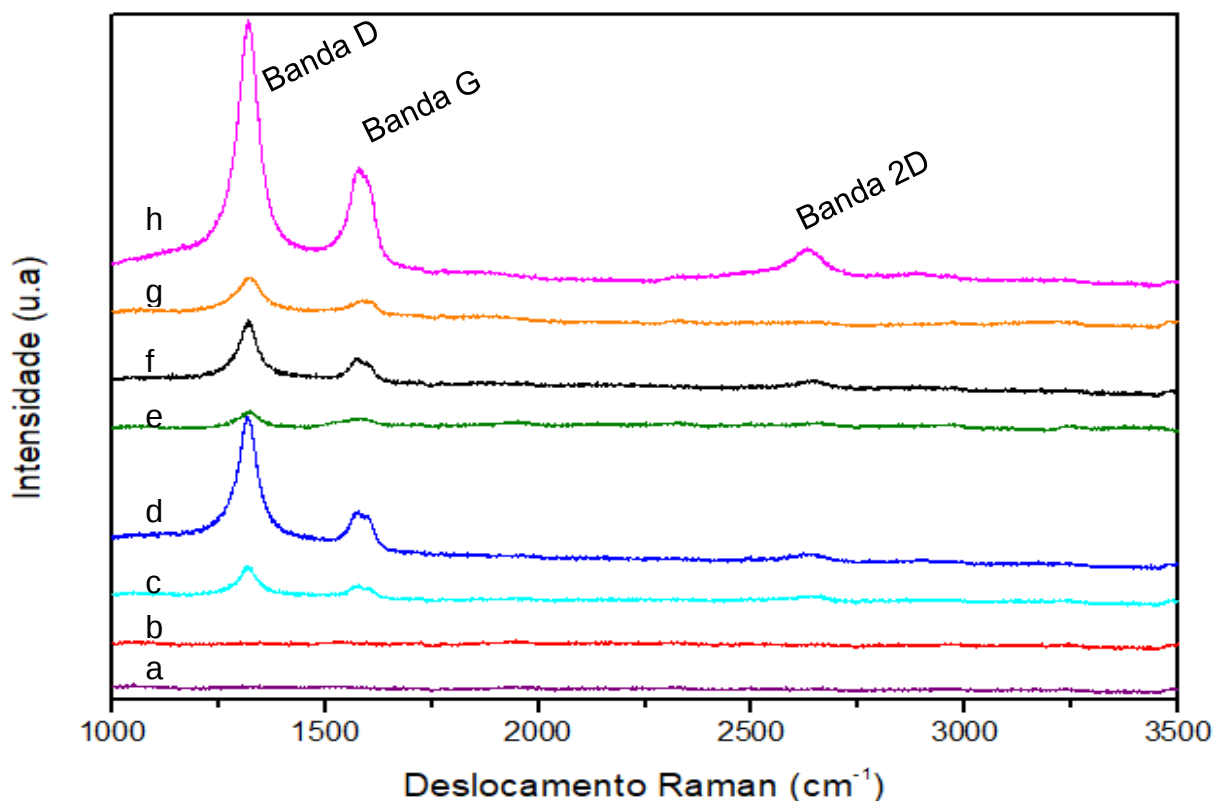
Fonte: Autor (2022)

De acordo com a Tabela 7, os catalisadores preparados apresentaram teor de Ni equivalentes e próximos a 14%. Desta forma, observou-se que para ambos os catalisadores foi incorporado um percentual pouco abaixo do valor nominal desejado (15%). Portanto, pode-se constatar um erro sistemático na impregnação do Ni, tendo em vista os percentuais semelhantes de ambos os catalisadores. Este erro pode ser atribuído a umidade contida no precursor utilizado para a fase ativa (Ni(NO₃)₂.6H₂O). Porém, estima-se que o desvio do percentual gira em torno de 8%, sendo este um valor aceitável, e sem efeitos significativos para as demais avaliações destes catalisadores.

4.1.5 Espectroscopia Raman

Com o objetivo de se obter mais informações a respeito da estrutura do material carbonáceo presente nos catalisadores foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman. Os espectros foram obtidos na faixa entre 1000 e 3500 (cm⁻¹) a fim de obter-se as intensidades das bandas D, G e 2D. a Figura 18 contém os espectros dos catalisadores frescos e dos gastos em diferentes razões (40/60, 50/50 e 80/20) dos gases de alimentação (CH₄/CO₂) da reação.

Figura 21 - Espectroscopia Raman dos catalisadores frescos: a) Ni/La-Al; b) Ni/Al e dos catalisadores gastos de acordo com a razão CH₄/CO₂: c) Ni/La-Al _40/60, d) Ni/Al _40/60, e) Ni/La-Al _50/50, f) Ni/Al _50/50, g) Ni/Al _80/20 e h) Ni/La-Al _80/20



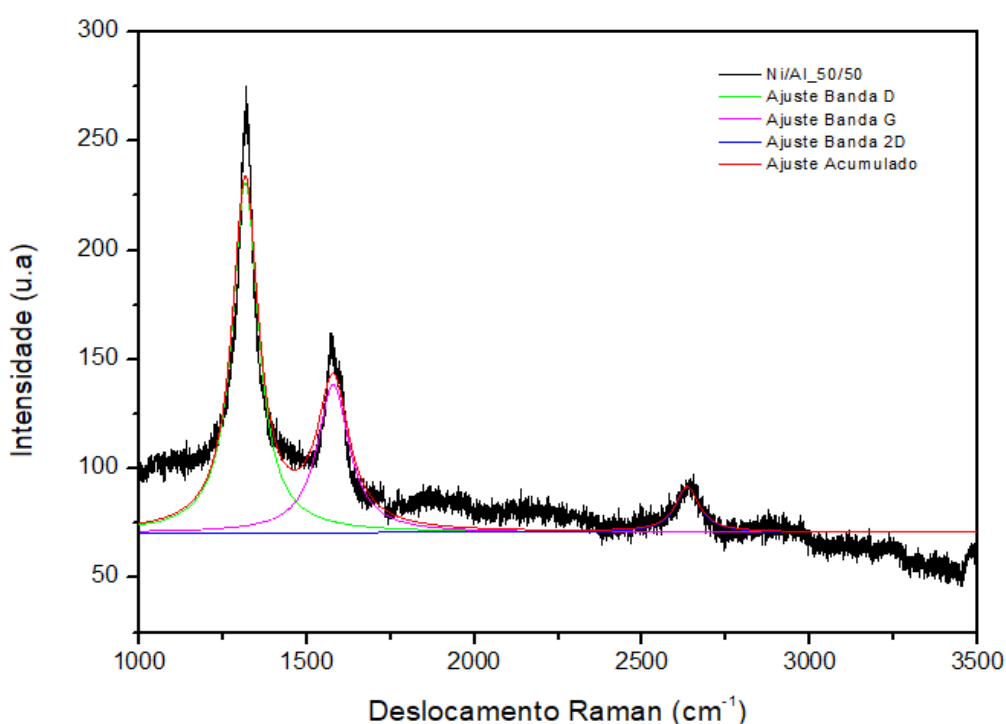
Fonte: Autor (2022)

A partir da Figura 21 foi possível verificar que há espécies carbonáceas com diferentes graus de cristalinidade. Essas afirmações são possíveis a partir da presença dos picos em 1320 e 1580 cm⁻¹, que representam as bandas D e G, respectivamente, e são usualmente atribuídos a espécies de carbono com ligação sp². Além disso, as bandas D e G possuem diferentes indicativos para as espécies de carbono. A banda D é indicativa de imperfeições nos materiais e a banda G por representar vibrações das ligações C-C (carbono-carbono) (STROUD *et al.*, 2018).

Ainda segundo Stroud *et al.* (2018), é possível associar o grau de grafitação, e consequentemente, o quanto o carbono é “duro”, com a relação entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G). Sendo assim, quanto menor o valor da relação I_D/I_G , maior é o grau de grafitação/cristalinidade da amostra. Além disso, a intensidade do pico associado a banda 2D, está relacionado com camadas de grafeno e quanto maior essas camadas, maior intensidade da banda 2D, maior será a chance do material ser como grafítico. Desta forma, foram avaliadas as

relações I_D/I_G para cada amostra bem como a intensidade característica da banda 2D, estando estes valores apresentados na Tabela 8. Para o cálculo da razão I_D/I_G , foram realizados os ajustes de cada pico característico através da deconvolução das curvas usando o *software* Origin® 8.0 (OriginLab Inc., Northampton, MA, USA), como exemplificado pelo ajuste da curva do catalisador gasto de Ni/Al_50/50 apresentado na Figura 22, onde é possível observar um bom ajuste da deconvolução aos dados experimentais.

Figura 22 - Ajuste das curvas de espectroscopia Raman para o catalisador Ni/Al_50/50.



Fonte: Autor (2022)

A partir da avaliação da Tabela 8 foi possível observar que a variação da proporção dos gases reacionais não teve grande influência no grau de cristalinidade do carbono formado, pois não há uma ordem proporcional nas razões I_D/I_G . Entretanto, foi possível observar que há uma elevação da intensidade da banda 2D no catalisador Ni/Al, à medida que a razão de alimentação aumenta, o que está atrelada a característica de carbono grafítico. Ainda é possível verificar que a adição de La, em todas as proporções, resultou em uma redução no grau de grafitação/dureza do carbono associado, sendo esta afirmação justificada pela ausência da banda 2D nas amostras com este elemento, implicando em um efeito benéfico.

Avaliando-se a relação I_D/I_G foi possível verificar que, para um mesmo catalisador, com o aumento da proporção de CO_2 na razão, há uma diminuição da relação I_D/I_G . Essa diminuição

indica um maior grau de grafitação da amostra, o que pode estar atrelado ao fato de durante a reação, o excesso de CO₂ oxidou o carbono mais brando (amorfo) disponível, restando assim, para ser quantificado, maior quantidade do carbono com maior dureza (gráfitico).

Ainda a respeito da Tabela 8, é possível verificar que, para uma mesma razão CH₄/CO₂, os valores da relação I_D/I_G diminuem no que diz respeito ao confronto dos catalisadores, sendo menor para o Ni/La-Al. Isso novamente está associado a um maior grau de grafitação da amostra, entretanto, tal efeito pode estar associado ao fato de o lantânio atuar como fornecedor de oxigênio e assim promover uma parcial oxidação do carbono brando presente (STROUD *et al.*, 2018).

Tabela 8 - Intensidade das bandas D, G e 2D dos catalisadores frescos e usados em diferentes razões CH₄/CO₂.

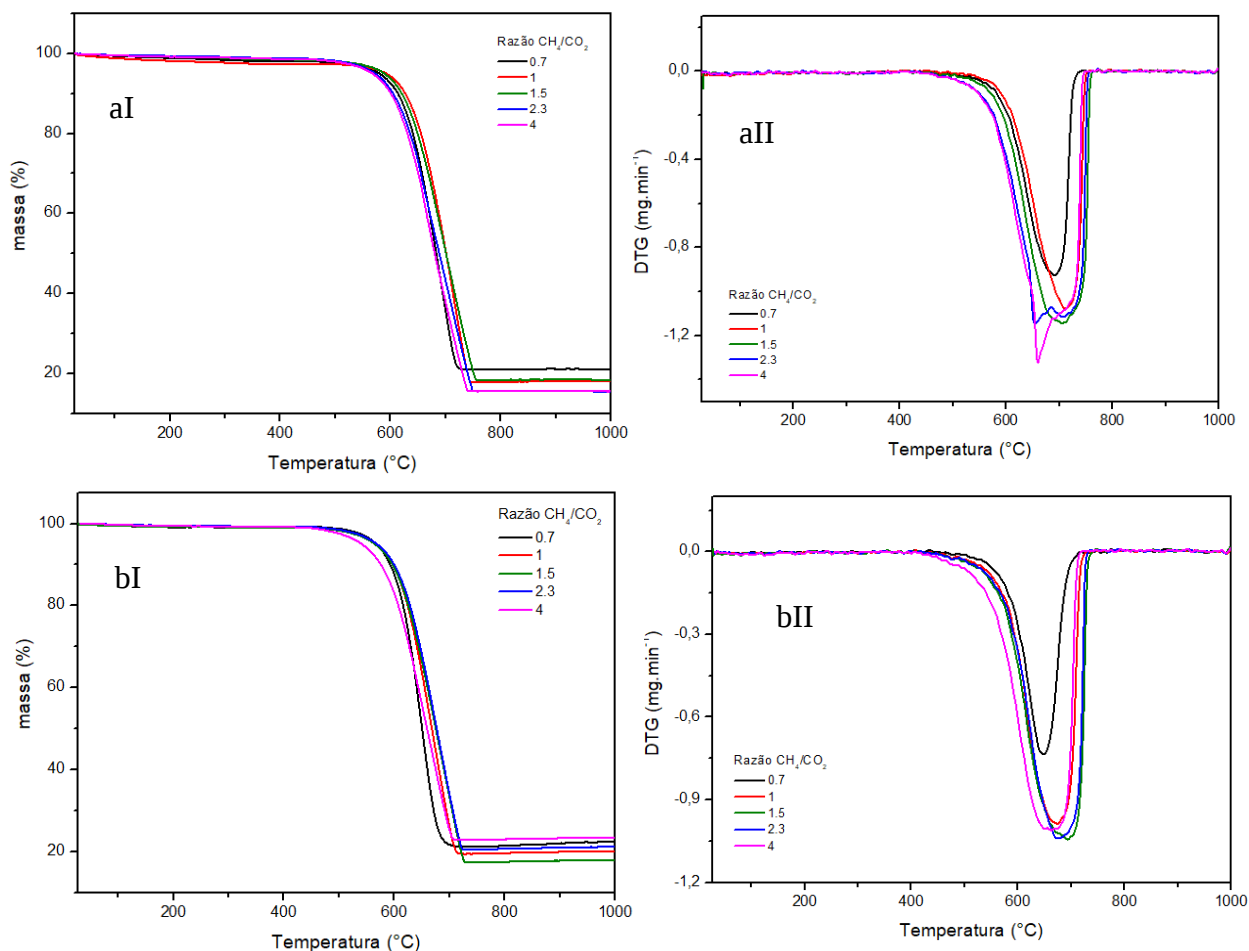
Amostra	I _D	I _G	I _D /I _G	I _{2D}
Ni/Al_fresco	-	-	-	-
Ni/La-Al_fresco	-	-	-	-
Ni/Al_40/60	55338	28173	1,96	1816
Ni/La-Al_40/60	5571,5	3489,7	1,60	-
Ni/Al_50/50	23883	12293	1,94	2794
Ni/La-Al_50/50	2936,4	2000,9	1,46	-
Ni/Al_80/20	59909	28727	2,08	7532
Ni/La-Al_80/20	7648	4249	1,80	-

Fonte: Autor (2022)

4.1.6 Análise termogravimétrica (TGA)

Com o intuito de investigar a quantificação de carbono, foi realizada a análise TGA nos catalisadores gastos empregados na reação de reforma seca do metano. O objetivo foi avaliar a influência da composição reacional na morfologia e quantidade de carbono formada na superfície catalítica. Além disso, foi avaliada a influência da inserção do óxido de lantânio como promotor do suporte na mitigação dos efeitos de desativação, visando quantificar a formação de carbono sobre o catalisador. No total, 10 amostras foram analisadas nas diferentes composições reacionais e para ambos os catalisadores, Ni/Al e Ni/La-Al. Desta forma, a formação de coque foi avaliada para os catalisadores que estavam sob condições reacionais por 17h. A Figura 23 apresenta os resultados de TGA e DTG para ambos os catalisadores.

Figura 23 - TGA (I) e DTG (II) para os catalisadores usados: a) Ni/Al e b) Ni/La-Al.



Fonte: Autor (2022)

Foi possível verificar, a partir da Figura 23aI e 23bI que ambos os catalisadores apresentaram significativa perda de massa, o que indica uma alta formação de carbono independente da razão de mistura. Esta avaliação foi possível, pois trata-se da avaliação do material gasto, consequentemente estas perdas podem ser associadas a perda de C.

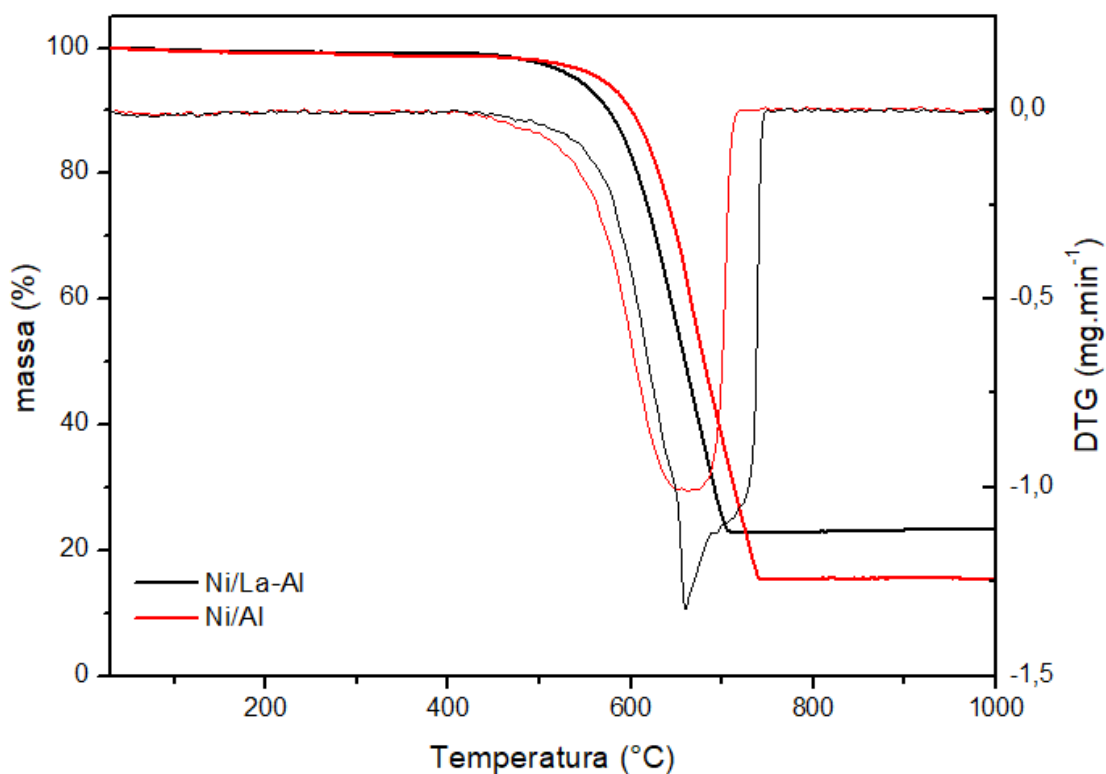
Por outro lado, os dados mostram que a composição com razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,7$, apresentou menor perda de massa e consequentemente menor quantidade de carbono depositado, o que corrobora com os demais resultados, em que composição da mistura CH_4/CO_2 menor que a unidade (excesso de CO_2) gera uma parcial oxidação do carbono depositado, implicando em uma menor quantidade na superfície do material ao fim da reação, nestas composições. Esse fato corrobora com a discussão associada aos resultados do RAMAN, observados na Figura 8 e na Tabela 8, que associam a possibilidade de parte do carbono brando ser oxidado pelo excesso de CO_2 utilizado.

Ao analisar os picos de DTG, na Figura 23aII e 23bII, foi possível verificar que houve alteração na intensidade dos picos, porém, para todas as composições de CH_4/CO_2 , e para ambos os catalisadores, os picos apareceram na faixa de 600°C - 700°C . O aparecimento destes picos deve estar relacionado com a combustão de espécies de carbono do tipo grafítico presentes na amostra. Além disso, é possível verificar uma assimetria nos picos da Figura 23aII, referente ao catalisador Ni/Al, o que pode estar associado a grande quantidade de filamentos de carbono presentes (DAMYANOVA *et al.*, 2018).

Desta forma, foi possível concluir que morfologicamente há uma predominância de carbono grafítico em todas as amostras., bem como não há diferenciação significativa em termos da composição CH_4/CO_2 , ainda que seja possível visualizar uma distinção entre os catalisadores (Ni/Al e Ni/La-Al).

Assim, com o objetivo de comparar, em termos quantitativos, os catalisadores, Ni/Al e Ni/La-Al, na composição em que a razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 4$ e avaliar os efeitos do La como promotor do suporte, foram plotados os dados de TGA e DTG apresentados na Figura 24.

Figura 24 - TGA e DTG para os catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al.



Fonte: Autor (2022)

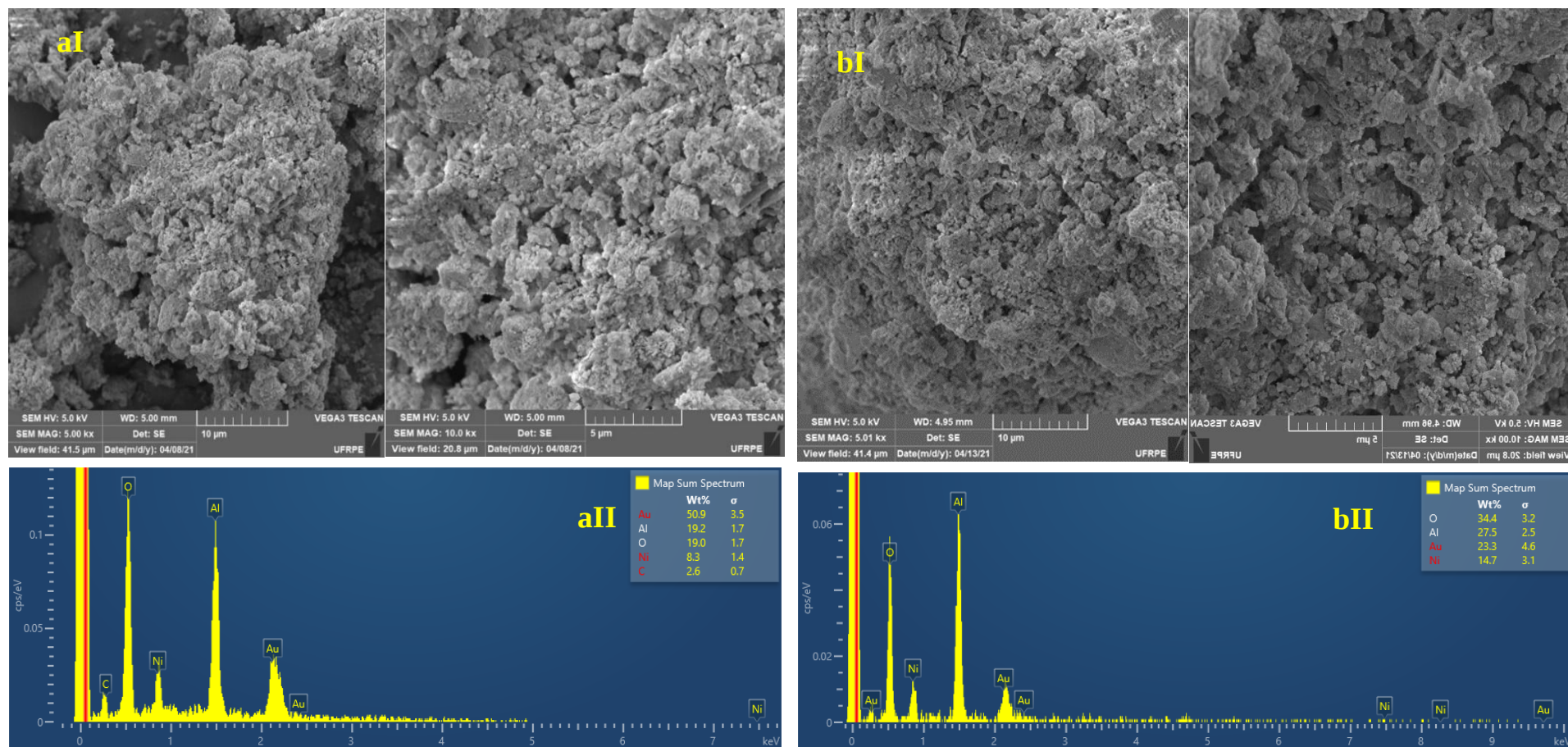
A partir da Figura 24, foi possível verificar que a perda de massa do catalisador de Ni/La-Al foi cerca de 77%, enquanto que para o catalisador Ni/Al foi cerca de 94%, o que indica que o catalisador Ni/La-Al apresentou menor quantidade de coque depositado nesta condição reacional. Como as demais condições foram mantidas constantes, é possível avaliar o efeito benéfico da adição de La ao suporte, no que diz respeito a mitigação dos efeitos de desativação por coque. Resultados similares foram obtidos por Damyanova et al. (2018), que ao promoverem o catalisador com CeO₂, observaram diminuição da quantidade de depósitos de carbono.

A fim de se observar possíveis distinções morfológicas nas estruturas, análises de Microscopia eletrônica de varredura foram realizadas e discutidas na próxima seção.

4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

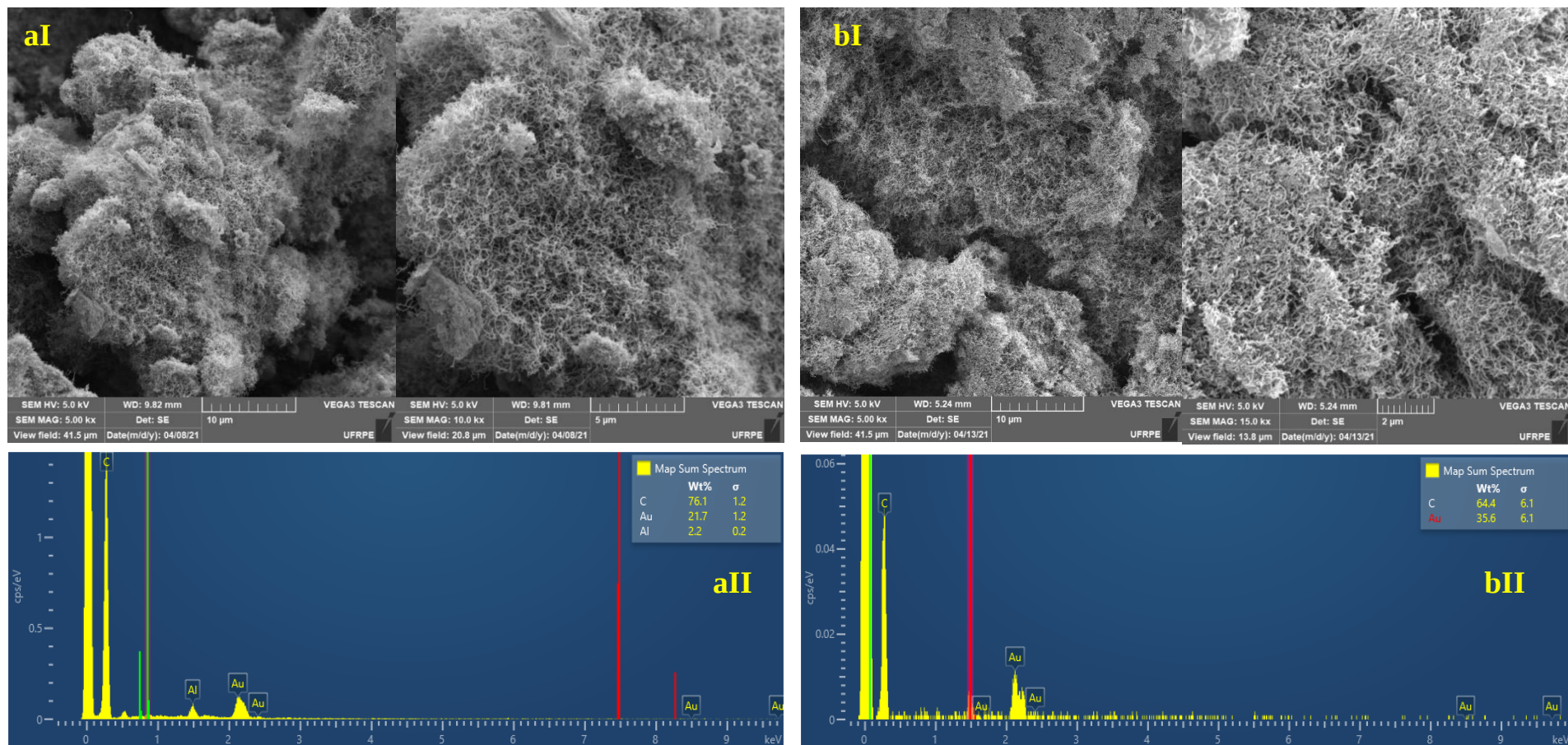
Para obtenção das imagens representativas da morfologia das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, equipado com um detector de Energia Dispersiva (EDS), com o qual é possível ter a composição química elementar qualitativa da amostra. As imagens obtidas para os catalisadores frescos e usados, apresentadas nas Figuras 25, 26 e 27.

Figura 25 - Imagens de MEV dos catalisadores frescos: aI) Ni/Al e bI) Ni/La-Al e EDS dos catalisadores: aII) Ni/Al e bII) Ni/La-Al.



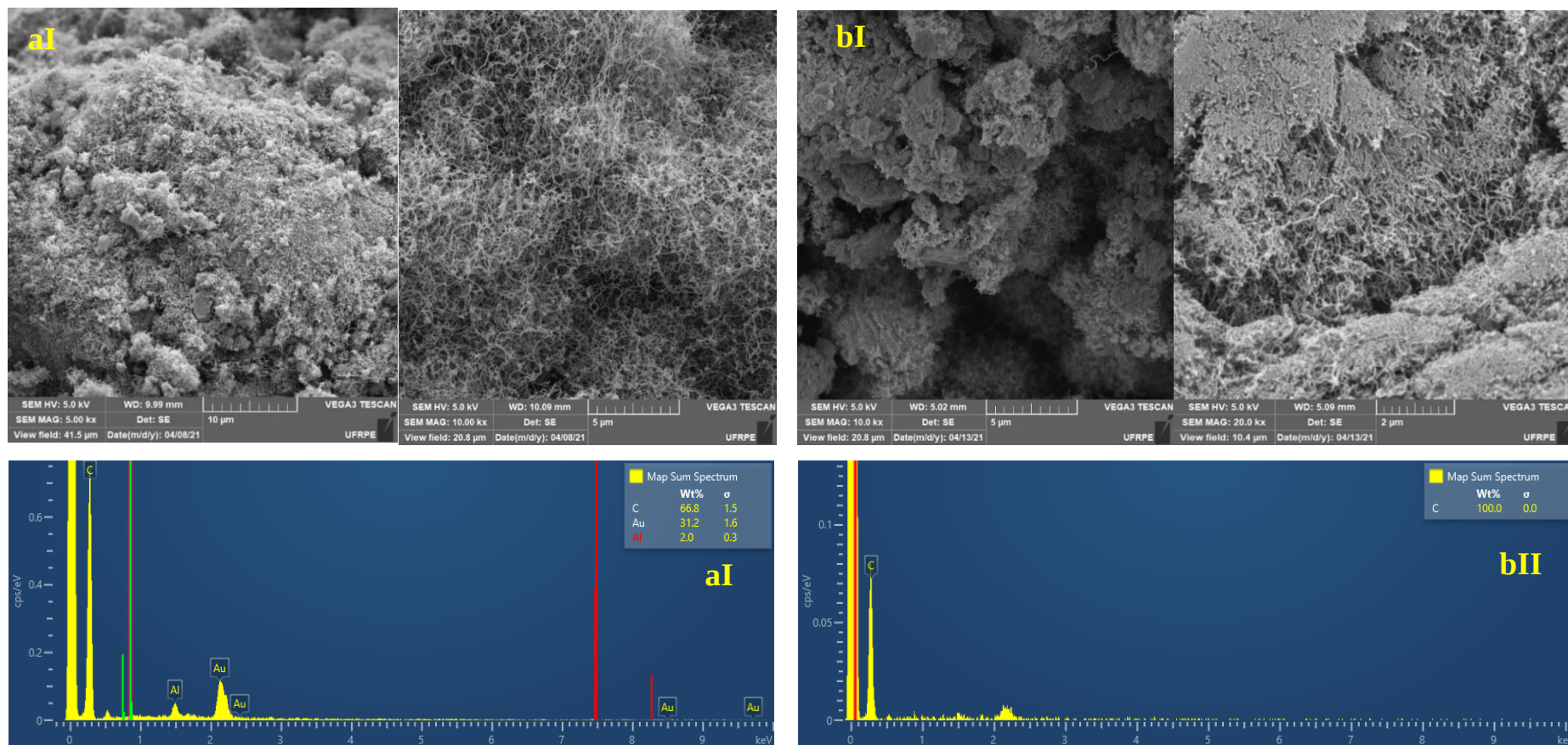
Fonte: Autor (2022)

Figura 26 - Imagens de MEV dos catalisadores gastos em composição $\text{CH}_4/\text{CO}_2=0,7$: aI) Ni/Al e bI) Ni/La-Al e EDS dos Catalisadores: aII) Ni/Al e bII) Ni/La-Al.



Fonte: Autor (2022)

Figura 27 - Imagens de MEV dos catalisadores gastos em composição $\text{CH}_4/\text{CO}_2=4$: aI) Ni/Al e bI) Ni/La-Al e EDS dos Catalisadores: aII) Ni/Al e bII) Ni/La-Al.



Fonte: Autor (2022)

A Tabela 9 apresenta os percentuais obtidos para as amostras supracitadas, a partir do EDS acoplado ao equipamento.

Tabela 9 - Percentuais das composições elementares obtidos a partir da leitura de EDS para os catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al.

Ni/Al				Ni/La-Al		
Elemento	Razão de alimentação CH ₄ /CO ₂					
	Fresco	40/60	80/20	Fresco	40/60	80/20
Ni	16,9%	ND	ND	19,2%	ND	ND
Al	39,1%	2,8%	2,9%	35,9%	ND	ND
O	38,7%	ND	ND	44,9%	ND	ND
La	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C	5,3%	97,2%	97,1%	ND	100%	100%

ND - Não detectável

Fonte: Autor (2022)

O MEV foi utilizado para obter características texturais e morfológicas dos catalisadores novos (frescos) e usados. As Figuras 25aI e 25bI apresentam a morfologia dos catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al, frescos, respectivamente. A partir da observação destas primeiras imagens foi possível concluir que ambos os catalisadores possuem uniformidade em sua morfologia, o que se caracteriza pelos pequenos conjuntos de partículas observadas nas Figuras 25aI e 25bI (CHARISIOU *et al.*, 2016; STROUD *et al.*, 2018).

Além dos catalisadores frescos foi investigada as morfologias encontradas no catalisador pós reação. Para isso a análise foi repetida em diferentes razões de alimentação (CH₄/CO₂=0,7 e 4). A partir da análise da Figura 26aI e 26bI e 27aI e 27bI foi possível identificar que ambos os catalisadores apresentam crescimento de filamentos de carbono ao longo da superfície do catalisador. Esses filamentos de carbono, possuem certo grau de cristalinidade para ambos os catalisadores (STROUD *et al.*, 2018). Essa -afirmação é observada nos resultados obtidos no DRX e RAMAN associados a um carbono com maior cristalinidade e consequente mais resistente à oxidação. Além disso, foi possível observar que na proporção 80/20 (Figura 27bI) a há um grande recobrimento de filamentos de carbono na superfície de ambos os catalisadores. Este fato está relacionado com o fato desta proporção de CH₄/CO₂ ser a mais agressiva em termos de desativação do catalisador. Desta forma, foi possível verificar que nesta proporção, o lantânio não tem sua função oxidante relevante frente a deposição de coque.

As análises de EDS avaliaram o percentual de cada elemento nas amostras através de mapeamento das regiões registradas nas Figuras 25 a 27, apesar de ser considerado como uma técnica semiquantitativa para este fim, em parte pela delimitação da área a ser estudada e o apontamento do elemento que se deseja observar (VASCONCELOS *et al.*, 2018). Os percentuais podem ser vistos na Tabela 9. Através da avaliação simultânea da Tabela 9 e das Figuras 25 a 27, foi possível verificar que as amostras frescas (sem uso) possuem percentual de Ni próximo ao esperado para ambos os catalisadores, que seria de 15%, e confirmado pela análise de absorção atômica. Outrossim, foi possível verificar que as amostras pós reação não apresentaram a presença de Ni em seu mapeamento, este fato pode ser explicado por dois possíveis motivos. Primeiro, o fato da limitação da técnica em termos da região estudada, bem como a profundidade da análise, que pode não abranger possíveis partículas de Ni; uma segunda hipótese, a formação de coque durante a reação pode formar uma rede de filamentos de carbono que encapsularam as partículas de níquel, com isso impedido de ser visualizado pela técnica (DAMYANOVA *et al.*, 2017).

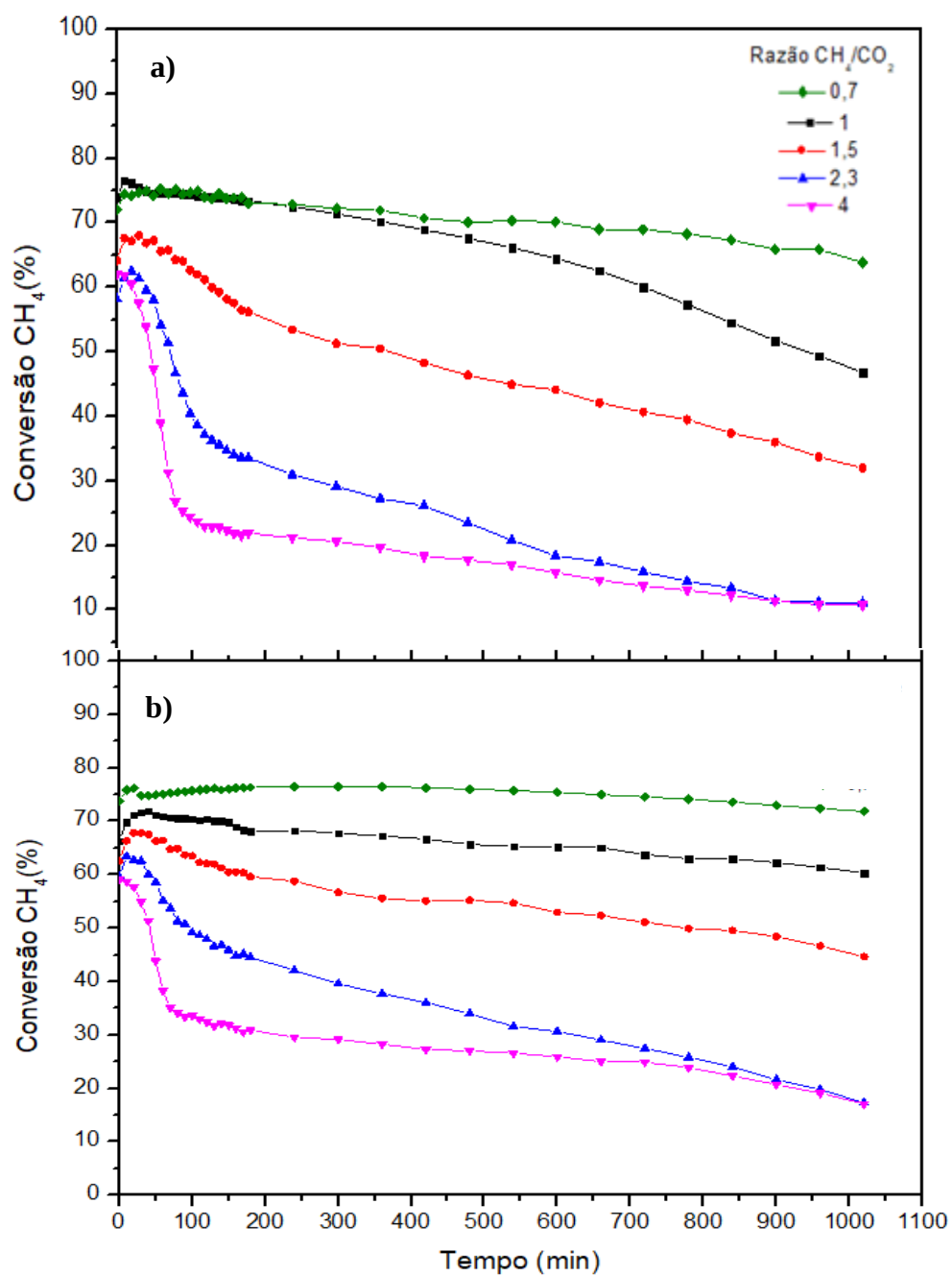
Ainda avaliando-se as imagens e a Tabela 9, é possível observar que o lantânio não aparece, mesmo para o catalisador fresco. Este fato pode ser justificado pelo fato deste elemento ter sido incorporado à alumina em fase anterior ao preparo do catalisador, por impregnação incipiente, podendo então estar tão disperso que a deposição de coque o recobriu impedindo assim sua visualização pela técnica (XU *et al.*, 2019; WANG *et al.* 2019). Essa afirmação é corroborada pela S_{BET} apresentada na Tabela 4, que indica uma grande redução de área após incorporação do Lantânio à alumina, o que indica uma boa incorporação deste elemento.

4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES EM PÓ

4.2.1 Influência da composição de alimentação

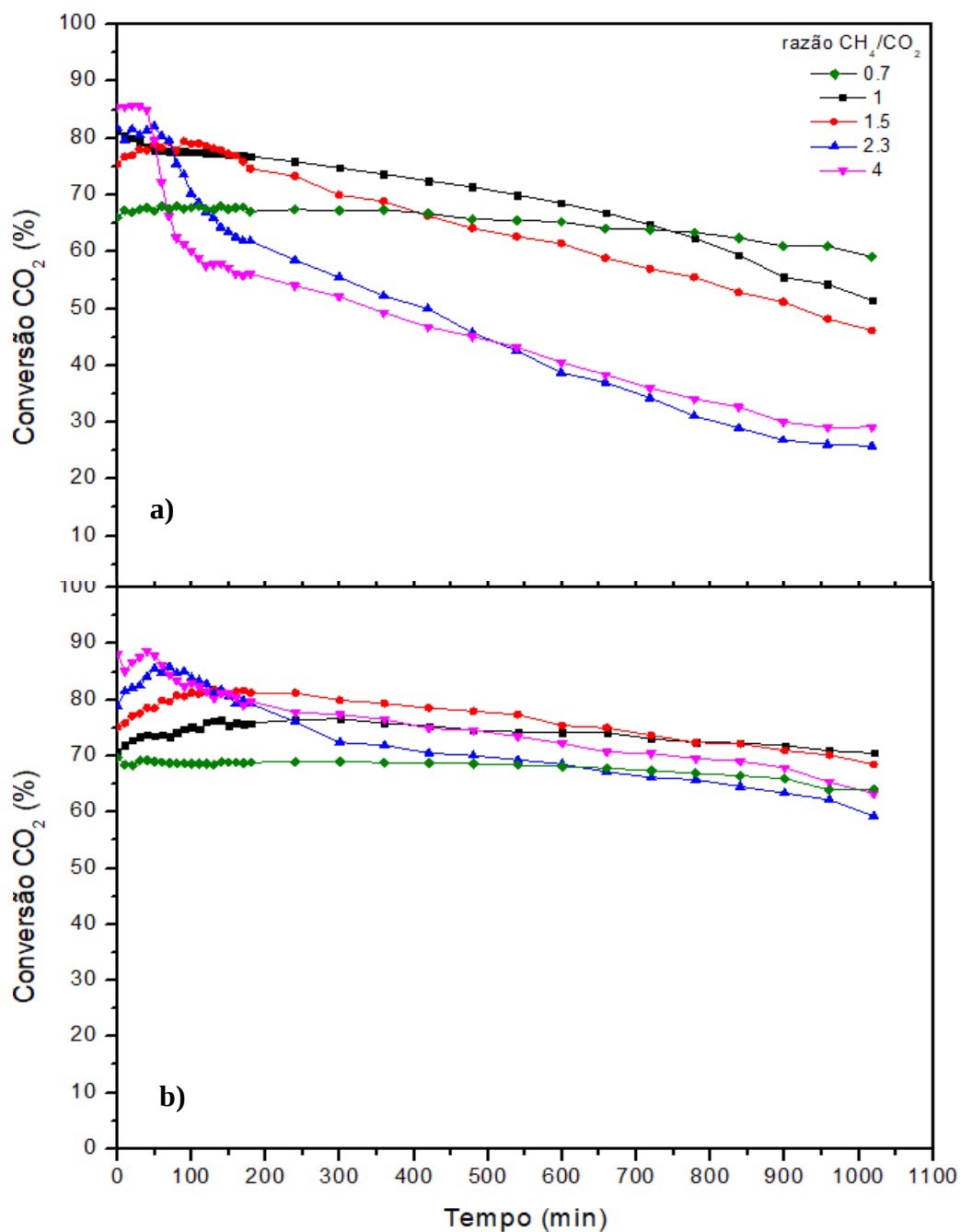
Os testes catalíticos visaram, inicialmente, avaliar os catalisadores em pó Ni/Al e Ni/La-Al em diferentes composições de alimentação CH_4/CO_2 . Os catalisadores foram avaliados em termos da conversão de CH_4 (Figura 28), Conversão de CO_2 (Figura 29) e razão H_2/CO (Figura 30). As figuras representam os dados das conversões experimentais obtidas ao longo do tempo. Foram investigadas cinco razões de alimentação (CH_4/CO_2): 0,7, 1, 1,5, 2,3 e 4. Mantendo-se a velocidade espacial WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*) em: $30 \text{ L.g}_{cat}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

Figura 28 - Reação do catalisador: a) Ni/Al e b) Ni/La-Al, em termos da conversão de CH₄.



Fonte: Autor (2022)

Figura 29 - Reação do catalisador: a) Ni/Al b) Ni/La-Al em termos da conversão de CO₂



Fonte: Autor (2022)

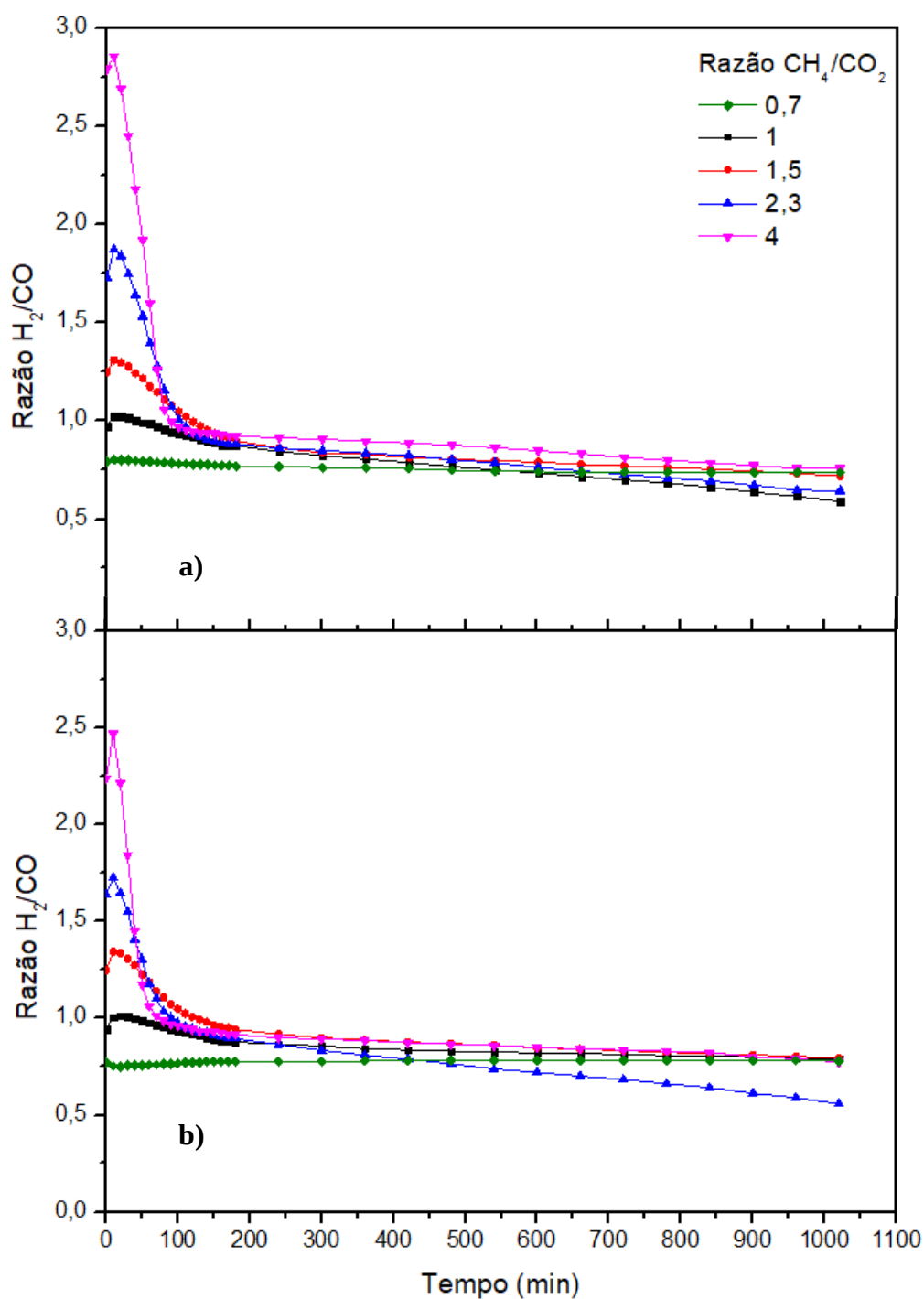
Como pode ser observado na Figura 28a e 28b, à medida que a razão CH₄/CO₂ decresce, a conversão de CH₄ aumenta para ambos os catalisadores, chegando a valores próximos a 80% nas primeiras 2 h de reação, como é o caso da razão CH₄/CO₂ = 0,7. Em contrapartida, nesta mesma avaliação, a conversão de CO₂, Figura 29a e 29b tende a diminuir, sendo esse comportamento avaliado com mais precisão nos primeiros 100 min de reação. Ainda foi possível verificar que, com decréscimo da razão CH₄/CO₂, há o favorecimento da reação reversa

de *water gas shift* ($H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$) e há formação de traços de H_2O . A água formada, tende a atuar como gaseificadora, e suprimir a desativação do catalisador devido a formação de coque. Este mesmo efeito é observado na reação de reforma úmida de metano – maior quantidade de água presente, menor formação de coque na superfície do catalisador. Além disso, o excesso de CO_2 , presente nas razões menores que a unidade ($CH_4/CO_2 = 0,7$), também tendem a atuar como atmosfera regeneradora e suprimir a desativação do catalisador por depósitos de coque. (LOTINA e DAZA 2014; USMAN, DAUB e ABBAS 2015).

Por outro lado, à medida que a razão CH_4/CO_2 cresce, ambos os catalisadores apresentaram uma diminuição das conversões de CH_4 e um aumento nas conversões de CO_2 . O decréscimo de conversão do CH_4 está fortemente relacionado a principal causa relatada por Apoorva, Ganapati (2021); Stroud *et al.*, (2018); Chong *et al.*, (2020); Vasconcelos *et al.*, (2018), que é a deposição de coque associadas às reações de decomposição de CH_4 (Equação 3) e Boudouard (Equação 2). O acréscimo da conversão de CO_2 pode ser associado ao seu consumo, uma vez que o dióxido de carbono pode atuar como agente sequestrante de material carbonáceo formado na superfície do catalisador.

Por fim, comparando os dados para ambos os catalisadores, foi possível observar que o catalisador Ni/La-Al (Figura 28b) apresentou melhor resultado em termos de atividade catalítica, ou seja, menor tendência a desativação, em todas as proporções testadas, sendo mais evidente nas horas finais de reação. Na situação mais desfavorável ($CH_4/CO_2 = 4$), apresentou uma conversão cerca de 10% maior que o catalisador Ni/Al. Essa informação é importante para reforçar o efeito promotor da impregnação do La ao catalisador, evidenciando a disponibilidade de oxigênio na superfície do catalisador, característica dos óxidos da série lantanídica, tem efeito direto no auxílio a oxidação do coque formado na reação, evitando assim a precoce desativação do catalisador (WU *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2019).

Figura 30 - Avaliação catalítica do catalisador: a) Ni/Al b) Ni/La-Al em termos da razão H_2/CO .



Fonte: Autor (2022)

Com relação à razão H_2/CO , (Figura 30) pode ser observado que ambos os catalisadores apresentaram comportamentos semelhantes. Foi possível observar que à medida que razão CH_4/CO_2 decresce houve também um decréscimo da razão H_2/CO , o que pode ser explicado pelo aumento de CO_2 na razão, o que tende a favorecer a ocorrência da reação reversa de *Water Gas*

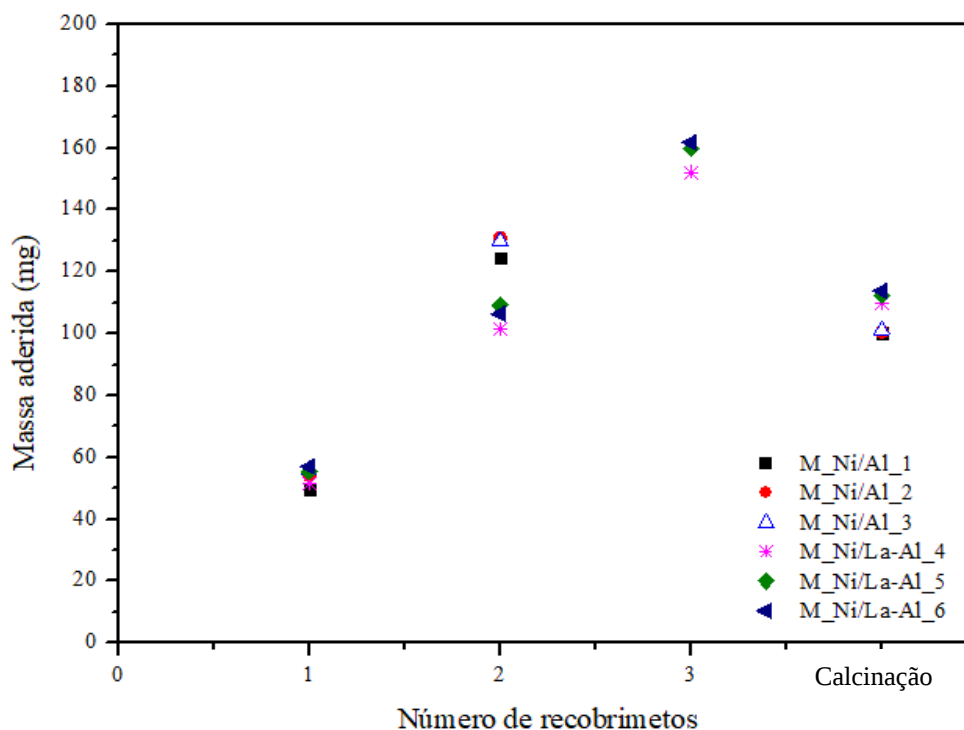
Shift, como citado anteriormente. Esse comportamento foi mais acentuado nas primeiras horas de reação, chegando a um patamar praticamente estacionário nas horas finais da reação, semelhante ao patamar atingindo pela reação em termos da conversão de CO₂ (LOTINA, DAZA, 2014; USMAN, DAUB, ABBAS 2015).

4.3 RECOBRIMENTO E TESTE DE ADERÊNCIA SOBRE MONOLITOS

Antes de prosseguir com a avaliação do sistema estruturado em termos catalíticos foi investigada a reprodutibilidade da técnica utilizada para o recobrimento dos monolitos (*washcoating*).

A Figura 31 apresenta o incremento de massa após cada etapa de recobrimento e ao final os dados representam a massa final após a calcinação dos monolitos a 550 °C por 4 h. É Nessa etapa onde se garante para a degradação do PVA e a aderência do catalisador ao substrato metálico.

Figura 31 - Massa dos catalisadores de Ni/Al e Ni/La-Al aderida aos Monolitos metálicos após cada recobrimento.



Fonte: Autor (2022)

Analisando-se a Figura 31 é possível observar que a impregnação da suspensão do catalisador Ni/Al sobre os monolitos ocorreu de forma linear, com incremento médio de 60 mg a cada recobrimento, sendo necessário apenas dois recobrimentos para se atingir a massa aderida nominal pretendida (100mg). Já para o recobrimento com a suspensão do catalisador Ni/La-Al, foram necessários três recobrimentos que apresentaram ganho médio de 50 mg a cada ciclo. É válido ressaltar que, para ambos os catalisadores, a massa depositada após o segundo recobrimento é maior que a aderida no primeiro, sendo este fato explicado pela compatibilidade das interfaces entre os recobrimentos. No primeiro recobrimento há apenas o contato com o substrato (constituído de majoritariamente de Al_2O_3), e a partir do no segundo recobrimento tem-se a aderência entre camadas de mesmo material. Vale ressaltar que a quantidade de massa aderida por cada recobrimento está diretamente ligada a viscosidade das suspensões (variável não mensurada neste trabalho).

Com o objetivo de avaliar a aderência do recobrimento aos Monolitos realizou-se o teste de aderência para cada um dos catalisadores em duplicata, seguindo a metodologia descrita no item 3.2.2.1. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Aderência dos catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al aos Monolitos metálicos.

Catalisador	Monolito	Aderência (%)	Média
Ni/Al	1	93,5	93,0%
	2	92,6	
Ni/La-Al	1	92,7	92,1%
	2	91,6	

Fonte: Autor (2022)

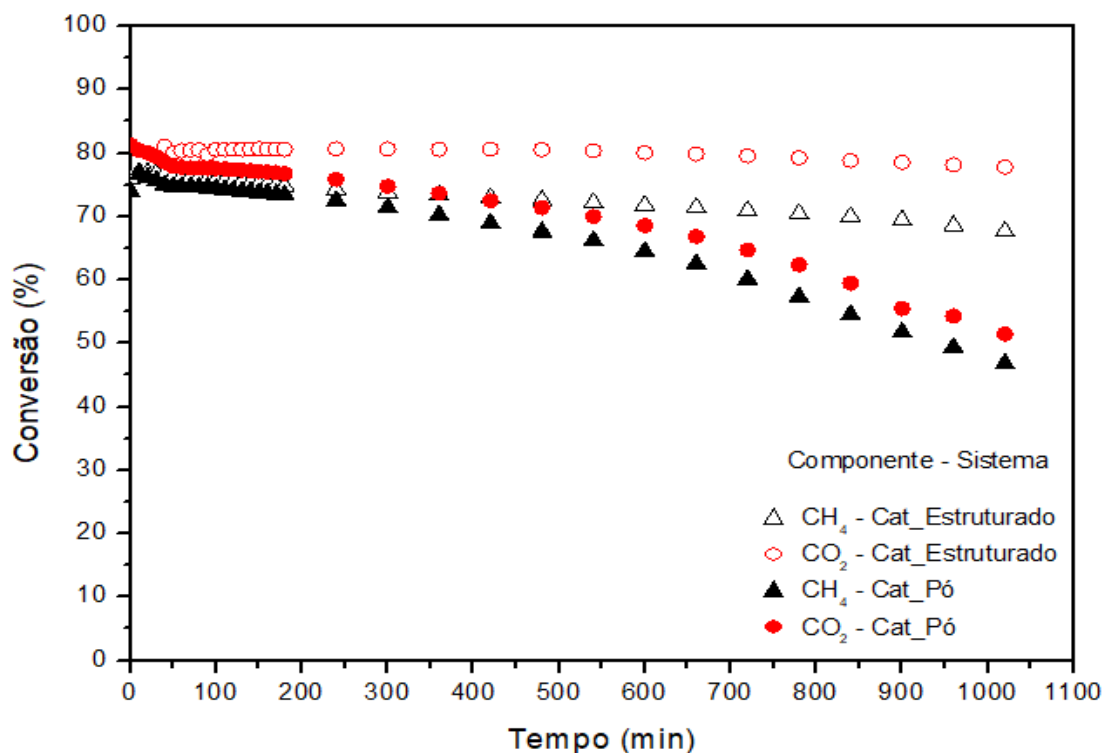
Através da Tabela 10 é possível observar que os as suspensões catalíticas tiveram ótima aderência sobre os Monolitos metálicos de Fecralloy, apresentando valores acima de 90% para ambos os catalisadores (ALMEIDA *et al.*, 2012). Esses valores revelam que, mesmo o sistema sendo exposto a condições agressivas quando comparado ao manuseio nos testes reacionais, não há significativo desprendimento do catalisador recoberto. Sendo assim, é possível afirmar que durante os testes de atividade catalítica, que ocorre em condições extremamente mais brandas, não há perda de material por desprendimento devido ao manuseio e fluxo dos reagentes gasosos.

4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS CATALISADORES ESTRUTURADOS

Nesta etapa foi investigada a modificação do leito reacional a partir da inserção de catalisador estruturado, Monolito metálico. Para o estudo dessa etapa foram empregados ambos os catalisadores (Ni/La-Al e Ni/Al) em duas diferentes composições para que fosse possível investigar a diferenciação na perda de atividade entre os sistemas pó e monolítico (estruturado).

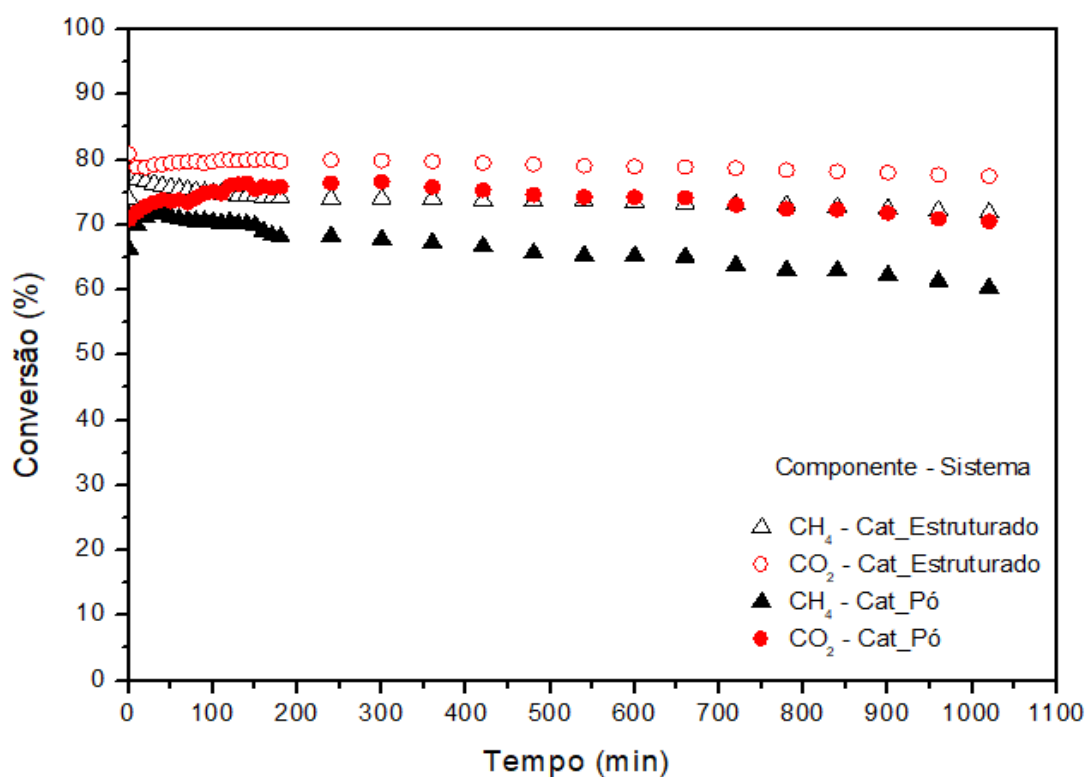
As Figuras 32 e 33 representam os resultados reacionais para os catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al, respectivamente. Ao longo de 17 h de reação, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$. Nesta composição, foi possível verificar que o sistema estruturado (Monolito), para ambos os catalisadores, apresentou melhor desempenho, com a atividade catalítica cerca de 20% maior que os catalisadores em pó (Figuras 32 e 33, símbolos $\bullet \blacktriangle$). Entretanto, para o catalisador Ni/La-Al (Figura 30), no fim da reação, a perda de atividade foi relativamente menor apresentando uma diferença de aproximadamente 10%. Essa menor perda de atividade pode ser justificada pelo promotor La adicionado a composição do catalisador, que tende a tornar o catalisador menos susceptível a desativação por coque.

Figura 32 - Reação do catalisador Ni/Al, razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, em termos da conversão de CH_4 e CO_2 , para os sistemas: pó e monolito.



Fonte: Autor (2022)

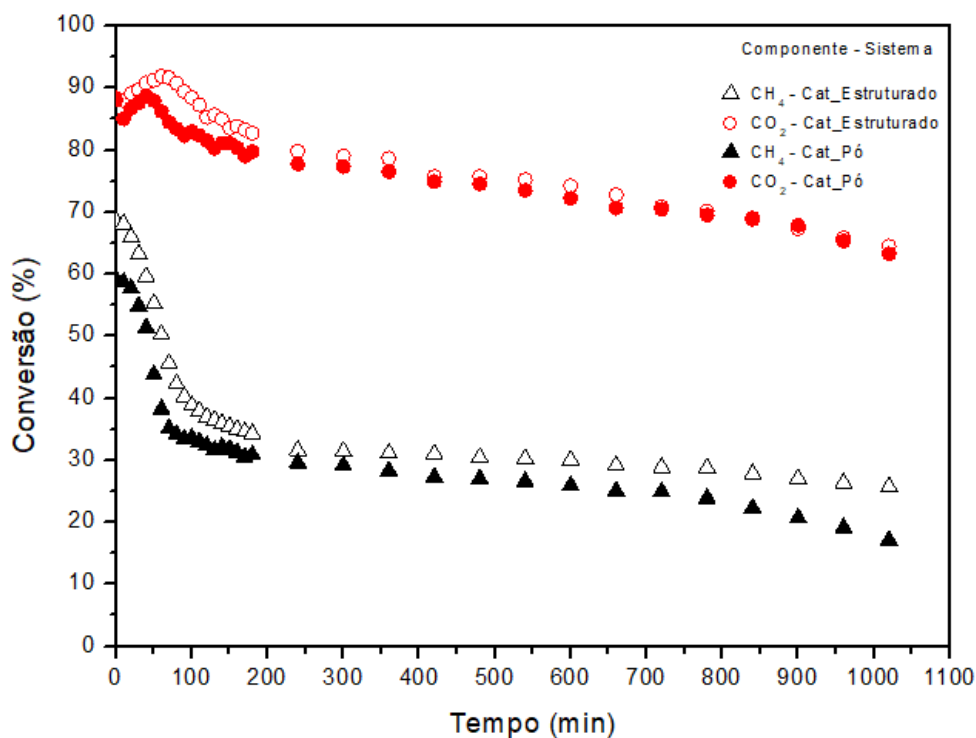
Figura 33 - Reação do catalisador Ni/La-Al, razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$, em termos da conversão de CH_4 e CO_2 , para os sistemas: pó e monolito.



Fonte: Autor (2022)

Com o objetivo de comprovar eficácia da utilização do sistema estruturado, foram realizadas outras duas reações, para o mesmo catalisador, na composição em que a razão foi $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 4$, a mais agressiva em termos de desativação, cujos resultados estão apresentados na Figura 34. Para esses testes, foi utilizado o catalisador Ni/La-Al devido à dificuldade de se reproduzir testes catalíticos com essa composição usando o sistema pó do catalisador Ni/Al. Foi constatado que durante o uso do catalisador de Ni/Al ocorreu bloqueio do leito (elevada perda de carga) oriunda da formação excessiva de coque em curto intervalo de tempo, também constatado por Yasyerli *et al.* (2011) para razões CH_4/CO_2 acima da unidade.

Figura 34 - Reação do catalisador Ni/La-Al, razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 4$, em termos da conversão de CH_4 e CO_2 para os sistemas: pó e monólito.



Fonte: Autor (2022)

Ao observar-se a Figura 34 foi possível verificar que os sistemas apresentam similaridade quanto ao comportamento durante a desativação em termos de conversão dos reagentes. Entretanto, o sistema monolítico apresenta, mesmo após horas de reação, uma atividade levemente maior do que o sistema em pó. Desta forma, unindo esta informação aquela observada na análise das Figuras 32 e 33, fica evidenciado o benefício em termos de conversão para o sistema monolítico. Além disso, durante a reação foi observado uma menor perda de carga (manômetro em linha) associada ao sistema monolítico. O que implica em trabalhar com fluxos maiores sem haver comprometimento do processo.

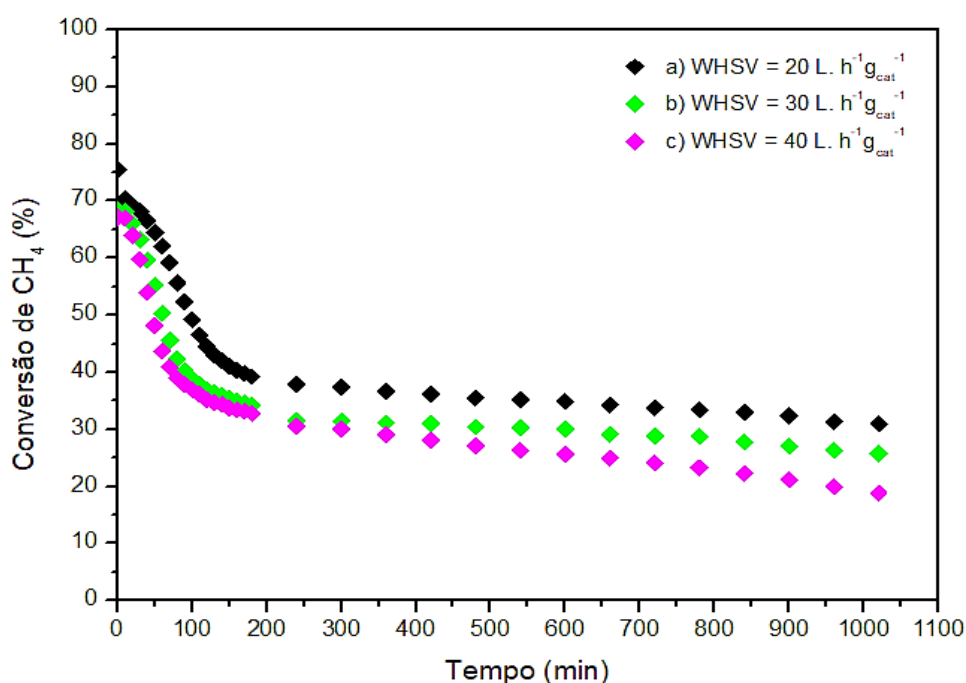
A atividade catalítica levemente superior para o sistema monolítico, pode ser justificada pelas seguintes propriedades atreladas ao sistema: há nesse sistema a intensificação da transferência de calor, o que evita pontos frios ao longo do leito reacional e é extremamente importante para uma reação endotérmica, caso do presente trabalho. Além disso, o sistema de microcanais propicia também a intensificação do processo de transferência de massa. Por fim, sua utilização permite que não haja bloqueio do leito reacional pelo coque possibilitando a manutenção da reação (HAMZAH *et al.*, 2021, KATHERIA, DEO, KUNZRU 2018, ALMEIDA *et al.*, 2011).

4.5 ESTUDO DE DESATIVAÇÃO

Para o estudo de desativação, foram selecionados o sistema monolítico e o catalisador Ni/La-Al. O sistema estruturado foi escolhido pela necessidade de conduzir os testes em condições possíveis de serem reproduzidas, tendo em vista a necessidade de aplicação no estudo de regeneração sequencialmente desenvolvido. O catalisador Ni/La-Al foi utilizado para que a desativação pudesse ser atenuada (devido a elevada perda de carga), e, consequentemente, as diferentes velocidades espaciais pudessem ser empregadas. De tal forma que três velocidades espaciais foram empregadas para a aquisição dos dados: WHSV= 20, 30 e 40 L. h⁻¹g_{cat}⁻¹.

Além disso, foi empregada a razão CH₄/CO₂ = 4, a qual conduz o sistema a uma maior taxa de desativação, como pode ser observado pelas bruscas inclinações das curvas de conversão apresentadas na Figura 34. Sendo ainda válido destacar que as diferentes velocidades espaciais foram obtidas a partir da variação da vazão da mistura reacional. Sendo assim, após esta definição e justificativa das condições de condução do estudo foi possível os dados apresentados na Figura 35.

Figura 35 - Reação do catalisador Ni/La-Al, razão CH₄/CO₂ = 4, em termos da conversão de CH₄ em WHSV: a) 20 L. h⁻¹g_{cat}⁻¹; b) 30 L. h⁻¹g_{cat}⁻¹ e c) 40 L. h⁻¹g_{cat}⁻¹



A partir da Figura 35 foi possível verificar o mesmo comportamento para as diferentes velocidades espaciais empregadas, apresentando uma queda acentuada de conversão nas primeiras 3 h de reação, sendo observada uma taxa de desativação de aproximadamente $10\% \cdot h^{-1}$. Em seguida, foi alcançado um patamar, com uma taxa de desativação de cerca de $0,7\% \cdot h^{-1}$. Esta redução na taxa de desativação pode ser atribuída ao efeito do lantânio que tende a retardar a desativação por coque do catalisador, assim como citado por Stroud *et al.* (2018) em seus estudos de estabilidade com o catalisador promovido com CeO_2 , um outro óxido de terra rara. Além disso, essa redução da taxa de desativação pode estar ligada a parcial oxidação do coque pelo CO_2 . (STROUD *et al.*, 2018; LOTINA e DAZA, 2014).

Um outro efeito a ser discutido é a velocidade espacial. A partir da Figura 35, foi possível verificar que a maior velocidade espacial, $WHSV = 40 \text{ L} \cdot h^{-1} g_{cat}^{-1}$, apresenta maior desativação devido a redução do tempo de residência dos reagentes no leito reacional, impedindo a gaseificação parcial por parte do CO_2 , ocasionando uma rápida desativação. Por outro lado, foi visto que para uma menor velocidade espacial, $WHSV = 20 \text{ L} \cdot h^{-1} g_{cat}^{-1}$, houve uma menor desativação nos instantes iniciais da reação. Sendo justificado por um maior tempo de residência, onde a gaseificação do carbono torna-se possível. Além disso, a esta menor $WHSV$, ocorre um maior tempo de contato entre reagente e a superfície catalítica o que leva a melhores valores de conversão.

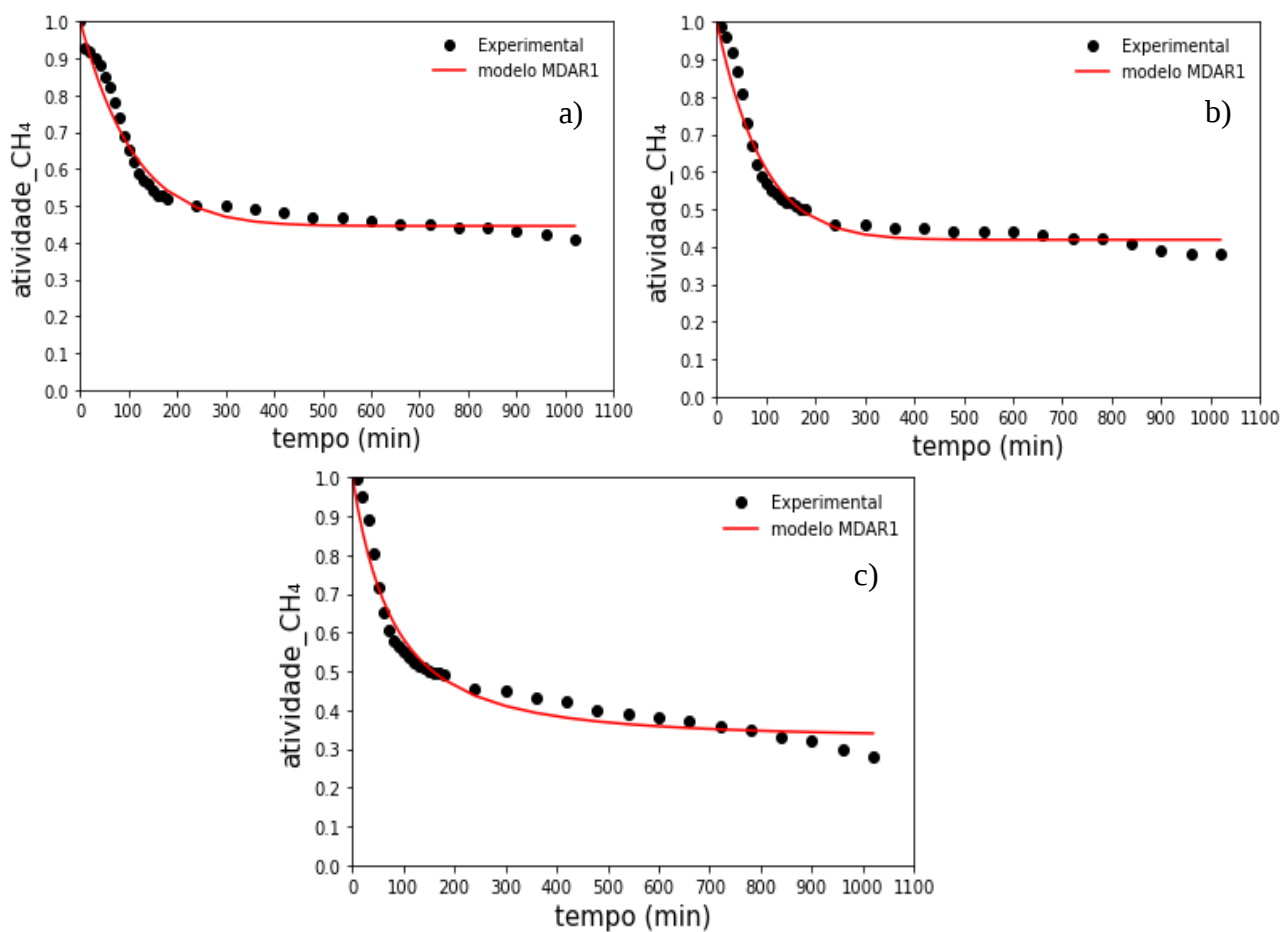
4.5.1 Modelagem desativação

A modelagem de desativação foi realizada a partir da aplicação dos modelos MDAR 1 e MDAR 2, apresentando os dados em termos de atividade (a) do CH_4 . Para realizar a modelagem foram considerados o sistema estruturado (Monolito), e 3 (três) diferentes velocidades espaciais, $WHSV = 20, 30 \text{ e } 40 \text{ L} \cdot h^{-1} g_{cat}^{-1}$, em termos da mistura reacional. As demais condições reacionais, temperatura, pressão e massa de catalisador, mantidas constantes. O catalisador estudado neste sistema monolítico foi o Ni/La-Al e submetido a essas condições reacionais por 17 h.

Em segunda etapa, a modelagem em termos de atividade também foi aplicada na comparação dos catalisadores Ni/La-Al e Ni/Al no sistema pó. Os catalisadores puderam ser confrontados, pois foram submetidos as mesmas condições reacionais.

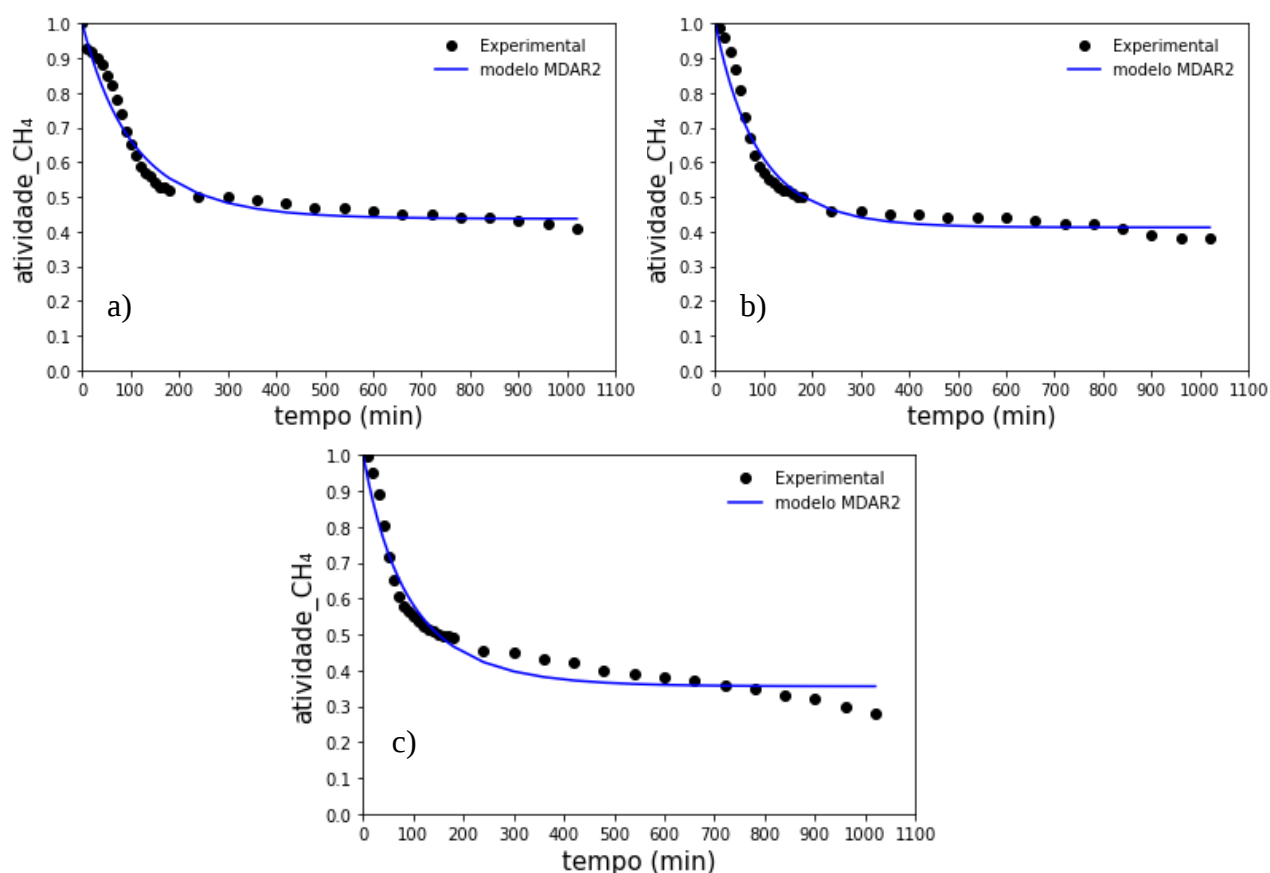
Assim, nas Figuras 36 e 37 estão apresentados os ajustes dos modelos MDAR 1 e MDAR 2 aos dados experimentais de atividade do CH_4 , respectivamente. Estes aplicados à primeira etapa de investigação, que compreende as diferentes velocidades espaciais no sistema monolítico e o catalisador Ni/La-Al.

Figura 36 - Modelagem das curvas de desativação (MDAR 1) para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2=4$: a) $\text{WHSV}=20 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; b) $\text{WHSV}=30 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e c) $\text{WHSV}=40 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.



Fonte: Autor (2022)

Figura 37 - Modelagem das curvas de desativação (MDAR 2) para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 4$: a) $\text{WHSV} = 20 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; b) $\text{WHSV} = 30 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e c) $\text{WHSV} = 40 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.



Fonte: Autor (2022)

A partir das evoluções apresentadas nas Figuras 36 e Figura 37, foi possível observar a boa representação dos dados experimentais pelos MDAR 1 e MDAR 2. Além disso, foi possível verificar que os modelos, para as diferentes velocidades espaciais empregadas, preveem uma queda acentuada na atividade catalítica seguida de uma estabilização (região de equilíbrio). Essa região, segundo Monzon, Romeo e Borgna (2003), está associada ao aparecimento de uma atividade residual que pode ser atribuído a um processo de desativação reversível, como o coque ou a presença de sítios ativos não desativados. Esse comportamento se torna cada vez mais diferente do observado à medida que a WHSV aumenta, indicando que a desativação continua, mas em taxa mais lenta. Nas Tabela 11 e 12, encontram-se os valores dos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais aos modelos MDAR 1 e MDAR 2, respectivamente.

Tabela 11 - Parâmetros ajustados do MDAR 1 para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 4$, nas curvas de desativação.

WHSV ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	RMSE	R^2	F_{estat}	valor-p
20	0,0047	0,9754	0,0740	0,0588
	d	a_s	$\varphi_d(\text{min}^{-1})$	
	$0,9075 \pm 0,1535$	$0,4449 \pm 0,0096$	$0,0085 \pm 0,0014$	
30	RMSE	R^2	F_{estat}	valor-p
	0,0068	0,9723	0,1288	0,1021
	d	a_s	$\varphi_d(\text{min}^{-1})$	
	$0,9209 \pm 0,1704$	$0,4184 \pm 0,0109$	$0,0103 \pm 0,0021$	
40	RMSE	R^2	F_{estat}	valor-p
	0,0081	0,9663	0,0855	0,0675
	d	a_s	$\varphi_d(\text{min}^{-1})$	
	$1,5199 \pm 0,3227$	$0,3262 \pm 0,0311$	$0,0153 \pm 0,0031$	

Fonte: Autor (2022)

Em relação ao MDAR 1, com base nos valores apresentados na Tabela 11, foi possível observar o crescimento da constante de desativação (φ_d) no sentido do aumento da velocidade espacial (WHSV). Esse comportamento pode estar relacionado com uma maior desativação devido às maiores vazões empregadas. Resultado semelhante foi observado por De la Cruz, Martinez e Gracia (2020), em seus estudos com a variação da carga metálica. Nas condições de menor desativação, obtiveram valores para a função de desativação nas mesmas ordens de grandeza apresentadas neste trabalho.

No trabalho de Zambrano et al. (2019), os autores, apesar de considerarem φ_d como uma função dependente da composição, também obtiveram valores de constantes de desativação associadas à reforma seca do CH_4 na mesma ordem de grandeza do presente trabalho. Além disso, o valor da atividade residual (a_s), que diminui no sentido do aumento da WHSV, encontram-se de acordo com o comportamento esperado, uma vez que maiores a_s ocorrem em condições de menor desativação, conforme também evidenciado por De la Cruz, Martinez e Gracia (2020). Os autores observaram maiores valores de a_s para os catalisadores

que possuíam maior quantidade de metal empregada, sendo essa uma condição de menor desativação.

Por fim, foi possível ainda avaliar os valores obtidos para a ordem de desativação (d), pois nos trabalhos de De la Cruz, Martinez e Gracia (2020) e Zambrano et al. (2019), a ordem de desativação que melhor se ajustou aos parâmetros era compreendida entre os modelos de primeira e segunda ordem, ou seja, $1 \leq d \leq 2$. Esse fato pode ser observado neste trabalho, pois os valores estão próximos da unidade e compreendidos entre o intervalo.

Ainda considerando o MDAR 1, Tabela 11, os valores observados de R^2 indicaram bons ajustes dos dados experimentais ($R^2 \geq 0,90$). O menor valor de RMSE foi observado para a menor WHSV, indicando melhor representação dos dados experimentais nessas condições. Os valores de $F_{\text{estat}} < F_{\text{crítico}}$ ($F_{\text{crítico}} = 1,841$; graus de liberdade = 30) indicaram que não houve diferenças significantes entre os dados experimentais e os previstos pelo modelo, contudo, o $0,0588 \leq \text{valor-p} \leq 0,1021$ indicou que o nível de confiança do modelo variou entre 89,79% e 94,12%, abaixo dos 95%. Desta forma, é possível verificar que o menor R^2 ocorreu para menor WHSV, o que se apresenta coerente, por tratar-se da velocidade com que apresenta menor taxa de desativação na região residual.

Comparando os dados estatísticos do valor-p entre os WHSV, Tabela 11, foi possível verificar que a velocidade $\text{WHSV} = 30 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ é a que apresenta maior valor e, consequentemente, o menor grau de confiança, o que pode ser associado ao comportamento final da zona de equilíbrio, onde os pontos apresentam maior queda e distanciam-se do modelo. Além disso, as outras velocidades também apresentam nível de confiança abaixo de 95%, o que pode ser associado a um baixo ajuste dos dados experimentais na zona de equilíbrio (residual) apresentado pelo modelo.

Em vista de buscar uma melhor representação dos dados experimentais, buscou-se a utilização de um novo modelo, o MDAR 2 que, diferente do MDAR 1, traz a inclusão de termos associados a recuperação dos reagentes presentes na reação. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste do MDAR 2 aos dados experimentais se encontram apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros ajustados do MDAR 2 para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 4$, nas curvas de desativação.

WHSV ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	RMSE	R^2	F_{estat}	valor-p
20	0,0057	0,9657	0,0705	0,0560
	d	d_s	$\varphi_d(\text{min}^{-1})$	$\varphi_s(\text{min}^{-1})$
	$0,8753 \pm 0,2134$	$0,8752 \pm 0,2133$	$96,4852 \pm 39,2015$	$96,4797 \pm 39,2010$
30	RMSE	R^2	F_{estat}	valor-p
	0,0077	0,9633	0,1241	0,0984
	d	d_s	$\varphi_d(\text{min}^{-1})$	$\varphi_s(\text{min}^{-1})$
40	$0,8095 \pm 0,3136$	$0,8094 \pm 0,3134$	$90,6977 \pm 42,8974$	$90,690 \pm 42,8979$
	RMSE	R^2	F_{estat}	valor-p
	0,0090	0,9556	0,0732	0,0581
40	d	d_s	$\varphi_d(\text{min}^{-1})$	$\varphi_s(\text{min}^{-1})$
	$0,9754 \pm 0,1785$	$0,9753 \pm 0,1784$	$106,2632 \pm 39,6489$	$106,256 \pm 39,648$

Fonte: Autor (2022)

Novamente, observou-se, Tabela 12, que há um aumento de φ_d entre a menor maior velocidade espacial. Além disso, foi possível verificar o mesmo comportamento para φ_s , uma vez que este comportamento pode estar relacionado a maior quantidade de CO_2 atuante na recuperação do CH_4 presente na reação.

A partir da análise da Tabela 12 também foi possível visualizar que, assim como o MDAR 1, o MDAR 2 apresentou bons ajustes dos dados experimentais em termos de $R^2 \geq 0,90$, contudo, foi possível verificar que $R^2_{\text{MDAR 1}} > R^2_{\text{MDAR 2}}$, indicando melhor ajuste em relação ao MDAR 2. No modelo MDAR 2, novamente verificou-se o menor valor de RMSE para a menor WHSV. Porém, os valores de RMSE do MDAR 1 foram mais baixos em comparação ao MDAR 2, indicando uma melhor representação dos dados experimentais por esse modelo. O modelo MDAR 2 também apresentou valores de $F_{\text{estat}} < F_{\text{crítico}}$. Ainda foi possível verificar que o MDAR 2 apresentou $0,0560 \leq \text{valor-p} \leq 0,0984$ indicando o nível de confiança entre 90,16% e 94,40%, abaixo de 95%, mas muito próximos dos obtidos para o MDAR 1.

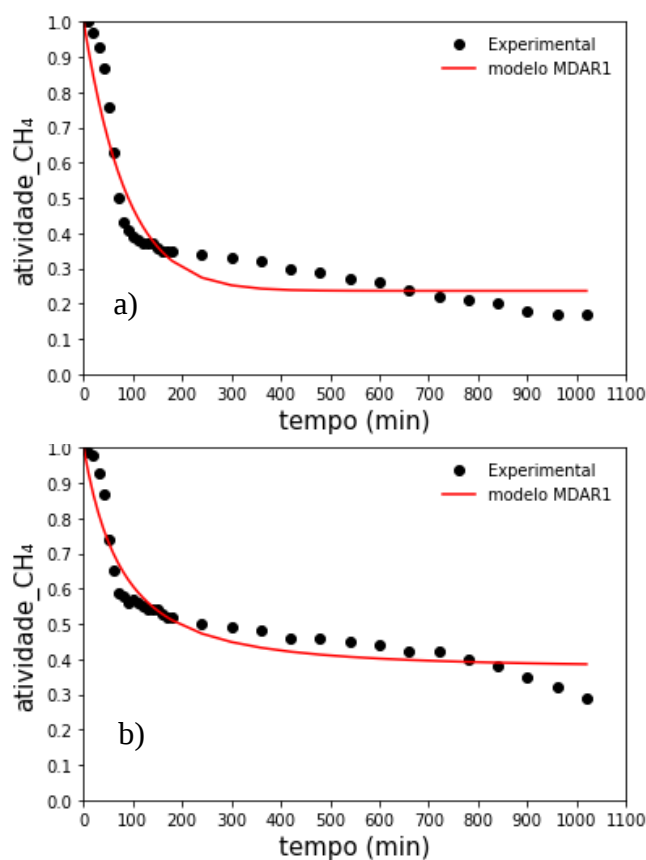
Sendo assim, de acordo com os resultados obtidos em termos dos parâmetros dos modelos e da avaliação estatística, foi possível concluir que, para os dados apresentados em

termos de variação de velocidade espacial, o MDAR 1 apresentou a melhor representação dos dados experimentais.

É válido ressaltar que outros dois modelos foram testados, Equações 24 e 25 apresentadas na seção 2.6.1, contudo, os mesmos comportamentos foram observados, chegando a valores similares para os parâmetros estatísticos e dos modelos. Nesse caso, esses valores foram então descartados.

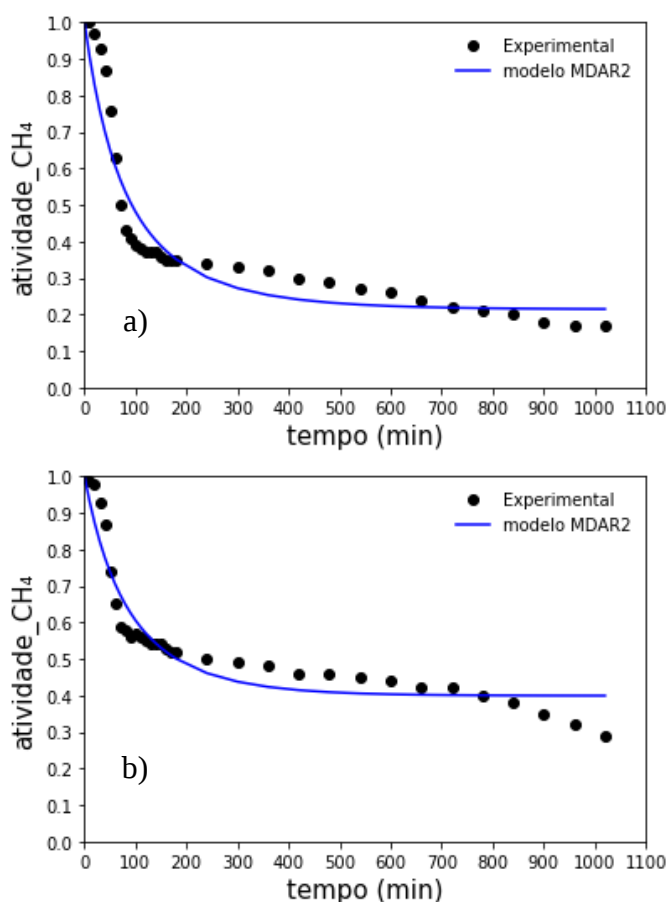
Em uma segunda análise, foi realizada a modelagem dos dados desativação para os catalisadores em pó, Ni/Al e Ni/La-Al. Ambos submetidos a 17 h de reação sob as mesmas condições reacionais. Desta forma, o objetivo principal foi analisar os aspectos da influência do La como promotor do suporte. Nas Figuras 38 e 39 se encontram os ajustes dos modelos MDAR 1 e MDAR 2 aos dados experimentais de atividade do CH₄, respectivamente, usando o Ni/Al e Ni/La-Al como catalisadores.

Figura 38 -Modelagem das curvas de desativação (MDAR 1) para os catalisadores em pó a) Ni/Al e b) Ni/La-Al, na razão CH₄/CO₂= 4 e WHSV= 20 L. h⁻¹g_{cat}⁻¹.



Fonte: Autor (2022)

Figura 39 - Modelagem das curvas de desativação (MDAR 2) para os catalisadores em pó a) Ni/Al e b) Ni/La-Al, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2=4$ e $\text{WHSV}=20 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.



Fonte: Autor (2022)

A partir da avaliação das Figuras 38 e 39 foi possível verificar dois pontos principais: As curvas do catalisador Ni/Al, Figura 38a e 39a, apresentaram uma estabilização, na região de atividade residual, com maior suavização que a apresentada pelas curvas do catalisador Ni/La-Al, Figura 38b e 39b. Entretanto, o segundo ponto a ser verificado é que as curvas associadas ao catalisador Ni/La-Al apresentam valores de atividade maiores que o Ni/Al, na região de estabilização, isto associado a promoção do suporte pelo La. A principal diferença das curvas é na presença de uma segunda queda na região de residual.

Os modelos MDAR 1 e MDAR 2 foram utilizados na modelagem das curvas de desativação associadas aos catalisadores, em pó, Ni/Al e Ni/La-Al. Nas Tabelas 13 e 14 encontram-se os valores dos parâmetros obtidos do ajuste dos dados experimentais aos modelos MDAR 1 e MDAR 2, respectivamente.

Tabela 13 - Parâmetros ajustados do MDAR 1 para os catalisadores em pó Ni/Al e Ni/La-Al, na razão CH₄/CO₂= 4, nas curvas de desativação.

Catalisador	RMSE	R ²	F _{estat}	valor-p
Ni/Al	0,0273	0,9264	0,1568	0,1240
	<i>d</i>	<i>a_s</i>	<i>φ_d(min⁻¹)</i>	
	0,9308 ± 0,2588	0,2360 ± 0,0218	0,0111 ± 0,0024	
	RMSE	R ²	F _{estat}	valor-p
Ni/La-Al	0,0157	0,9197	0,1049	0,0832
	<i>d</i>	<i>a_s</i>	<i>φ_d(min⁻¹)</i>	
	1,5113 ± 0,4707	0,3740 ± 0,0414	0,0163 ± 0,0054	

Fonte: Autor (2022)

Tabela 14 - Parâmetros ajustados do MDAR 2 para os catalisadores em pó Ni/Al e Ni/La-Al, na razão CH₄/CO₂= 4, nas curvas de desativação.

Catalisador	RMSE	R ²	F _{estat}	valor-p
Ni/Al	0,0303	0,9148	0,1460	0,1456
	<i>d</i>	<i>d_s</i>	<i>φ_d(min⁻¹)</i>	<i>φ_s(min⁻¹)</i>
	1,0795 ± 0,2860	1,0794 ± 0,2858	101,3230 ± 60.4670	101.313 ± 60.465
	RMSE	R ²	F _{estat}	valor-p
Ni/La-Al	0,0167	0,9218	0,0982	0,0780
	<i>d</i>	<i>d_s</i>	<i>φ_d(min⁻¹)</i>	<i>φ_s(min⁻¹)</i>
	1,1015 ± 0,2457	1,1014 ± 0,2455	105,0419 ± 64.5702	105,034 ± 64,568

Fonte: Autor (2022)

De acordo com a Tabela 13, observou-se que a ordem de desativação (*d*) se distinguiu entre os catalisadores, sendo a do Ni/Al mais próxima àquela de primeira ordem, enquanto do Ni/La-Al mais próxima a de segunda ordem. Esse comportamento pode ser associado a diferenciação da zona de atividade residual apresentada pelos catalisadores. Na avaliação da constante de atividade residual (*a_s*) foi possível observar o maior valor da constante para o catalisador que apresentou menor taxa de desativação (Ni/La-Al). Em relação a constante de desativação (*φ_d*), foi possível observar valores muito próximos e de mesma ordem de grandeza. Os valores de R² > 0,90 indicaram bons ajustes dos dados experimentais ao MDAR 1. O menor

valor de RMSE foi observado para o Ni/La-Al, ainda que o maior valor do R^2 tenha sido observado para o Ni/Al.

Os valores próximos, tanto de R^2 quanto do RMSE, indicam comportamento semelhante em ambos os casos. Os valores de $F_{\text{estat}} < F_{\text{crítico}}$ indicaram que não houve diferenças significantes entres os dados experimentais e os previstos pelo modelo, contudo, valor-p $\leq 0,1240$ indicou o nível de confiança mínimo de 87,60%. Desta forma, foi possível verificar que o maior valor de R^2 , ocorreu para o ajuste dos dados do catalisador de Ni/Al, mas apresenta valor similar ao obtido para o ajuste dos dados do catalisador Ni/La-Al. O valor de F_{estat} foi menor para o catalisador Ni/La-Al indicando assim menor diferenciação entre os dados experimentais e previstos para esse catalisador. Além disso, este catalisador apresentou menor valor-p, indicando um grau de confiança de 91,38%, contra 87,6% apresentado pelo catalisador Ni/Al.

Observando-se os parâmetros do MDAR 2, Tabela 14, foi possível verificar que as constantes de desativação (φ_d) possuem mesma ordem de grandeza, indicando similaridade entre os catalisadores. Já para a constante de recuperação (φ_s), foi possível verificar que o valor para o catalisador Ni/La-Al foi superior, e pode estar associado a promoção do suporte pelo La, na recuperação do reagente. Em termos estatísticos, o MDAR 2 apresentou valores de $F_{\text{estat}} < F_{\text{crítico}}$ indicando, que não houve diferenças significantes entres aos dados experimentais e os previstos pelo modelo. Os valores de $R^2 \geq 0,90$ indicaram bons ajustes dos dados experimentais. Entretanto, o valor-p $\leq 0,1456$ indicou que o nível de confiança mínimo de 85,44%. Na modelagem usando o MDAR 2, o menor valor de RMSE foi observado para o Ni/La-Al, assim como o maior R^2 , indicando menores desvios e melhores ajustes para os dados deste catalisador no modelo MDAR 2.

Portanto, foi possível concluir que os dados experimentais se ajustaram bem a ambos os modelos, fato evidenciado pela coerência na representação dos parâmetros dos modelos às mudanças experimentalmente investigadas. Entretanto, a avaliação dos parâmetros estatísticos indicou que o MDAR 1 apresentou a melhor representação dos dados experimentais.

4.6 ESTUDO DE REGENERAÇÃO.

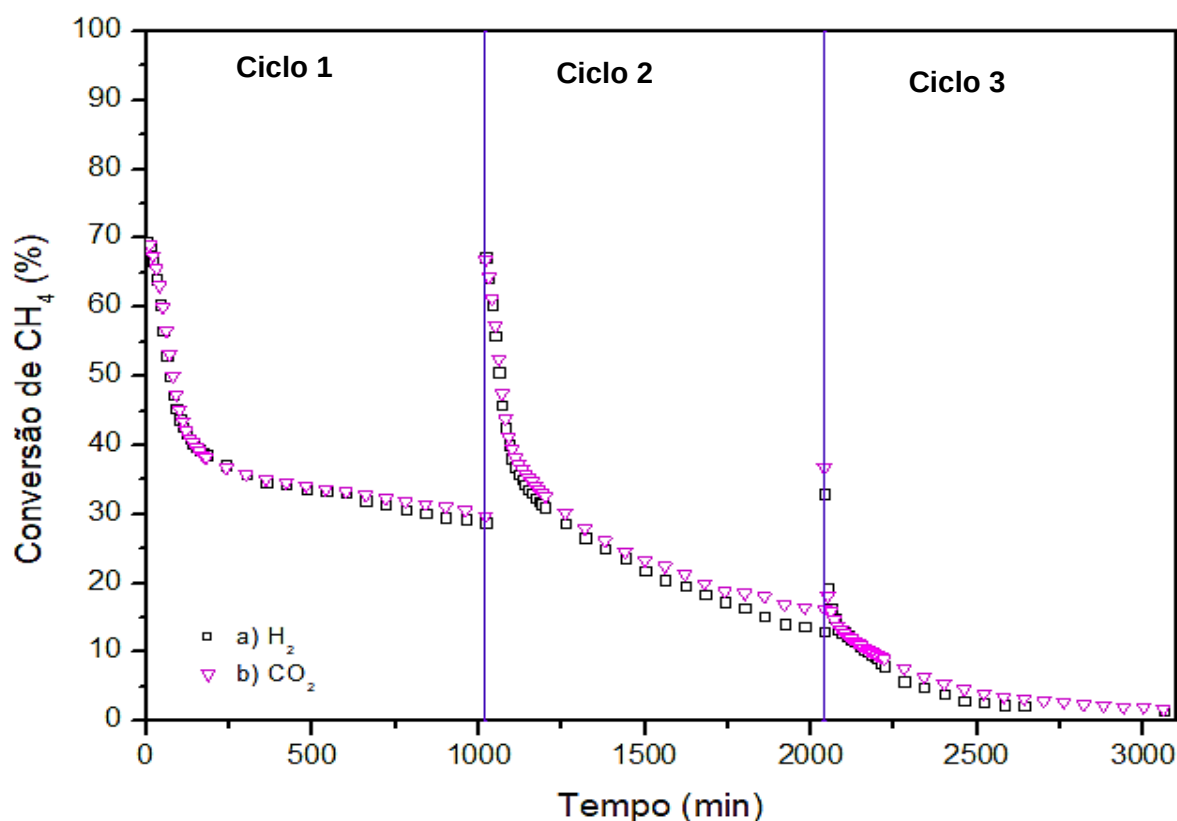
Para o estudo inicial de regeneração foram realizados dois ensaios preliminares para a investigação da atmosfera regeneradora mais eficaz na recuperação da atividade catalítica do catalisador. Para tal, foram confrontados nas mesmas condições operacionais os gases CO_2 e

H₂. Estes gases foram empregados e permitiram a utilização do catalisador por 3 ciclos reacionais consecutivos.

Os resultados reportados nesta seção estão exibidos em termos de conversão de metano. Esta abordagem é possível pois segundo o trabalho desenvolvido por Wolfbeisser et al. (2016), explicitar os resultados em termos de CH₄ é coerente, pois a sua etapa de adsorção na fase metálica do catalisador, no início da reação, pode ser classificada como lenta e consequentemente determinante para a reação. Logo, as conclusões tiradas da avaliação deste gás podem ser estendidas para a reação como um todo.

Definido isto, o catalisador estruturado Ni/La-Al foi empregado no estudo de regeneração sob as atmosferas de CO₂ e H₂, nas mesmas condições operacionais e por 3 ciclos de uso. Os resultados desses ensaios encontram-se apresentados na Figura 40.

Figura 40 - Desempenho catalítico do catalisador Ni/La-Al, em termos da conversão de CH₄, através de 3 ciclos de reação com regeneração de: a) H₂ e b) CO₂



Fonte: Autor (2022)

A Figura 40 permitiu observar a evolução da reação ao longo do tempo para os 3 ciclos reacionais realizados. No primeiro ciclo, o catalisador parte de uma conversão de aproximadamente 70% e chega a valores próximos aos 30% após 17 h de reação. Como já discutido anteriormente, essa desativação pode ser associada majoritariamente com os depósitos de carbono formados.

Em seguida, foi realizada a regeneração com CO_2 e H_2 e retomada a reação por mais 17 h, caracterizando assim o ciclo 2° (segundo) ciclo de reação. Foi possível verificar (Figura 40), que as primeiras horas após retomada da reação, nos três ciclos, são bastante similares em termos de conversão de CH_4 , o que evidencia a eficiência da regeneração. Entretanto, também se observa que a conversão chega a patamares de aproximadamente 15% de conversão nas horas finais de reação. Este fato ocorre para ambas as atmosferas, porém, para a regeneração com CO_2 , foi possível observar uma suave redução na taxa de desativação. O fato do CO_2 apresentar maior eficiência em confronto com outras atmosferas, também é relatado por Vasconcelos e *et al.* (2018) e por Xie *et al.* (2018), ao confrontarem esta atmosfera com o uso de ar sintético e H_2 . Outro fato relatado por estes autores e confirmado neste trabalho, é que a atividade catalítica não volta majoritariamente ao mesmo patamar. Isto pode ser atribuído há possíveis efeitos de sinterização do catalisador, que seriam causados e/ou intensificados pela temperatura e tempo de operação.

Por outro lado, foi possível observar, Figura 40, que CO_2 e H_2 não se distinguiram grandemente em termos de retomada da atividade catalítica. Entretanto, é possível atribuir este fato ao uso do sistema estruturado, que mesmo em condições adversas, devido às suas características sinérgicas, tende a apresentar melhor desempenho que o sistema em pó, majoritariamente empregado na literatura. Logo, estas melhorias podem causar esta proximidade entre os sistemas regenerados por ambas as atmosferas.

Dito isto, é interessante observar que o uso de H_2 na regeneração, sendo uma reação de hidrogenação, trata-se de uma reação exotérmica esta energia adicional tende a promover possivelmente uma maior sinterização do catalisador, reduzindo assim a sua atividade. Sendo, este um dos pontos negativos de sua utilização nessa operação.

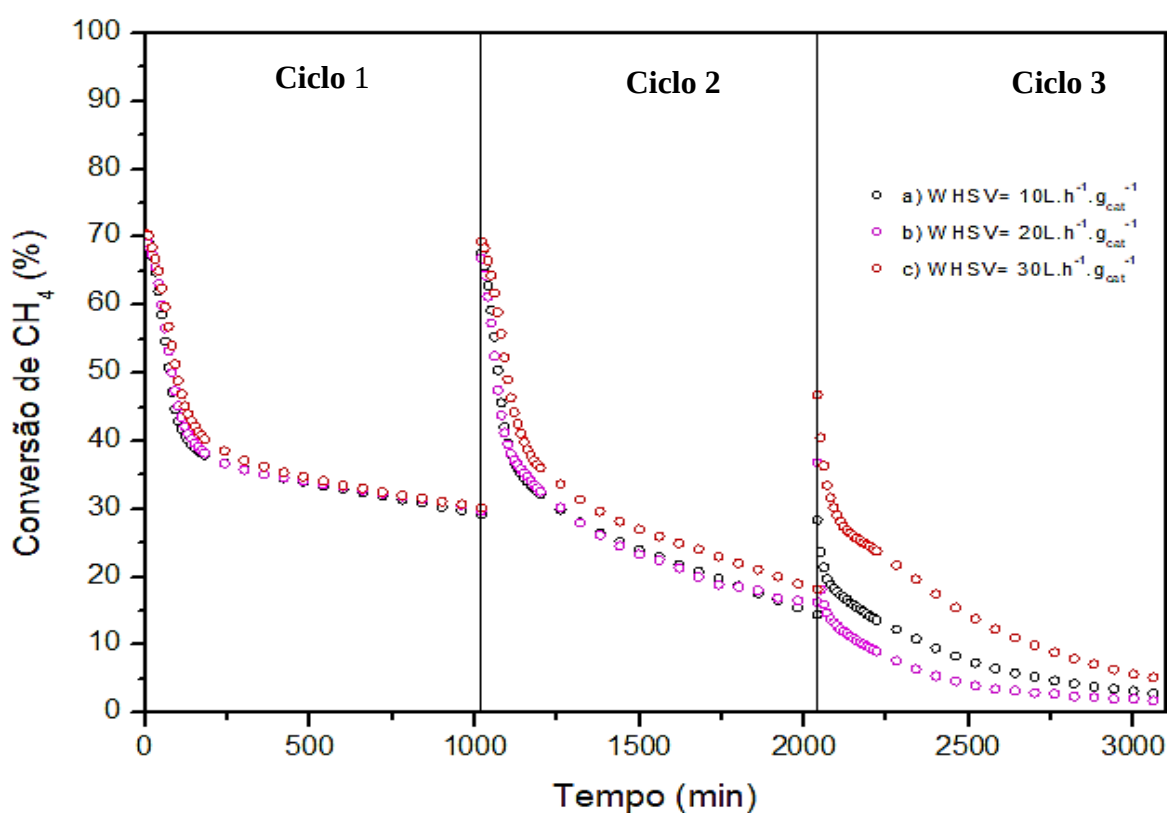
Além disso, outros 2 (dois) fatores podem ser elencados como justificativa para o uso do CO_2 em detrimento do H_2 . O primeiro, relacionado ao a utilização deste poluente ambiental. Além disso, esta forma de reutilizar o gás carbônico tem total sinergia com a técnica de captura e armazenamento e utilização de gás carbônico (CCUS), cujo objetivo

é, justamente, a aplicação deste poluente em uma rota de transformação e/ou reutilização. (UGWU; ZAABOUT; AMINI, 2019; ZHANG, Z. *et al.*, 2020; WIESBERG *et al.*, 2019). O segundo, relacionado ao fato de o H_2 ser um produto de alto valor agregado com papel importante na indústria química. Suas aplicações são inúmeras, vão desde de sua aplicação em células combustível, até o seu uso nas refinarias em processos que requeiram hidro processamento (ZHANG, Q. *et al.*, 2020; SHABRI *et al.*, 2021).

Sendo assim, observando o superior desempenho do CO_2 com relação ao H_2 e os fatores supracitados, decidiu-se seguir com o CO_2 para continuidade do estudo.

Para esta etapa, foram realizados novos ensaios para a obtenção de resultados em termos de outras velocidades espaciais para o CO_2 . Desta forma, foram feitos outros ensaios com as 3 velocidades espaciais de regeneração propostas: $WHSV_{reg}=10, 20$ e $30\text{ L.h}^{-1}g_{cat}^{-1}$, mantendo-se constante as demais variáveis operacionais. Os resultados desses ensaios encontram-se na Figura 41.

Figura 41- Desempenho catalítico do catalisador Ni/La-Al, em termos da conversão de CH_4 , através de 3 ciclos de Reação com regeneração de CO_2 e $WHSV_{reg}$: a) $10\text{ L.h}^{-1}g_{cat}^{-1}$; b) $20\text{ L.h}^{-1}g_{cat}^{-1}$ e c) $30\text{ L.h}^{-1}g_{cat}^{-1}$.



Fonte: Autor (2022)

A partir da Figura 41 foi possível observar um mesmo comportamento para ambas as velocidades espaciais empregadas, tanto no segundo como no terceiro ciclo. É válido ressaltar que, as demais variáveis foram mantidas constantes e por esse motivo o primeiro ciclo de aplicação deve apresentar o mesmo resultado para todos os ensaios, o que foi observado.

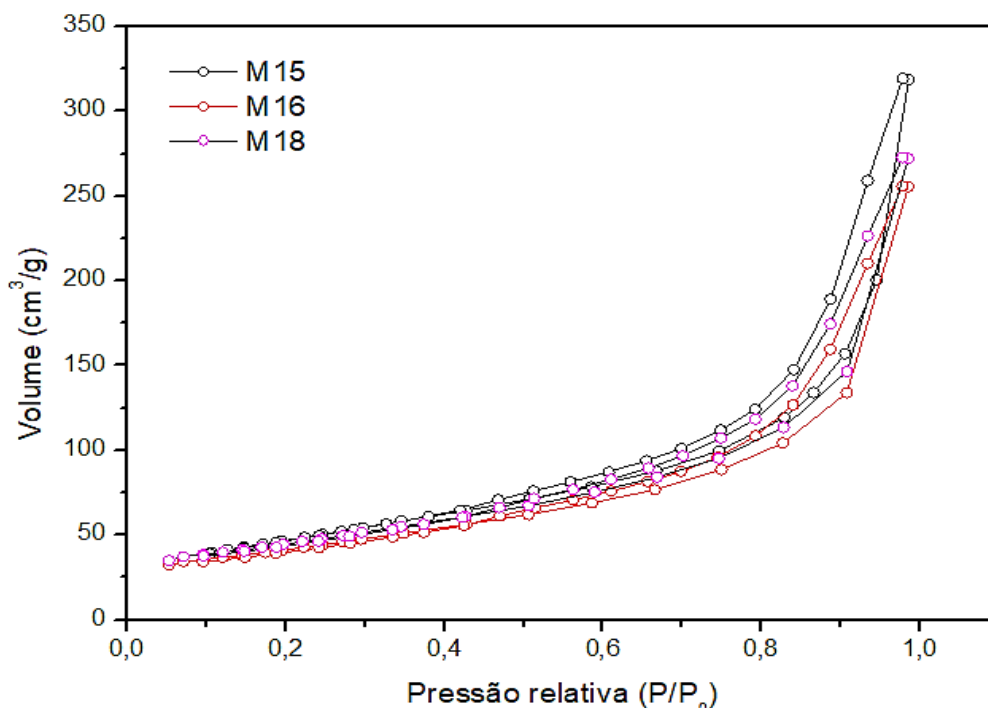
Ainda analisando-se a Figura 41, a partir do segundo ciclo, foi possível observar uma tendência de distanciamento das curvas, estando a maior velocidade espacial associada as maiores conversões. No terceiro ciclo foi possível verificar mais nitidamente o efeito da velocidade espacial sobre a atividade do catalisador, onde a maior velocidade espacial esteve associada com a maior conversão, seguida do $WHSV_{reg}=10 \text{ L.h}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$, e por fim, com menores conversões a $WHSV_{reg}=20 \text{ L.h}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}$. O fato da maior velocidade espacial de regeneração estar associada a maiores conversões levantou as seguintes hipóteses: H1) há um possível efeito de arraste das partículas de carbono que não tem grande aderência e, devido à alta vazão de oxidante, são removidas fisicamente; H2) o efeito de menor tempo espacial proporcionar maior tempo de contato e a remoção química do carbono é superior ao efeito citado em H1 para o caso de $WHSV_{reg}$ intermediária.

Desta forma, afim de se investigar H1 foram feitas duas análises para investigar a afirmativa. Desta forma, foram feitas as seguintes análises:

- 1) Análise de área superficial (adsorção-dessorção de N_2) dos Monolitos, pós reação, utilizados em cada uma das reações.
- 2) Teste de aderência dos Monolitos pós reação, através de metodologia já mencionada.

Desta forma os resultados destas análises discriminados na Figura 42 e nas Tabelas 15 e 16.

Figura 42 - Isotermas de adsorção-dessorção dos Monolitos M15, M16 e M18 pós-reação em ciclos.



Fonte: Autor (2022)

Tabela 15 - Áreas extraídas por análise adsorção-dessorção de N₂ dos Monolitos M15, M16 e M18 pós-reação em ciclos.

Monolito	WHSV _{reg} [L.h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹]	m _{cat.} (mg)	m _{coque} (mg)	m _{coque+cat} (mg)	S _{BET} (m ² .g _{cat+coque} ⁻¹)
M18	10	113	302,5	415,5	116,3
M15	20	109	290,8	399,8	124,5
M16	30	110	350,7	460,7	110,4

Fonte: Autor (2022)

Sendo,

m_{cat.} - Massa de catalisador sobre o Monolito;

m_{coque} - Massa de carbono depositado sobre o Monolito

A partir da análise da Figura 42 e da Tabela 15 foi possível verificar o aumento expressivo das áreas superficiais dos catalisadores devido ao carbono, pois apesar da correção ser feita para a massa total, sabe-se o material majoritariamente presente na superfície do Monolito é o coque, como mostram as imagens de MEV para o catalisador pós-reação. Apesar das proximidades entre as áreas, devido ao fato dos monólitos (M18,

M15 e M16) estarem praticamente a isoconvesão ao fim da reação, é possível correlacionar a influência das áreas específicas pós reação com a atividade catalítica. Desta forma, foi possível verificar que os dados corroboram com os comportamentos vistos na Figura 39, uma vez que o Monolito M16, de menor área superficial, ou seja, com menor superfície de carbono revestida, foi o que apresentou melhor atividade catalítica. Desta forma, pode-se dizer que a atividade catalítica estar inversamente relacionada com a área superficial específica devido a formação de coque: $M16 > M18 > M15$.

Entretanto, é possível ainda tentar reforçar a Hipótese H1 demonstrando a possibilidade de a camada de carbono ter baixa aderência a superfície de catalisador. Para isto, um teste de aderência foi realizado aos monolitos pós reação, cujos resultados encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Aderência de Monolitos do catalisador Ni/La-Al pós reação.

Catalisador	Monolito	Aderência (%)	Média
Ni/La-Al -gasto	M24	81,7	83,6%
	M29	85,6	

Fonte: Autor (2022)

A partir da Tabela 16, foi possível verificar que os valores de aderência da camada de carbono presente nos Monolitos após a reação não possuem valores superiores a 90%, como constatado nos Monolitos frescos (sem uso). Isto significa que os filamentos de matéria carbonácea formada durante a reação sobre a superfície do catalisador têm baixa adesão. Podendo este fato estar associado a uma menor aderência dos filamentos de carbono. Sendo assim, apesar destas análises não serem suficiente, auxiliam parcialmente na explicação do fenômeno.

Ainda nesse contexto, de posse dos dados já discutidos, foi realizada a modelagem de regeneração a partir da proposta de um modelo associada a reativação do material, por parte do CO₂ como atmosfera regeneradora.

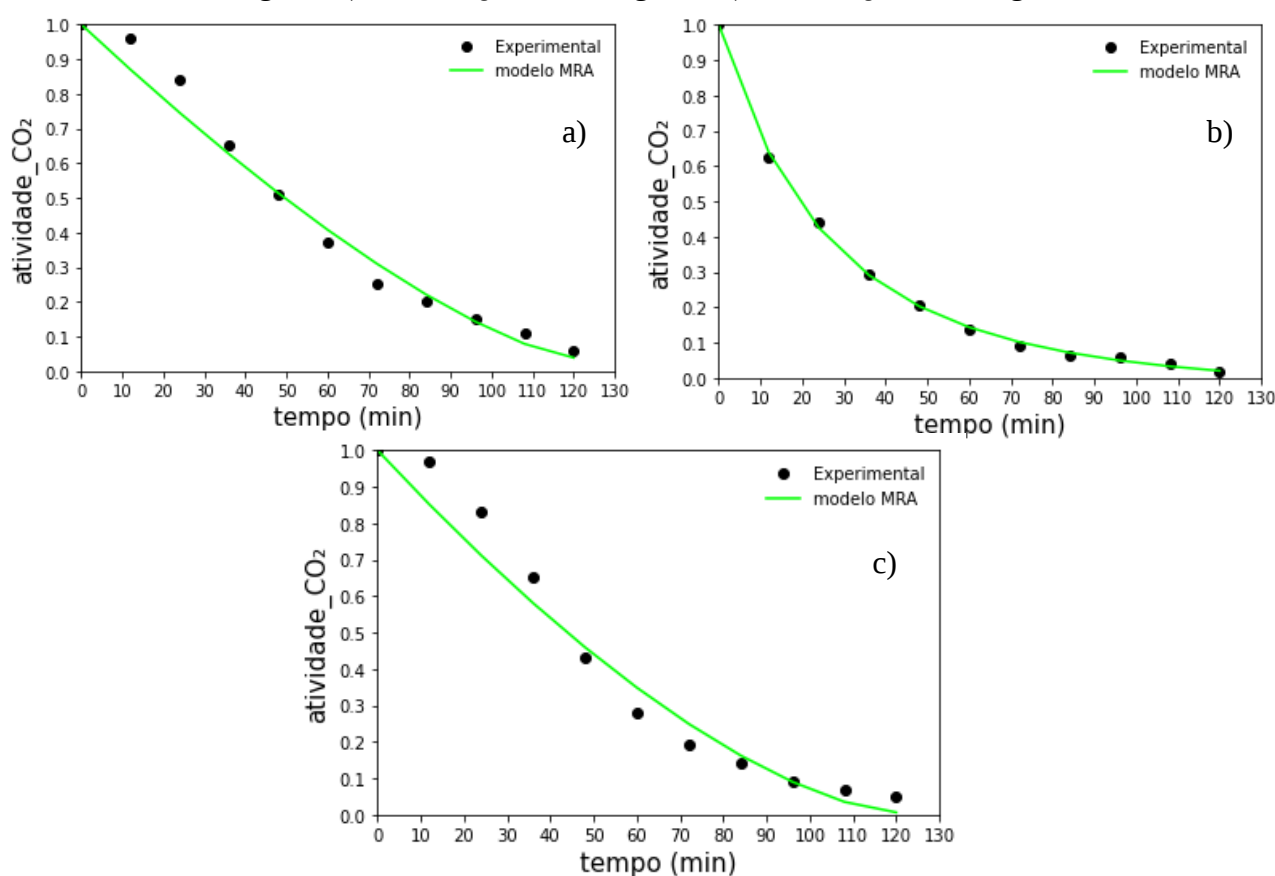
4.6.1 Modelagem regeneração

A modelagem de regeneração foi realizada a partir da aplicação do modelo de regeneração adaptado (MRA), sendo este modelo uma proposta do presente trabalho de pesquisa, com base nas premissas destacadas na metodologia. A modelagem foi aplicada

nos dados obtidos, a partir da variação da velocidade espacial da atmosfera regeneradora (CO_2), sendo utilizado o catalisador Ni/La-Al e submetido ao tempo total de 2 h sob a atmosfera oxidante. Além disso, os demais parâmetros operacionais foram mantidos constantes.

A Figura 43 apresenta o ajuste do MRA para as diferentes velocidades espaciais especificadas.

Figura 43 - Modelagem das Curvas de regeneração (MRA) para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 4$: a) $\text{WHSV}_{\text{reg}} = 10 \text{ L. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; b) $\text{WHSV}_{\text{reg}} = 20 \text{ L. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e c) $\text{WHSV}_{\text{reg}} = 30 \text{ L. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$



Fonte: Autor (2022)

A partir da análise da Figura 43 foi possível identificar a diferença de comportamentos entre as curvas de WHSV_{reg} de $10 \text{ L. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e $30 \text{ L. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, Figura 40a e 40c, quando confrontadas com a velocidade WHSV_{reg} de $20 \text{ L. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, Figura 43c. Este comportamento pode ser explicado pelos efeitos observados no início da regeneração, em que as velocidades de $10 \text{ L. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e $30 \text{ L. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ apresentaram maiores atividades e,

consequentemente, maiores conversões de CO_2 durante a etapa de regeneração. Ainda foi possível verificar que para $\text{WHSV}_{\text{reg}} = 20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, Figura 43b, houve um melhor ajuste ao modelo proposto, sendo este comportamento justificado pela rápida queda de atividade que não é desejável no processo de regeneração.

A partir da modelagem realizada foram obtidos os parâmetros do modelo MRA, presentes na Tabela 17.

Tabela 17 - Parâmetros ajustados do MRA para as diferentes velocidades espaciais do catalisador estruturado Ni/La-Al, na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 4$, nas curvas de desativação.

WHSV ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	RMSE	R^2	F_{estat}	valor-p
10	0,0074	0,9775	0,0917	0,0721
	d	a_s	$\kappa_r (\text{min}^{-1})$	
	$0,2759 \pm 0,1724$	$0,0385 \pm 0,0587$	$0,0112 \pm 0,0012$	
20	RMSE	R^2	F_{estat}	valor-p
	0,0002	0,9886	0,0025	0,0020
	d	a_s	$\kappa_r (\text{min}^{-1})$	
30	$1,2879 \pm 0,1314$	$0,0363 \pm 0,0312$	$0,0363 \pm 0,0011$	
	RMSE	R^2	F_{estat}	valor-p
	0,0137	0,9634	0,1234	0,0970
	d	a_s	$\kappa_r (\text{min}^{-1})$	
	$0,3497 \pm 0,2526$	$0,0061 \pm 0,0775$	$0,0127 \pm 0,0018$	

Fonte: Autor (2022)

A partir da avaliação da Tabela 17 foi possível verificar que o maior valor de κ_r foi atribuído a $\text{WHSV}_{\text{reg}} = 20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, concordando com o resultado observado pelas conversões alcançadas nos ciclos regenerativos estudados. Desta forma, esse comportamento pode estar associado ao menor grau de regeneração promovido nesta velocidade. Observou-se também que a_s apresentou seu menor valor para $\text{WHSV}_{\text{reg}} = 30 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, maior velocidade espacial, o que pode estar associado ao fato de que nesta velocidade um menor tempo de contato é proporcionado entre atmosfera oxidante e o coque, gerando assim menores conversões na regeneração, e assim menor atividade residual ao final do processo. Ao observar-se os valores de d , foi possível concluir que o

valor que se distingue é o de $WHSV_{reg} = 20 \text{ L. h}^{-1}g_{cat}^{-1}$, associado justamente ao fato de a curva experimental ter maior acentuação da queda da atividade.

Além disso, foi possível realizar uma avaliação dos parâmetros estatísticos associados ao modelo, ainda na Tabela 17. Os valores observados de R^2 indicaram bons ajustes dos dados experimentais ao MRA ($R^2 > 0,90$). O menor valor de RMSE foi observado para $WHSV_{reg} = 20 \text{ L. h}^{-1}g_{cat}^{-1}$, indicando melhor representação dos dados experimentais nessas condições. Os valores de $F_{estat} < F_{crítico}$ ($F_{crítico} = 3,438$; graus de liberdade = 8) indicaram que não houve diferenças significantes entre os dados experimentais e os previstos. Contudo, o $0,0020 \leq \text{valor-p} \leq 0,0970$ indicou que o nível de confiança do modelo variou entre 90,3% e 98%, sendo $WHSV_{reg}$ intermediária a que apresentou maior grau de confiança (acima dos 95%).

Desta forma, foi possível concluir que os dados experimentais apresentaram bons ajustes ao modelo proposto, fato este associado a coerência dos parâmetros obtidos para o modelo, assim como pelos valores dos parâmetros estatísticos obtidos indicando baixos desvios entre os dados experimentais e os revisto pelo modelo MRA, proposto.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas caracterizações dos catalisadores frescos Ni/Al e Ni/La-Al, utilizados neste trabalho, permitiram as seguintes conclusões: A análise Adsorção-dessorção de N₂ mostrou que os catalisadores tem perfil mesoporoso e apresentam histerese do tipo H1. Os resultados da RTP mostraram o efeito benéfico do La ao catalisador refletindo em uma maior redutibilidade para o Ni/La-Al. Na técnica de DRX foram observados os picos associados as diferentes espécies de óxidos presentes, apontando que o Ni/La-Al possui menor Dm que o Ni/Al associado a uma melhor dispersão da fase ativa daquele catalisador.

A avaliação catalítica associada a razão de alimentação CH₄/CO₂ e aplicada aos catalisadores em pó permitiu as seguintes conclusões: À medida que a razão CH₄/CO₂ decresce, a conversão de CH₄ aumenta para ambos os catalisadores, e o excesso de CO₂ atua na oxidação do coque formado. Quando a razão CH₄/CO₂ cresce há uma diminuição das conversões de CH₄ associada a deposição de coque. Por fim, observou-se que o Ni/La-Al apresentou menor tendência a desativação, em todas as proporções testadas, onde na situação mais desfavorável foi a razão CH₄/CO₂ = 4, assim evidenciando o efeito do La como mitigador da desativação por coque.

A avaliação catalítica e aplicada aos catalisadores estruturados (sistema monolítico) permitiu concluir que o sistema estruturado (monolito), para ambos os catalisadores, apresentou melhor desempenho, atividade catalítica cerca de 20% maior, que os catalisadores em pó.

As caracterizações do material pós-reação possibilitaram as seguintes conclusões: O DRX indicou um pico característico de um carbono com grau de cristalinidades. Na espectroscopia Raman foi verificado que a adição de lantânio gerou redução no grau de dureza do carbono. A análise ainda demonstrou que um decréscimo da razão CH₄/CO₂ há um maior grau de grafitação, que o excesso de CO₂ pode atuar na oxidação do carbono mais brando (amorfo) disponível, restando assim, carbono com maior dureza (grafítico). A técnica ainda constatou que a adição de lantânio fornece mais oxigênio ao meio, oxidando carbono brando e restando assim o grafítico. Na análise de TGA demonstrou a predominância de carbono grafítico em todas as amostras. A técnica indicou uma menor quantidade de coque depositado Ni/La-Al. A impregnação dos catalisadores Ni/Al e Ni/La-Al na superfície dos Monolitos ocorreu de forma linear e apresentou uma aderência, maior que 90%.

O estudo de desativação aplicado ao sistema monolítico Ni/La-Al possibilitou verificar que nas diferentes velocidades espaciais o comportamento das curvas em relação a taxa de desativação pôde ser atribuído ao efeito do lantânio que tende a retardar a desativação por coque

do catalisador. O aumento da velocidade espacial reduziu a conversão, associando este comportamento aos efeitos de menor tempo de residência. Na modelagem de desativação observou-se que os dados tiveram melhor ajuste ao modelo MDAR1 de acordo com os melhores valores estatísticos, como o $R^2_{\text{MDAR } 1} > R^2_{\text{MDAR } 2}$. O comportamento do crescimento do valor de φ_d e a diminuição de a_s no sentido do aumento de WHSV pôde ser associado a uma maior desativação. Foi possível verificar que o maior valor de a_s esteve associado ao catalisador que apresenta menor taxa de desativação, Ni/La-Al.

O estudo de regeneração revelou o CO₂ como a melhor alternativa a recuperação do catalisador. Observou-se ainda que a maior velocidade espacial para o CO₂ esteve associada com a maior conversão na reação, resultado atrelado a vazão do oxidante. Na modelagem de regeneração os dados experimentais tiveram bons ajustes ao modelo MRA1 proposto, apresentando R^2 superiores a 0,95 e valores de RMSE abaixo de 5%. O maior valor de κ_r , atribuído a $\text{WHSV}_{\text{reg}} = 20 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, indicou a menor atividade e consequente menor recuperação. O menor valor de a_s foi visto para $\text{WHSV}_{\text{reg}} = 30 \text{ L. h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, associado ao menor tempo de contato na regeneração.

REFERÊNCIAS

- ABDELSADEK, Z., SEHAILIA, M., HALLICHE, D., GONZALEZ-DELACRUZ, V. M., HOLGADO, J. P., BACHARI, K., CABALLEROD A., CHERIFI, O. In-situ hydrogasification/regeneration of NiAl-hydrotalcite derived catalyst in the reaction of CO₂ reforming of methane: A versatile approach to catalyst recycling. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 14, p. 98–105, 2016.
- ABDULKAREEM G., A., MIJAN, N.-A., & TAUFIQ.-YAP, H. Y. Nanomaterials: An Overview of Nanorods Synthesis and Optimization. **Nanorods and Nanocomposites**. doi:10.5772/intechopen.84550, 2020.
- AGUERO, F.N.; BARBERO, B.P.; ALMEIDA, L.C.; MONTES, M.; CADÚS, L.E. MnO_x supported on metallic monoliths for the combustion of volatile organic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 218–223, 2011.
- AGROFIOTIS, C.; VON STORCH, H.; ROEB, M.; SATTLER, C. Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 29, p. 656–682, 2014.
- ANDRADE, T. M. de, MARIANI, F. Q., NUNES JÚNIOR, C. V., DALPASQUALE, M., DANCZUK, M., ANAISSI, F. J. Compreendendo as propriedades (estrutural, espectroscópica, colorimétrica e térmica) de sais de níquel. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 23(1), 2018.
- AKRI, M.; ACHAK, O.; GRANGER, P.; WANG, S.; BATIOT-DUPEYRAT, C.; CHAFIK, T. Autothermal reforming of model purified biogas using an extruded honeycomb monolith: A new catalyst based on nickel incorporated illite clay promoted with MgO. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 377–389, 2018.
- ALENAZEY, F. S. Utilizing carbon dioxide as a regenerative agent in methane dry reforming to improve hydrogen production and catalyst activity and longevity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39(32), p. 18632–18641, 2014.
- AL-FATESH, AHMED S.; NAEEM, MUHAMMAD A.; FAKEEHA, ANIS H.; ABASAEED, AHMED E. Role of La₂O₃ as Promoter and Support in Ni/γ-Al₂O₃ Catalysts for Dry Reforming of Methane. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22(1), p. 28–37, 2017.
- ALMEIDA, L. C., ECHAVE, F. J., SANZ, O., CENTENO, M. A., ARZAMENDI, G., GANDÍA, L. M., SOUZA-AGUIAR, E. F., ODRIÓZOLA, J. A., MONTES, M. Fischer-Tropsch synthesis in microchannels. **Chemical Engineering Journal**, v. 167(2-3), p. 536–544, 2011.
- ALMEIDA, L. C.; MONTES, M.; OIHANE S.; ODRIÓZOLA, J. A.; FALABELLA E. Method for preparing structured catalytic systems, WO2014085890A1. 2012, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR2013000542, título: "Method for preparing structured catalytic systems, WO2014085890A1", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 07/12/2012; Depósito PCT: 07/12/2012
- ALVES, H. J.; BLEY JUNIOR, C.; NIKLEVICZ, R. R. ; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, Oxford, v. 38, n.13, p. 5215–5225, 2013.

APOORVA M. R, GANAPATI D.Y. Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 98, Issue 1, 2021.

ARAMOUNI, N. A. K., TOUMA, J. G., TARBOUSH, B. A., ZEAITER, J., AHMAD, M. N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2570–2585, 2018

BANG, S., HONG, E., BAEK, S. W., & SHIN, C.-H. Effect of acidity on Ni catalysts supported on P-modified Al₂O₃ for dry reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 303, p. 100–105, 2018.

BARTHOLOMEW C. H., FARRAUTO, R. **Fundamentals of industrial catalytic processes** 2ed, John Wiley & Sons, New Jersey- USA, 2005.

BENGUERBA, Y., DEHIMI, L., VIRGINIE, M., DUMAS, C., ERNST, B. Modelling of methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst in a fixed-bed catalytic reactor. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 114(1), p. 109–119, 2014.

BIAN Z., ZHONGY W., YU Y., WANG Z., JIANG B., KAWI S. Dry reforming of methane on Ni/mesoporous-Al₂O₃catalysts: Effect of calcination temperature, **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021.

BOBADILLA, L. F., GARCILASO, V., CENTENO, M. A., ODRIOZOLA, J. A. Monitoring the Reaction Mechanism in Model Biogas Reforming by In Situ Transient and Steady-State DRIFTS Measurements. **Chemistry e Sustainability - ChemSusChem**, v. 10(6), p. 1193–1201, 2017.

CHARISIOU, N. D., BAKLAVARIDIS, A., PAPADAKIS, V. G., GOULA, M. A. Synthesis Gas Production via the Biogas Reforming Reaction Over Ni/MgO–Al₂O₃ and Ni/CaO–Al₂O₃ Catalysts. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7(4), p. 725–736, 2016.

CHONG, C. C., CHENG, Y. W., SETIABUDI, H. D., AINIRAZALI, N., Vo, D.-V. N., ABDULLAH, B. Dry reforming of methane over Ni/dendritic fibrous SBA-15 (Ni/DFSBA-15): Optimization, mechanism, and regeneration studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 8507-8525, 2020.

CORELLA, J.; Adanez, J.; Monzon, A. Some Intrinsic Kinetic Equations and Deactivation Mechanisms Leading to Deactivation Curves with a Residual Activity. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27 (3), p. 375–381, 1988.

DAMYANOVA S., PAWELEC B., PALCHEVA R., KARAKIROVA Y., SANCHEZ M. C. C., TYULIEV G., GAIGNEAUX E, FIERRO, J. L. G. Structure and surface properties of ceria-modified Ni-based catalysts for hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 340–353, 2017.

DAN, M., LAZAR, D., REDNIC, V., ALMASAN, V. Methane steam reforming over Ni/Al₂O₃ promoted by CeO₂ and La₂O₃. **Revue Roumaine de Chimie**. V. 56, p. 643-649, 2011.

DAMASKINOS, C. M., ZAVAŠNIK, J., DJINOVIĆ, P., EFSTATHIOU, A. M. Dry reforming of methane over Ni/Ce_{0.8}Ti_{0.2}O_{2-δ}: The effect of Ni particle size on the carbon pathways

studied by transient and isotopic techniques. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 296, 120321, 2021.

MOURA-NICKEL C. D., FLORENCIANO J. T. O., SCARATTI, MOREIRA P. G. R. F. M.; JOSÉ H. J., Regeneration process using CO₂ in situ of Ni-Y₂O₃-Al₂O₃ aerogel spent catalysts from dry reforming with continuous syngas production, **Chemical Engineering Science**, 2020.

DE LA CRUZ, F. V. G., MARTINEZ, H. A., GRACIA, P. M. A. Deactivation of Ni-SiO₂ catalysts that are synthesized via a modified direct synthesis method during the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, 117455, 2020.

DEREVICH, I. V.; HERMOLAEV, V. S.; MORDKOVICH, V. Z. Modeling of hydrodynamics in microchannel reactor for Fischer–Tropsch synthesis. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, p. 1695-1708, 2012.

ENTEZARY, B., KAZEMEINI, M. Improved H₂ production from the APR of polyols in a microreactor utilizing Pt supported on a CeO₂Al₂O₃ structured catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, p. 21777-21790, 2018.

FOGLER, Scott H. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FONSECA, D. R. O., RABELO-NETO, R. C., SIMÕES, R. C. C., MATTOS, L. V., & NORONHA, F. B. Pt supported on doped CeO₂/Al₂O₃ as catalyst for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2019.

GOKON, N., YAMAWAKI, Y., NAKAZAWA, D.; KODAMA, T. Kinetics of methane reforming over Ru/γ-Al₂O₃-catalyzed metallic foam at 650–900°C for solar receiver-absorbers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36(1), p. 203–215, 2011.

GOSCIANSKA J., PIETRZAK R., MATOS, J. Catalytic performance of ordered mesoporous carbons modified with lanthanides in dry methane reforming. **Catalysis Today**, v. 301, p. 204–216, 2018.

GUETTEL, R.; TUREK, T. Comparison of different reactor types for low temperature Fischer–Tropsch synthesis: A simulation study. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 5, p. 955–964, mar. 2009.

GUINET M.; CERQUEIRA H. S; FIGUEIREDO J. L.; RIBEIRO F. R. **DESATIVACAO E REGENERACAO DE CATALIZADORES**, LISBOA- PORTUGAL : GULBENKIAN, 2008.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis. A Practical Approach**, 2ed, Wiley-VCH, Weiheim, Germany, 2006.

HASHEMNEJAD, S. M., PARVARI, M. Deactivation and Regeneration of Nickel-Based Catalysts for Steam-Methane Reforming. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32(1-2), p. 273–279, 2011.

HAMZAH A. B., FUKUDA T., OOKAWARA S., S. YOSHIKAWA, MATSUMOTO H. Process intensification of dry reforming of methane by structured catalytic wall-plate microreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 412, 128636, 2021.

HUANG C., XU C., WANG B., HU X., LI J., LIU J., JIE L., LI C. High production of syngas from catalytic steam reforming of biomass glycerol in the presence of methane. **Biomass and Bioenergy**, v. 119, p. 173–178, 2018.

HORLYCK, J., LAWREY, C., LOVELL, E. C., AMAL, R., SCOTT, J. Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic NiCo catalysts for dry reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 352, p. 572–580, 2018.

International Energy Agency (IEA). Disponível em: < <https://webstore.iea.org/2018-global-status-report> > Acesso em 18 nov. 2019.

KATHERIA, S., DEO G., KUNZRU D. Rh-Ni/MgAl₂O₄ catalyst for steam reforming of methane: Effect of Rh doping, calcination temperature and its application on metal monoliths. **Applied Catalysis A**, v. 570, p. 308–318, 2018.

KARACAN, C. Ö., RUIZ, F. A., COTÈ, M., PHIPPS, S. Coal mine methane: A review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction. **International Journal of Coal Geology**, v. 86(2-3), p. 121–156, 2011.

KATHIRASER, Y., OEMAR, U., SAW, E. T., LI, Z., KAWI, S. Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v.278, p. 62–78, 2015.

KOUCHACHVILI, L.; ENTCHEV, E. Power to gas and H₂ /NG blend in SMART energy networks concept. **Renewable Energy**, v. 125, p. 456–464, 2018.

LEE, J.-U.; HAN, J.-H.; LEE, I.-B. A Multiobjective Optimization Approach for CCS Infrastructure Considering Cost and Environmental Impact. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 14145–14157, 2012

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Tradução da 3. ed. americana. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2000.

LEVENSPIEL O, Experimental search of a simple rate equation to describe deactivating porous catalyst particles, **J. Catal.**v. 25, p. 265–272, 1972.

LI, L., CHEN, J., ZHANG, Q., YANG, Z., SUN, Y., & ZOU, G. Methane dry reforming over activated carbon supported Ni-catalysts prepared by solid phase synthesis. **Journal of Cleaner Production**, 2020.

LIMA, Andresa J. C. **Desativação e regeneração de catalisadores zeolíticos (HY E HZSM-5) utilizados em craqueamento catalítico fluidizado (FCC)**. 2015. 93f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

LIU, W., Li, L., ZHANG, X., WANG, Z., WANG, X., & PENG, H. Design of Ni-ZrO₂@SiO₂ catalyst with ultra-high sintering and coking resistance for dry reforming of methane to prepare syngas. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 27, p. 297–307, 2018.

LOTINA S. A., DAZA, L. Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39(8), p. 4089–4094, 2014.

LUISETTO, I., TUTI, S., BATTOCCHIO, C., LO MASTRO, S., & SODO, A. Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. **Applied Catalysis A: General**, v. 500, p. 12–22, 2015.

MARK M.F, MAIER W. F, MARK F. Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane. **Chem Eng Technol** , v. 20(6), p. 361–370, 1997.

MARKOS, J., A. BRUNOVSKA, and J. ILAVSKY, “Modelling of Catalytic Reactors with Catalyst Deactivation: IV. Parameter Estimation of the Rate Equations of Heterogeneous Catalyst Deactivation,” **Chem. Papers**, v. 41, p. 375, 1987.

MELO, D. M. A.; OLIVEIRA V. G.; PEDROSA A. M. G.; PIMENTEL P. M.; GOMES D. K. S.; FERNANDES J. D. G.. Síntese, caracterização e propriedades de sistemas contendo óxidos de lantânio, cério e níquel obtidos pelo método dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 52, p. 245-248, 2006.

METIN H, ESEN R: Annealing effects on optical and crystallographic properties of CBD grown CdS films. **Semicond Sci Technol** 2003, v.8, p. 647-654, 2003.

MONZÓN, A. B. **Catalisis Una Ciencia Multidisciplinar Con Presente Y Futuro**, Pg. 205-213. Servicio Editorial, Universidad del País Vasco, Spanish, 1997. ISBN -9788475859088 / 8475859089.

MONZÓN, A., ROMEO, E., & BORGNA, A. (2003). *Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models*. *Chemical Engineering Journal* 94 (2003) 19–28.

MURPHY, D. M., MANERBINO A., PARKER M., BLASI J., KEE R. J., SULLIVAN N. P. (2013). Methane steam reforming in a novel ceramic microchannel reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38(21), p. 8741–8750, 2013.

NIU, J., GUO, F., RAN, J., QI, W., YANG, Z. Methane dry (CO₂) reforming to syngas (H₂/CO) in catalytic process: From experimental study and DFT calculations. **International Journal of Hydrogen Energy**. doi:10.1016/j.ijhydene.2020.08.067 , *in press*, 2020.

NOCITO, F., DIBENEDETTO, A., Atmospheric CO₂ Mitigation Technologies: Carbon Capture Utilization and Storage (CCUS), **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 21, p. 34-43, 2020.

OLAH, G. A., GOEPPERT, A., CZAUN, M., PRAKASH, G. K. S. Bi-reforming of Methane from Any Source with Steam and Carbon Dioxide Exclusively to Metgas (CO–2H₂) for Methanol and Hydrocarbon Synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135(2), p. 648–650, 2013.

ÖZKARA A., Ş.; ERHAN A. A. A comparative study on the kinetics of carbon dioxide reforming of methane over Pt–Ni/Al₂O₃ catalyst: Effect of Pt/Ni Ratio. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 542–549, 2013.

PARK, J. H.; YEO, S.; KANG, T. J.; HEO, I.; LEE, K. Y.; CHANG, T. S. Enhanced stability of Co catalysts supported on phosphorus-modified Al₂O₃ for dry reforming of CH₄. **Fuel**, v. 212, n. September 2017, p. 77–87, 2018.

POMPEO, F., GAZZOLI, D., NICHIO, N. N. Stability improvements of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts to obtain hydrogen from methane reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34(5), p. 2260–2268, 2009.

RIBEIRO, L.N., FONSECA, A.C.S., SILVA, E.F.M., OLIVEIRA, E.D.C., RIBEIRO, A.T.S., MARANHÃO, L.C.A., PACHECO, J.G.A., MACHADO, G., ALMEIDA, L.C. Residue-based TiO₂/PET photocatalytic films for the degradation of textile dyes: A step in the development of green monolith reactors. **Chemical Engineer Process**, v. 147, p.107792, 2020.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Rev. Bras. Ensino Física**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 1-9, 2012.

SANTAMARIA, L., ARREGI, A., LOPEZ, G., ARTETXE, M., AMUTIO, M., BILBAO, J., OLAZAR, M. Effect of La₂O₃ promotion on a Ni/Al₂O₃ catalyst for H₂ production in the in-line biomass pyrolysis-reforming. **Fuel**, v. 262, 116593, 2020.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1ed. Synergia, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

SHABRI, H. A., OTHMAN, M. H. D., MOHAMED, M. A., KURNIAWAN, T. A., JAMIL, S. M. Recent progress in metal-ceramic anode of solid oxide fuel cell for direct hydrocarbon fuel utilization: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 212, 106626, 2021.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8. ed. norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2009, 999p.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J. ; NONO, M. A. C. **CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS**. Apostila Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) - Ministério da Ciência e Tecnologia, código: NPE-15252-PUD/198, 2008. Disponível em: <http://mtc-m16c.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-18@80/2008/07.08.15.19/doc/publicacao.pdf>. Acessado em: 22.03.2021 as 12:50.

SELVARAJAH, K., PHUC, N. H. H., ABDULLAH, B., ALENAZEY, F., DAI-VIETVO, V. N. Syngas production from methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42(1), p. 269–288, 2016.

SPATH PL; DAYTON DC. **Preliminary screening-technical and economic assess-ment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas** (Department of Energy, USA). USA: National Renew-able Energy Laboratory, Colorado, USA Technical Report No.: NREL/TP-510-34929; 2003

STROUD T., SMITH T. J., LE SACHÉ E., SANTOS J. L., CENTENO M. A., ARELLANO-GARCIA H., ODRIOZOLA J. A., REINA T. R. Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂ -Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, p. 125–135, 2018.

THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges. **Adsorption**, v. 20, p. 233–250, 2014.

UGWU, A., ZAABOUT, A., AMINI, S. An advancement in CO₂ utilization through novel gas switching dry reforming. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 90, Article number: 102791, 2019.

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

VASCONCELOS B. R., PHAM MINH D., SHARROCK P., NZIHOU A. Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. **Catalysis Today**, v. 310, p. 107–115, 2018.

WANG, F., WANG, Y., ZHANG, L., ZHU, J., HAN, B., FAN, W., XUB L., YUC H., WEIJIE C., ZHONGCHENG L., ZHIYONG D.*, WEIDONG S. Performance enhancement of methane dry reforming reaction for syngas production over Ir/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-nanorods catalysts. **Catalysis Today**, 2019.

WENLONG M., FENGYUN M., YAYA M., XING F. The optimization of Ni–Al₂O₃ catalyst with the addition of La₂O₃ for CO₂–CH₄ reforming to produce syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p.24510-524, 2019.

WIESBERG, I. L.; BRIGAGÃO, G. V., ARAÚJO, O., DE MEDEIROS, J. L. Carbon dioxide management via exergy-based sustainability assessment: Carbon Capture and Storage versus conversion to methanol. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 112, p.720-732, 2019.

WOLFBEISSER, A., SOPHIPHUN, O., BERNARDI, J., WITTAYAKUN, J., FÖTTINGER, K., & RUPPRECHTER, G. Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. **Catalysis Today**, v. 277, p. 234–245, 2016.

WU L., XIE X., REN H., GAO X. A short review on nickel-based catalysts in dry reforming of methane: Influences of oxygen defects on anti-coking property. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, p. 153-160,, 2020.

XIE, Z., YAN, B., KATTEL, S., LEE, J. H., YAO, S., WU, Q., RUIC N., Gomez E., LIUC Z., XUF W., ZHANG L., CHEN, J. G. Dry reforming of methane over CeO₂ -supported Pt-Co catalysts with enhanced activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 236, p. 280–293, 2018.

XIE, Z., LIAO, Q., LIU, M., YANG, Z., ZHANG, L. Micro-kinetic modeling study of dry reforming of methane over the Ni-based catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 153, p. 526–537, 2017.

XIUJIE, M; SHUHONG, Z.; YANJUN, L.; ZHIGUI, W.; ZIJUN, W.; XIEQING, W. Characterization Of Catalytic Cracking Catalyst Regenerated By Gasifying Depositd Coke. **China Petroleum Processin and Petrochemical Technology**. v. 12, n.1, p. 5–12, 2010.

XU L., LIU W., ZHANG X., TAO L., XIA L., XU X., FANG X., SONG, J., ZHOU W., WANG X. . Ni/La₂O₃ Catalysts for Dry Reforming of Methane: Insights into the Factors Improving the Catalytic Performance. **ChemCatChem**. v. 11, p.2887-2889, 2019.

YASYERLI, S., FILIZGOK, S., ARBAG, H., YASYERLI, N., DOGU, G. Ru incorporated Ni–MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36(8), p. 4863–4874, 2011.

ZAMBRANO, D., SOLER, J., HERGUIDO, J., MENÉNDEZ, M. (2019). Kinetic Study of Dry Reforming of Methane Over Ni–Ce/Al₂O₃ Catalyst with Deactivation. **Topics in Catalysis**, v. 62, pages456–466, 2019.

ZHANG, Z., WANG, T., BLUNT, M. J., ANTHONY, E. J., PARK, A.-H. A., HUGHES, R. W., WEBLEY, P. A., YAN, J. Advances in carbon capture, utilization and storage. **Applied Energy**, v. 278, 115627, 2020.

ZHANG, Q., YANG, Y., FENG, X., YANG, M., ZHAO, L. The integration of hybrid hydrogen networks for refinery and synthetic plant of chemicals. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, p. 1473 -1487, 2020.

ZHAO, Y.; CHEN, G.; YE, C.; YUAN, D. Q. Gas–liquid two-phase flow in microchannel at elevated pressure. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 122-132, 2013.

ZHOU H., ZHANG T., SUI Z., ZHU Y.-A., HAN C., ZHU K., ZHOU, X. A single source method to generate Ru-Ni-MgO catalysts for methane dry reforming and the kinetic effect of Ru on carbon deposition and gasification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 233, p. 143–159, 2018.

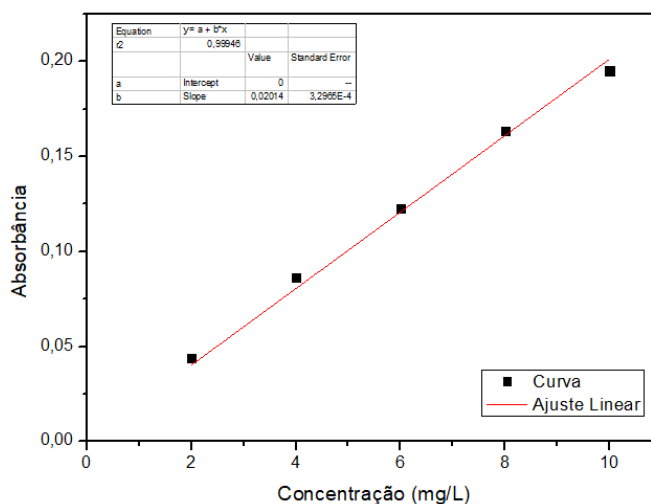
APÊNDICE A – CÁLCULOS UTILIZADOS NAS FORMULAÇÕES DOS CATALISADORES EM PÓ E ESTRUTURADO.

Massas a Serem utilizadas na formulação do catalisador Ni/Al₂O₃ e Ni/La₂O₃-Al₂O₃.

Componente	Massa (g)
Água (H ₂ O)	60g
PVA	2,0819g
Sal de Ni [Ni(NO ₃) ₂ .6.H ₂ O]	14,0232g
Suporte (γ-Al ₂ O ₃ ou La ₂ O ₃ γ-Al ₂ O ₃)	15g
Nyacol	2,2772g

APÊNDICE B - CURVA DE CALIBRAÇÃO DA E.A.A. E CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DE Ni NOS CATALISADORES.

Curva de calibração das análises de Espectroscopia de Absorção Atômica



Cálculo do % de Ni

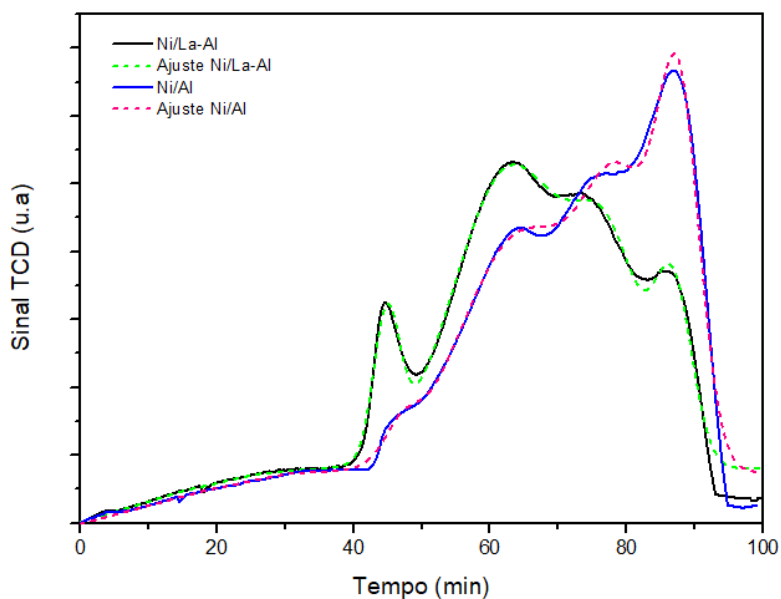
nos catalisadores

$$\%Ni = \text{Concentração de Ni} \left(\frac{mg}{L} \right) \times \left(\frac{1000ml}{\text{massa amostra (mg)} * 0,15} \right) * 10^{-3}$$

Em que,

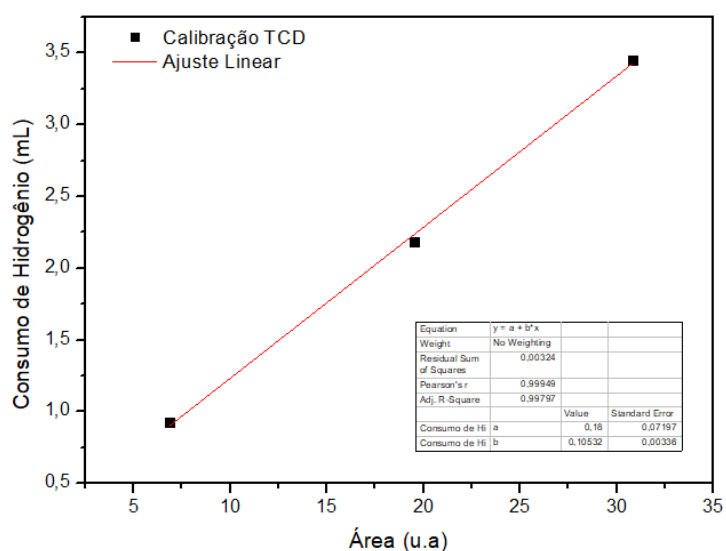
0,15 = Teor teórico de níquel na amostra.

APÊNDICE C - AJUSTE DOS ESPECTROS OS CATALISADORES: Ni/Al E Ni/La-Al



Área Total dos picos: Ni/Al = 8,2533 (u.a), Ni/La-Al = 8,6514 (u.a).

APÊNDICE D - CURVA DE CALIBRAÇÃO RTP – CHEMISORB E CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DO CONSUMO TEÓRICO DE H₂



Cálculo para o consumo a partir do ajuste:

$$V_{H_2} (mL) = 0,1053 * (\text{Área total reportada}) + 0,18$$

APÊNDICE E - CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DO CONSUMO TEÓRICO DE H_2

Inicialmente é válido ressaltar que os cálculos foram realizados levando em consideração que a massa de níquel é aproximadamente 0,003g em cada composto, valor que corresponde a 15% da massa total do catalisador.

Considerando a reação: $NiO + H_2 \rightarrow Ni^0 + H_2O$

Verifica-se então que a quantidade teórica é calculada na razão 1:1 entre H_2 e Ni^0 . Considerando-se a massa molar do $Ni^0 = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$

Assim, O número de moles de H_2 é dado por:

$$m_{H_2} = \frac{MM_{H_2} * m_{Ni^0}}{MM_{Ni^0}} = \frac{2(g/mol) * 0,003g}{58,7(g/mol)} = 1,022 * 10^{-4}g$$

$$N_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{MM_{H_2}} = \frac{1,022 * 10^{-4}g}{2(g/mol)} = 5,11 * 10^{-5} \text{ mol}$$

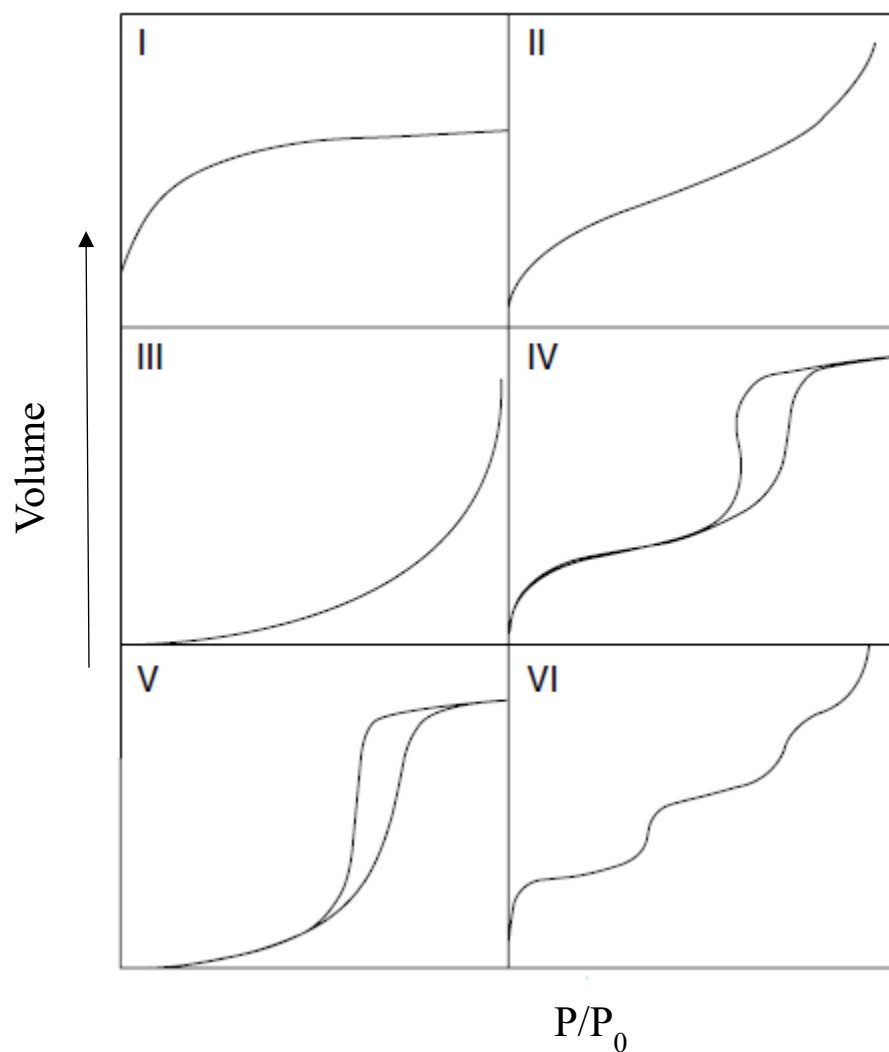
Como o software calcula o consumo de H_2 nas CNTP, é possível realizar essa conversão com o volume molar de $22400 \text{ mL.mol}^{-1}$

Assim o volume de H_2 consumido será de:

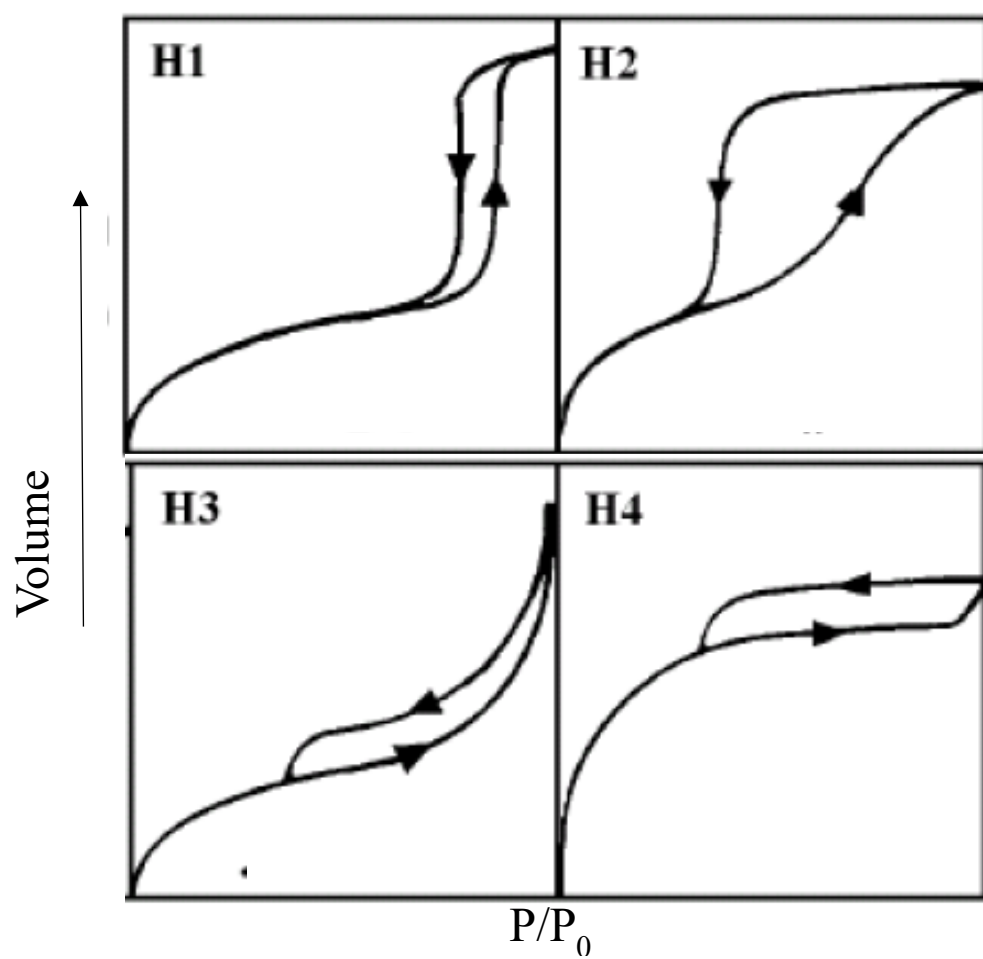
$$V_{H_2} = N_{H_2} * V_m^{CNTP} = 5,11 * 10^{-5} \text{ mol} * 22400 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} = 1,145 \text{ mL}$$

Realizando a divisão pela massa de amostra utilizada em cada experimento que é cerca de 20mg, chega-se ao consumo teórico por grama de amostra.

$$V_{H_2}(\text{mL. g}^{-1}) = \frac{1,14 \text{ mL}}{0,02} = 57,25 \text{ mL. g}^{-1}$$

ANEXO A – TIPOS DE ISOTERMAS

Fonte: Adaptado de Schmal (2011).

ANEXO B – TIPOS DE HISTERESES.

Fonte: Adaptado de Thommes, Cychosz (2014).