



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

ANDRÉ TEODÓSIO DE SOUZA RIBEIRO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ESTRUTURADOS À BASE DE Ni E Rh
APLICADOS A PROCESSO DE MITIGAÇÃO DE CO₂**

Recife

2023

ANDRÉ TEODÓSIO DE SOUZA RIBEIRO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ESTRUTURADOS À BASE DE Ni E Rh
APLICADOS A PROCESSO DE MITIGAÇÃO DE CO₂**

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.

Prof^a. Dra. Oihane Sanz Iturralde

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar.

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

R484d Ribeiro, André Teodósio de Souza.
Desenvolvimento de catalisadores estruturados à base de Ni e Rh aplicados
a processo de mitigação de CO₂ / André Teodósio de Souza Ribeiro, 2023.
215 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.

Orientadora: Profa. Dra. Oihane Sanz Iturralde.

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Falabella de Sousa-Aguiar.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2023.

Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia química. 2. Reforma seca do metano. 3. Monólito. 4.
Espuma. 5. Temperatura global da reação. I. Almeida, Luciano Costa
(Orientador). II. Iturralde, Oihane Sanz (Orientadora). III. Souza-Aguiar,
Eduardo Falabella de (Coorientador). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2023 - 132

ANDRÉ TEODÓSIO DE SOUZA RIBEIRO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ESTRUTURADOS À BASE DE NI E RH
APLICADOS A PROCESSO DE MITIGAÇÃO DE CO₂**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 28 / 02 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Alagoas

Participação por Videoconferência

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

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Participação por Videoconferência

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

Dedico esta tese de doutorado aos meus filhos
Juan e Helena, os amores da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos que eu já recebi na minha vida.

A minha esposa, Kethully, por todo o apoio, companheirismo, parceria e motivação, especialmente, quando eu fui fazer meu doutorado sanduíche na Espanha e ela ficou com nosso filho Juan aqui no Brasil. Muito obrigado por ter me dado os meus grandes amores que são os nossos filhos Juan e Helena. Admiro muito você pela grande mulher batalhadora que você é. Amo você.

Aos meus filhos Juan e Helena, por todo o carinho, amor e pelos grandes momentos de alegria que vocês proporcionam a mim e a nossa família. Vocês são o maior alento nos momentos mais difíceis. Papai ama muito vocês.

A minha mãe, Olga, por sempre estar presente, mesmo à distância, me dando suporte, amor, aconchego nos bons e nos maus momentos. Você é minha referência. Muito obrigado por tudo, mãe.

Ao meu pai, Tibúrcio, meu tio Souza, minha tia, Marlúzia, minha sogra, Luciana, meu sogro, Romão, meu cunhado, Pedro, a dona Ceci por todo o carinho, incentivo e apoio.

A minha avó, Geni, que não está mais entre nós, mas que sempre foi muito presente em minha vida. Amo muito a senhora e sinto muita saudade, mas sei que a senhora está num lugar melhor.

Aos meus amigos do laboratório MRAIQ, Érica, Évelle, Felipe, Cecília, Nívea, Raiane, Luara pelos momentos de descontração e motivação. Em especial, a Ítalo e Émerson, pela grande parceria, amizade e pelas motivações mútuas ao longo desses anos de pesquisa.

Aos meus amigos do laboratório de Catálise, na Espanha, Oihana, Iñigo Perez, Iñigo Gomez, Álvaro e Maria por terem me recebido da melhor maneira possível, por compartilhar o conhecimento e pelos momentos de descontração.

Ao meu co-orientador, prof. Eduardo Falabella, pelo compartilhamento de conhecimento e pela oportunidade de trabalhar no projeto de pesquisa em parceria com a empresa PETROGAL.

A minha orientadora, profa. Oihane, pela grande oportunidade que me ofereceu, juntamente com o professor Mario. Aprendi muito com vocês e sou muito grato pelo apoio que a senhora me deu durante a minha estadia em San Sebastián. Eu tive um grande crescimento profissional e pessoal com a experiência da Espanha.

Ao meu orientador, prof. Luciano, que sempre me incentivou a novos desafios e me ofereceu grandes oportunidades. Muito obrigado pela parceria, amizade e nunca desistir de mim. Serei eternamente grato por tudo.

Aos professores e colaboradores do DEQ-UFPE, que me acompanham desde a graduação e contribuíram significativamente para que eu chegasse a este momento.

À CAPES e à PETROGAL pelo financiamento do projeto e pela bolsa de doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFPE.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e à Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

RESUMO

Foram estudados catalisadores em pó e estruturados à base de Ni e/ou Rh suportados em alumina e/ou céria-alumina aplicados na reação de reforma seca do metano. Diferentes fatores para obtenção de um catalisador com boas propriedades físico-químicas e bom desempenho catalítico foram investigados, como o método de preparação, formulação do catalisador, tratamento térmico do suporte e do catalisador. O tratamento térmico do suporte proporcionou menor área superficial ao catalisador, diminuindo em 30% a dispersão metálica. Também foi verificado que os catalisadores calcinados a temperaturas mais elevadas apresentaram maior formação de NiAl_2O_4 , reduzindo a dispersão metálica em até 75%, acarretando na diminuição de 15% na atividade catalítica. Adicionalmente, o catalisador preparado pelo método todo-em-um exibiu mais do que o dobro da dispersão do catalisador preparado por impregnação seca, apresentando maiores conversões de CH_4 e CO_2 . A adição de CeO_2 ao suporte catalítico incrementou sua basicidade, aumentando em 20% sua atividade catalítica. O catalisador monometálico à base de Ni exibiu conversões parecidas ao catalisador bimetálico, enquanto foi mais ativo do que o catalisador à base de Rh, apesar deste não ter apresentado formação de coque. O catalisador com tamanho de partícula superior a $320\ \mu\text{m}$ apresentou limitações de difusão interna. Logo, constatou-se que o catalisador em pó $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ apresentou melhores propriedades e melhor desempenho catalítico, sendo recoberto nos sistemas estruturados do tipo monólito com diferentes densidades de canais e do tipo espuma com porosidades variadas. Por conseguinte, foi observado que os sistemas monolíticos e as espumas apresentaram dispersão e redutibilidade semelhantes. A aderência do catalisador aos sistemas estruturados foi superior a 90%, após 4 testes consecutivos. A atividade catalítica diminuiu com o aumento da espessura da camada catalítica dos monólitos em até 15% e das espumas em até 10%. As espumas apresentaram conversões de CH_4 (38%) e CO_2 (50%) superiores aos monólitos (entre 18 e 30% para o CH_4 e entre 25 e 42% para o CO_2). Adicionalmente, verificou-se que a temperatura global da reação é um fator determinante para a atividade dos sistemas estruturados. Finalmente, foi constatado que o catalisador em pó apresentou o dobro da taxa de desativação em relação aos catalisadores estruturados. Portanto, a boa estabilidade dos catalisadores estruturados sugere que estes sistemas são uma alternativa interessante para intensificação do processo da reação de RSM.

Palavras-chave: reforma seca do metano; formulação de catalisadores; monólito; espuma; temperatura global da reação.

ABSTRACT

Powder and structured Ni- and/or Rh-based alumina- and/or ceria-alumina-supported catalysts applied to dry reforming of methane were studied. Different factors to obtain catalysts with good physical-chemical properties and catalytic performance were investigated, such as preparation method, catalyst formulation, and support and catalyst thermal treatment. The thermal treatment of the support provided lower surface area for the catalyst, decreasing the metallic dispersion. It was also observed that the catalysts calcined at higher temperatures exhibited greater NiAl_2O_4 formation, diminishing the metallic dispersion in 75%, leading to a decrease of catalyst activity in 15%. In addition, the catalyst prepared by the all-in-one method presented the double of the metallic dispersion of the catalyst prepared by the incipient wetness impregnation, showing greater CH_4 and CO_2 conversions. The addition of CeO_2 to the catalytic support increased its basicity, increasing the catalytic activity in 20%. Both Ni-based catalysts exhibited similar conversions, while the Rh-based catalyst activity was lower than the formers, despite of no formation of coke for the noble metal catalyst. The catalyst with particle size bigger than $320\ \mu\text{m}$ showed internal diffusion limitations. Therefore, it was concluded that the $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ powder catalyst showed the greatest properties and catalytic performance. Thus, this catalyst was chosen to coat the structured systems of monolith-type with different cell densities and of foam-type with varied porosities. Hence, it was observed that the monolithic systems and foams presented similar dispersion and reducibility. Moreover, the catalyst adherence to the structured systems was higher than 90% after 4 consecutive cycles. In addition, the catalytic activity decreased with the increase of catalytic layer thickness, displaying values of until 15% for monoliths and 10% for foams. The foams depicted CH_4 and CO_2 conversions (38% and 50%, respectively) higher than the monoliths (from 18 to 30% for CH_4 and from 25 to 42% for CO_2). Additionally, it was verified that the reaction global temperature is a fundamental factor for structured systems activity. Finally, it was noted that the powder catalyst showed the double deactivation rate regarding the structured systems. Therefore, the good stability of the structured catalysts suggest that these systems are an interesting alternative for process intensification of DRM reaction.

Keywords: dry reforming of methane; catalyst formulation; monolith; foam; reaction global temperature.

LIST A DE FIGURAS

Figura 1 -	Mecanismo da reação de reforma a seco do metano.....	33
Figura 2 -	Tipos de substratos. (a) monólitos metálicos, (b) monólitos cerâmicos, (c) malhas metálicas e (d) espumas.....	45
Figura 3 -	Esquema dos catalisadores preparados pelo método todo-em-um.....	59
Figura 4 -	Onduladoras (a) O1, (b) O2, (c) O3 e (d) O4 utilizadas na construção dos canais das placas corrugadas.....	61
Figura 5 -	Sistema de montagem dos monólitos (a) e imagem dos diferentes tipos de monólitos (b) M1, M2, M3 e M4.....	62
Figura 6 -	Preparação de espumas metálicas. (a) Sistema de corte das espumas e (b) espumas cortadas de 40 e 60 pp.....	64
Figura 7 -	Esquema de recobrimento dos substratos metálicos.....	66
Figura 8 -	Porta amostras para fisissorção de N ₂ (a) para amostras em pó e (b) para os catalisadores estruturados.....	68
Figura 9 -	(a) Difração de um feixe de raios-X por um conjunto de planos paralelos. (b) Interferência das ondas refletidas por um conjunto de planos paralelos.....	71
Figura 10 -	Porta amostras utilizados nas análises de RTP-H ₂ (a) para os catalisadores em pó e (b) para os catalisadores estruturados.....	73
Figura 11 -	Esquema do sistema em pó.....	79
Figura 12 -	Esquema do sistema estruturado.....	80
Figura 13 -	Cromatograma da reação de reforma seca do metano.....	81
Figura 14 -	Condutividade axial ($k_{e,a}$) e radial ($k_{e,r}$) efetivas do substrato metálico.....	83
Figura 15 -	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (A) e distribuição do tamanho de poros (B) dos suportes Al _{NC} e Al _C , e de seus respectivos catalisadores, Ni _{TU-550} Al _{NC} e Ni _{TU-550} Al _C	87
Figura 16 -	Espectros de DRX dos suportes (a) Al _{NC} e (b) Al _C e seus respectivos catalisadores (c) Ni _{TU-550} Al _{NC} e (d) Ni _{TU-550} Al _C	88

Figura 17 -	Perfis de RTP dos catalisadores (a) Ni _{TU-550} Al _{NC} e (b) Ni _{TU-550} Al _C	90
Figura 18 -	Desempenho catalítico dos catalisadores Ni _{TU-550} Al _{NC} e Ni _{TU-550} Al _C na RSM. (a) Conversões de CH ₄ e CO ₂ , (b) rendimentos de H ₂ e CO e relação H ₂ /CO e (c) frequência de renovação.....	92
Figura 19 -	(a) Isotermas de fisissorção de N ₂ e (b) distribuição do tamanho de poros do suporte Al _{NC} e dos catalisadores Ni _{TU-550} Al _{NC} , Ni _{TU-650} Al _{NC} e Ni _{TU-750} Al _{NC}	94
Figura 20 -	Espectros de DRX do suporte (a) Al _{NC} e dos catalisadores (b) Ni _{TU-550} Al _{NC} , (c) Ni _{TU-650} Al _{NC} e (d) Ni _{TU-750} Al _{NC}	96
Figura 21 -	Perfis de RTP dos catalisadores (a) Ni _{TU-550} Al _{NC} , (b) Ni _{TU-650} Al _{NC} e (c) Ni _{TU-750} Al _{NC}	98
Figura 22 -	Desempenho catalítico dos catalisadores Ni _{TU-550} Al _{NC} , Ni _{TU-650} Al _{NC} e Ni _{TU-750} Al _{NC} na RSM. (a) Conversões de CH ₄ e CO ₂ , (b) rendimentos de H ₂ e CO e (c) relação H ₂ /CO e frequência de renovação.....	100
Figura 23 -	(a) Isotermas de fisissorção de N ₂ e (b) distribuição do tamanho de poros do suporte Al _{NC} e dos catalisadores Ni _{TU-550} Al _{NC} e Ni _{PF-550} Al _{NC}	102
Figura 24 -	Espectros de DRX do suporte (a) Al _{NC} e dos catalisadores (b) Ni _{TU-550} Al _{NC} , (c) Ni _{PF-550} Al _{NC}	104
Figura 25 -	Perfis de RTP dos catalisadores (a) Ni _{TU-550} Al _{NC} e (b) Ni _{PF-550} Al _{NC}	106
Figura 26 -	Desempenho catalítico dos catalisadores Ni _{TU-550} Al _{NC} e Ni _{PF-550} Al _{NC} na RSM. (a) Conversões de CH ₄ e CO ₂ , (b) rendimentos de H ₂ e CO e relação H ₂ /CO e (c) frequência de renovação.....	108
Figura 27 -	Desempenho catalítico do catalisador Ni _{TU-550} Al _{NC} na RSM reduzido a 650, 700 e 750°C. (a) Conversões de CH ₄ e CO ₂ , (b) rendimentos de H ₂ e CO e relação H ₂ /CO e (c) frequência de renovação.....	111
Figura 28 -	(a) Isotermas de fisissorção de N ₂ e (b) distribuição do tamanho de poros dos suportes Al _{NC} e CeAl _{NC} e dos catalisadores Ni _{TU-550} Al _{NC} e Ni _{TU-550} CeAl _{NC}	114
Figura 29 -	Espectros de DRX dos suportes (a) Al _{NC} e (b) CeAl _{NC} e dos catalisadores (c) Ni _{TU-550} Al _{NC} e (d) Ni _{TU-550} CeAl _{NC}	115
Figura 30 -	Perfis de RTP do suporte (a) CeAl _{NC} e dos catalisadores (b) Ni _{TU-550} Al _{NC} e (c) Ni _{TU-550} CeAl _{NC}	118

Figura 31 -	Perfis de DTP de CO ₂ dos suportes Al _{NC} e CeAl _{NC}	121
Figura 32 -	Desempenho catalítico dos catalisadores Ni _{TU-550} Al _{NC} e Ni _{TU-550} CeAl _{NC} na RSM. (a) Conversões de CH ₄ e CO ₂ , (b) rendimentos de H ₂ e CO e relação H ₂ /CO e (c) frequência de renovação.....	123
Figura 33 -	(a) Isotermas de fisissorção de N ₂ e (b) distribuição do tamanho de poros do suporte CeAl _{NC} e dos catalisadores Ni _{TU-550} CeAl _{NC} , Rh _{TU-550} CeAl _{NC} e NiRh _{TU-550} CeAl _{NC}	125
Figura 34 -	Espectros de DRX dos suportes (a) CeAl _{NC} e dos catalisadores (b) Ni _{TU-550} CeAl _{NC} , (c) Rh _{TU-550} CeAl _{NC} e (d) NiRh _{TU-550} CeAl _{NC}	127
Figura 35 -	Perfis de RTP. (a) suporte CeAl _{NC} e dos catalisadores (b) Ni _{TU-550} CeAl _{NC} , (c) Rh _{TU-550} CeAl _{NC} e (d) NiRh _{TU-550} CeAl _{NC}	130
Figura 36 -	Desempenho catalítico dos catalisadores Ni _{TU-550} CeAl _{NC} , Rh _{TU-550} CeAl _{NC} e NiRh _{TU-550} CeAl _{NC} na RSM. (a) conversões de CH ₄ e CO ₂ , (b) rendimentos de H ₂ e CO, (c) relação H ₂ /CO e (d) frequência de renovação.....	133
Figura 37 -	Efeito da difusão interna do catalisador Ni _{TU-550} CeAl _{NC} na reação de RSM. Conversões de (a) CO ₂ e (b) CH ₄ , (c) relação H ₂ /CO, rendimentos de (d) H ₂ e (e) CO, e (f) frequência de renovação.....	137
Figura 38 -	Efeito da difusão externa do catalisador Ni _{TU-550} CeAl _{NC} na reação de RSM. Conversões de (a) CO ₂ e (b) CH ₄ , (c) relação H ₂ /CO, rendimentos de (d) H ₂ e (e) CO, e (f) frequência de renovação.....	139
Figura 39 -	Potencial Zeta do suporte CeAl _{NC} para diferentes valores de pH.....	142
Figura 40 -	Distribuição do tamanho das partículas do suporte CeAl _{NC}	143
Figura 41 -	(a) Isotermas de fisissorção de N ₂ e (b) distribuição de poros do suporte CeAl _{NC} e dos pós obtidos da secagem e calcinação das suspensões com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos.....	145
Figura 42 -	Perfis de RTP do (a) suporte CeAl _{NC} e dos pós obtidos da secagem e calcinação das suspensões com (b) 10, (c) 15 e (d) 20% de conteúdos em sólidos.....	147
Figura 43 -	Recobrimentos de monólitos M1 com as suspensões de 10, 15 e 20% em sólidos.....	150

Figura 44 -	Recobrimentos de monólitos M1, M2, M3 e M4 com as suspensões contendo (a) 10% e (b) 20% em sólidos.....	150
Figura 45 -	Desempenho catalítico dos catalisadores provenientes das suspensões com 10, 15 e 20% em sólidos. (a) Conversões de CH ₄ e CO ₂ , (b) rendimentos de H ₂ e CO, (c) relação H ₂ /CO e (d) frequência de renovação.....	152
Figura 46 -	Imagens de MEV das placas de FeCrAl (a) antes e (b) após a calcinação e das espumas E40 (c) antes e (d) após a calcinação e E60 (e) antes e (f) após a calcinação.....	155
Figura 47 -	Reprodutibilidade dos recobrimentos dos substratos metálicos (a) M1, (b) M4 e (c) E40 com 35 mg de catalisador.....	158
Figura 48 -	Imagens de MEV das estruturas recobertas. (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, (e) E40 e (f) E60.....	159
Figura 49 -	Isotermas de fisissorção de N ₂ dos (a) monólitos M1 e M4 recobertos com 35, 70 e 100 mg, (c) monólitos M1, M2, M3 e M4 recobertos com 100 mg e (e) espumas E40 e E60 recobertas com 35, 70 e 100 mg; distribuição de poros dos (b) monólitos M1 e M4 recobertos com 35, 70 e 100 mg, (d) monólitos M1, M2, M3 e M4 recobertos com 100 mg e (f) espumas E40 e E60 recobertas com 35, 70 e 100 mg.....	161
Figura 50 -	Efeito da carga específica de catalisador depositada na dispersão metálica e número de recobrimentos dos sistemas estruturados do tipo (a) monólito e (b) espumas.....	165
Figura 51 -	Perfis de RTP do (a) catalisador em pó obtido da suspensão com 10% em sólidos e dos monólitos (b) M1-35, (c) M1-70, (d) M1-100, (e) M2-100, (f) M3-100, (g) M4-35, (h) M4-70 e (i) M4-100.....	166
Figura 52 -	Perfis de RTP das espumas (a) E40-35, (b) E40-70, (c) E40-100, (d) E60-35, (e) E60-70 e (f) E60-100.....	167
Figura 53 -	Efeito da carga específica de catalisador depositada na redutibilidade e número de recobrimentos dos sistemas estruturados do tipo (a) monólito e (b) espuma.....	171
Figura 54 -	Teste de aderência dos (a) monólitos e (b) espumas recobertos com 35, 70 e 100 mg de catalisador.....	172

Figura 55 -	Desempenho catalítico do catalisador em pó e do monólito M1 recoberto com 35, 70 e 100 mg. Conversões de (a) CO ₂ e (b) CH ₄ , rendimentos de (c) H ₂ e (d) CO, (e) razão molar H ₂ /CO e (f) frequência de renovação.....	174
Figura 56 -	Desempenho catalítico do catalisador em pó e do monólito M4 recoberto com 35, 70 e 100 mg. Conversões de (a) CO ₂ e (b) CH ₄ , rendimentos de (c) H ₂ e (d) CO, (e) razão molar H ₂ /CO e (f) frequência de renovação.....	175
Figura 57 -	Perfis de temperatura das reações de RSM com os sistemas estruturados (a) M1 e (b) M4.....	179
Figura 58 -	Desempenho catalítico das espumas E40 recobertas com 35, 70 e 100 mg de catalisador. Conversões de (a) CO ₂ , (b) CH ₄ , rendimentos de (c) H ₂ e (d) CO, (e) razão molar H ₂ /CO e (f) frequência de renovação.....	181
Figura 59 -	Desempenho catalítico das espumas E60 recobertas com 35, 70 e 100 mg de catalisador. Conversões de (a) CO ₂ , (b) CH ₄ , rendimentos de (c) H ₂ e (d) CO, (e) razão molar H ₂ /CO e (f) frequência de renovação.....	182
Figura 60 -	Perfis de temperatura das reações de RSM para espumas (a) E40 e (b) E60 recobertas com 35, 70 e 100 mg.....	183
Figura 61 -	Desempenho catalítico dos sistemas estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 recobertos com 100 mg de catalisador. Conversões de (a) CO ₂ , (b) CH ₄ , rendimentos de (c) H ₂ e (d) CO, (e) razão molar H ₂ /CO e (f) frequência de renovação.....	185
Figura 62 -	Perfis de temperatura dos sistemas estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 recobertos com 100 mg de catalisador aplicados na RSM.....	187
Figura 63 -	Teste de estabilidade dos catalisadores em pó e estruturados M4 e E60 recobertos com 35 mg de catalisador. Conversões de (a) CO ₂ e (b) CH ₄ , rendimentos de (c) H ₂ e (d) CO, (e) razão molar H ₂ /CO e (f) frequência de renovação.....	190
Figura 64 -	Imagens de MEV dos catalisadores pós-reação em pó com aumentos de (a) x100 e (b) x5000, M4 com aumentos de (c) x100 e (d) x5000 e E60 com aumentos de (e) x100 e (f) x5000.....	192
Figura 65 -	Imagens de MEV do catalisador M4 pós-reação com diferentes aumentos.....	193

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Formulação da suspensão para obtenção do catalisador em pó.....	58
Tabela 2 -	Composição da liga metálica FeCrAl.....	60
Tabela 3 -	Propriedades geométricas dos monólitos M1, M2, M3 e M4.....	63
Tabela 4 -	Formulações das suspensões com diferentes conteúdos em sólido (10, 15 e 20%).....	65
Tabela 5 -	Programação dos eventos das válvulas do cromatógrafo a gás.....	81
Tabela 6 -	Programação do forno e condições operacionais do TCD.....	82
Tabela 7 -	Propriedades texturais dos suportes Al _{NC} e Al _C e dos catalisadores Ni _{TU-550Al_{NC}} e Ni _{TU-550Al_C}	87
Tabela 8 -	Propriedades metálicas dos catalisadores Ni _{TU-550Al_{NC}} e Ni _{TU-550Al_C}	89
Tabela 9 -	Temperatura máxima e fração das espécies reduzíveis dos catalisadores Ni _{TU-550Al_{NC}} e Ni _{TU-550Al_C}	91
Tabela 10 -	Propriedades texturais do suporte Al _{NC} e dos catalisadores Ni _{TU-550Al_{NC}} , Ni _{TU-650Al_{NC}} e Ni _{TU-750Al_{NC}}	95
Tabela 11 -	Propriedades metálicas dos catalisadores Ni _{TU-550Al_{NC}} , Ni _{TU-650Al_{NC}} e Ni _{TU-750Al_{NC}}	97
Tabela 12 -	Temperatura máxima de redução, fração das espécies reduzíveis e redutibilidade dos catalisadores Ni _{TU-550Al_{NC}} , Ni _{TU-650Al_{NC}} e Ni _{TU-750Al_{NC}}	99
Tabela 13 -	Propriedades texturais do suporte Al _{NC} e dos catalisadores Ni _{TU-550Al_{NC}} e Ni _{PF-550Al_{NC}}	103
Tabela 14 -	Propriedades metálicas dos catalisadores Ni _{TU-550Al_{NC}} e Ni _{PF-550Al_{NC}}	105
Tabela 15 -	Temperatura máxima de redução, fração das espécies reduzíveis e redutibilidade dos catalisadores Ni _{TU-550Al_{NC}} e Ni _{PF-550Al_{NC}}	107
Tabela 16 -	Propriedades metálicas do catalisador Ni _{TU-550Al_{NC}} reduzido a temperaturas diferentes: 650, 700 e 750°C.....	110

Tabela 17 -	Propriedades texturais dos suportes Al_{NC} e CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$	115
Tabela 18 -	Propriedades metálicas dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$...	117
Tabela 19 -	Temperatura máxima de redução, fração das espécies reduzíveis e redutibilidade do suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$	120
Tabela 20 -	Basicidade dos suportes Al_{NC} e CeAl_{NC}	122
Tabela 21 -	Propriedades texturais do suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$	126
Tabela 22 -	Propriedades metálicas dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$	128
Tabela 23 -	Temperatura máxima de redução, fração das espécies reduzíveis e redutibilidade do suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$	132
Tabela 24 -	Viscosidades das suspensões do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos a velocidades próximas de 100 e 3600 s^{-1}	144
Tabela 25 -	Propriedades texturais do suporte CeAl_{NC} e dos pós obtidos da secagem e calcinação das suspensões com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos.....	146
Tabela 26 -	Consumo de H_2 , frações das espécies reduzíveis e redutibilidade do suporte CeAl_{NC} e dos pós obtidos da secagem e calcinação das suspensões com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos.....	148
Tabela 27 -	Propriedades metálicas dos pós obtidos da secagem e calcinação das suspensões com 10, 15 e 20% em sólidos.....	149
Tabela 28 -	Quantidade de Al_2O_3 formada nos substratos metálicos após o tratamento térmico.....	154
Tabela 29 -	Número médio de recobrimentos e massa depositada por recobrimento nos monólitos (M1, M2, M3 e M4) e espumas (E40 e E60) com diferentes massas de catalisador (35, 70 e 100 mg).....	157
Tabela 30 -	Propriedades texturais dos catalisadores estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 com 35, 70 e 100 mg de catalisador depositado.....	162

Tabela 31 -	Propriedades metálicas dos catalisadores estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 com 35, 70 e 100 mg de catalisador depositado.....	164
Tabela 32 -	Consumo de H ₂ nas análises de RTP, redutibilidade e frações percentuais das espécies reduzíveis presentes no catalisador em pó proveniente da suspensão de 10% em sólidos em todos os catalisadores estruturados.....	169
Tabela 33 -	Densidade de células ou poros, fração de vazio, condutividade axial efetiva ($k_{e,a}$) e condutividade radial efetiva ($k_{e,r}$) para diferentes substratos metálicos.....	178
Tabela 34 -	Temperatura média do eixo central (T_2), na lateral (T_3) e a variação da temperatura radial (ΔT) dos monólitos M1 e M4 recobertos com 35, 70 e 100 mg.....	179
Tabela 35 -	Temperatura média do eixo central (T_2), na lateral (T_3) e a variação da temperatura radial (ΔT) das espumas E40 e E60 recobertos com 35, 70 e 100 mg.....	184
Tabela 36 -	Temperatura média do eixo central (T_2), na lateral (T_3) e a variação da temperatura radial (ΔT) dos sistemas estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 recobertos com 100 mg.....	188

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunnauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
CTAB	<i>Hexadecyl trimethyl ammonium bromide</i>
DRX	Difração de Raios-X
DTP	Dessorção à Temperatura Programada
E40	Espuma com porosidade de 40 pp
E60	Espuma com porosidade de 60 pp
F	fase ativa
FeCrAl	liga metálica que contém ferro, cromo e alumínio em maior quantidade
GEE	Gases de efeito estufa
GTL	<i>Gas-to-Liquid</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IS	impregnação seca
M1	monólito 1
M2	monólito 2
M3	monólito 3
M4	monólito 4
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MI	método de impregnação
O1	onduladora 1
O2	onduladora 2
O3	onduladora 3
O4	onduladora 4
PF	Pré-formado
PVA	<i>polyvinyl alcohol</i>
RB5	Corante <i>reactive black 5</i>
RSM	Reforma seca do metano

RTP	Redução à Temperatura Programada
RVM	Reforma a vapor do metano
RWGS	Reversa de <i>Water-Gas-Shift</i>
S	suporte
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
TC	temperatura de calcinação
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
TU	todo-em-um
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
WGS	<i>Water-Gas-Shift</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

%	percentual
% m/m	percentual mássico
°	grau
°C	graus Celsius
°C/min	graus Celsius por minuto
µm	micrômetro
atm	atmosfera
átomos/nm ²	átomos por nanômetro quadrado
cm	centímetro
cm/min	centímetro por minuto
cm ²	centímetro quadrado
cpq	canais por polegada quadrada
cpsi	<i>Cells per square inch</i>
D	dispersão metálica
d _c	diâmetro de cristal do metal calculado por quimissorção
d _{corr}	diâmetro de cristal metálico corrigido
d _{hkl}	distância interplanar
d _{NiO,DRX}	diâmetro de cristal de NiO calculado por difração de raios-X
D _p	diâmetro de poro equivalente
FR	fração reduzida
g	grama
g/cm ³	grama por centímetro cúbico
g/mol	grama por mol
h	hora
H ₂ /CO	Razão molar entre o hidrogênio e o monóxido de carbono
hkl	índices de Miller
K	Kelvin
k	fator de forma adimensional
kJ/mol	Quilojoule por mol

kV	quilovolt
mA	miliamper
mg	miligrama
min	minuto
mm	milímetro
MM	massa molar
mmHg	milímetros de mercúrio
mol ⁻¹	átomos por mol
mPa.s	Milipascal segundo
mV	Milivolt
n	ordem de difração
N _A	número de Avogadro
P/P ₀	pressão relativa
pp	poros por polegada
ppi	<i>Pores per inch</i>
ppt	partes por trilhão
R	redutibilidade do catalisador
rpm	rotações por minuto
S _{BET}	superfície específica
V _p	volume total de poros
β	largura à meia altura
ΔH ₂₉₈ ⁰	Variação de entalpia padrão de reação a 298 K
ε	fração vazia
θ	ângulo de difração
λ	comprimento de onda
ρ _{metal}	densidade do metal
ρ _{sítio}	densidade de sítio metálico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
2.1	PROCESSOS DE MITIGAÇÃO DE CO ₂	27
2.2	TIPOS DE REFORMA DO METANO.....	28
2.2.1	Reforma a vapor.....	28
2.2.2	Oxidação parcial.....	29
2.2.3	Reforma seca.....	30
2.2.4	Autotérmica.....	30
2.2.5	Bi-reforma.....	30
2.2.6	Tri-reforma.....	31
2.3	REFORMA SECA DO METANO.....	32
2.3.1	Introdução.....	32
2.3.2	Mecanismo de reação.....	32
2.4	CATALISADORES CONVENCIONAIS.....	34
2.4.1	Introdução.....	34
2.4.2	Suporte catalítico.....	34
2.4.3	Fase ativa.....	36
2.4.4	Preparação dos catalisadores.....	38
2.5	CATALISADORES ESTRUTURADOS.....	40
2.5.1	Introdução.....	40
2.5.2	Sistemas estruturados aplicados nas reações de reforma do metano.....	43
2.5.3	Tipos de catalisadores estruturados.....	44
2.5.4	Catalisadores estruturados sobre substratos metálicos.....	47
2.5.5	Recobrimento dos sistemas estruturados.....	49
2.5.5.1	Recobrimento por imersão.....	50
2.5.5.2	Estabilidade das suspensões.....	51
2.5.5.3	Resultado e variáveis de recobrimento.....	52
2.5.5.3.1	<i>Composição da suspensão.....</i>	<i>53</i>
2.5.5.3.2	<i>Tamanho da partícula.....</i>	<i>53</i>

2.5.5.3.3	Potencial Zeta.....	54
2.5.5.3.4	Viscosidade.....	54
2.5.5.3.5	Tamanho e geometria dos canais.....	55
3	METODOLOGIA.....	56
3.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ.....	56
3.1.1	Preparação dos suportes.....	56
3.1.2	Impregnação da fase ativa.....	57
3.1.2.1	Método de impregnação à umidade incipiente.....	57
3.1.2.2	Método de impregnação com excesso de água (Método todo-em-um).....	57
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES ESTRUTURADOS.....	59
3.2.1	Preparação do substrato metálico.....	59
3.2.1.1	Monólitos.....	60
3.2.1.2	Espumas.....	63
3.2.1.3	Tratamento térmico dos substratos metálicos.....	64
3.2.2	Preparação do <i>slurry</i>.....	65
3.2.3	Recobrimento por imersão.....	66
3.3	CARACTERIZAÇÕES.....	67
3.3.1	Fisissorção de N₂.....	67
3.3.2	Quimissorção de CO.....	68
3.3.3	Difração de raios-X (DRX)	71
3.3.4	Redução à Temperatura Programada de H₂ (RTP-H₂)	72
3.3.5	Potencial Zeta.....	73
3.3.6	Distribuição do tamanho de partícula.....	74
3.3.7	Viscosidade da suspensão.....	75
3.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	76
3.3.9	Determinação da camada de alumina do substrato metálico.....	77
3.3.10	Teste de aderência.....	77
3.4	ATIVIDADE CATALÍTICA.....	78
3.4.1	Sistema operacional.....	78
3.4.1.1	Sistema de alimentação.....	78
3.4.1.2	Sistema reacional.....	78

3.4.1.3	Central analítica.....	80
3.4.2	Condições operacionais.....	82
3.4.3	Determinação da condutividade térmica dos catalisadores estruturados.....	83
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	86
4.1	CATALISADORES EM PÓ.....	86
4.1.1	Estudos preliminares do catalisador Ni/Al₂O₃.....	86
4.1.1.1	Efeito da calcinação do suporte.....	86
4.1.1.2	Efeito da calcinação do catalisador.....	93
4.1.1.3	Efeito da preparação do catalisador.....	101
4.1.1.4	Efeito da temperatura de redução.....	109
4.1.2	Estudo da formulação dos catalisadores.....	112
4.1.2.1	Efeito do suporte catalítico.....	113
4.1.2.2	Efeito da fase ativa.....	125
4.1.3	Efeito das limitações difusionais.....	135
4.2	CATALISADORES ESTRUTURADOS.....	140
4.2.1	Otimização da formulação da suspensão.....	141
4.2.1.1	Preparação das suspensões.....	141
4.2.1.1.1	<i>Potencial Zeta.....</i>	<i>142</i>
4.2.1.1.2	<i>Medida do tamanho de partícula.....</i>	<i>143</i>
4.2.1.1.3	<i>Viscosidade das suspensões.....</i>	<i>143</i>
4.2.1.2	Fisissorção de N ₂	145
4.2.1.3	Redução à temperatura programada de H ₂ (RTP-H ₂)	146
4.2.1.4	Quimissorção de CO.....	148
4.2.1.5	Recobrimento.....	149
4.2.1.6	Avaliação catalítica.....	151
4.2.2	Catalisadores estruturados.....	153
4.2.2.1	Caracterização dos catalisadores estruturados.....	153
4.2.2.1.1	<i>Tratamento térmico dos substratos.....</i>	<i>153</i>
4.2.2.1.2	<i>Recobrimento.....</i>	<i>156</i>
4.2.2.1.3	<i>Fisissorção de N₂.....</i>	<i>160</i>

4.2.2.1.4	<i>Quimissorção de CO</i>	163
4.2.2.1.5	<i>Redução à temperatura programada de H₂ (RTP-H₂)</i>	165
4.2.2.1.6	<i>Teste de aderência</i>	171
4.2.2.2	<i>Avaliação catalítica</i>	173
4.2.2.2.1	<i>Efeito da carga depositada</i>	173
4.2.2.2.2	<i>Comparação das estruturas</i>	184
4.2.2.2.3	<i>Teste de estabilidade</i>	189
5	CONCLUSÕES	194
	REFERÊNCIAS	196
	APÊNDICE A – Cálculos das propriedades geométricas dos monólitos	209
	APÊNDICE B – Deconvolução dos picos de DRX	212
	APÊNDICE C – Cálculo da área lateral do monólito	213
	APÊNDICE D – Cálculo dos dados das reações	214

1 INTRODUÇÃO

Desde a primeira revolução industrial, que ocorreu em meados do século XVIII, a utilização de combustíveis fósseis e geração de resíduos sólidos vêm crescendo constantemente. A degradação e queima destes resíduos, juntamente com a queima dos combustíveis fósseis acarretam a liberação de gases que ocasionam o efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Este efeito estufa é o grande responsável pelas mudanças climáticas e, conseqüentemente, o aquecimento global (KUMAR *et al.*, 2022; YASMIN *et al.*, 2022).

Os gases de efeito estufa (GEE) consistem naqueles que provocam este impacto ambiental, absorvendo raios infravermelhos emitidos pela superfície terrestre. Segundo Wang *et al.* (2011), o grande aumento nas emissões do gás carbônico (CO_2), após a revolução industrial, contribuiu significativamente para o aumento da temperatura global e mudanças climáticas. Portanto, cientistas têm buscado alternativas para reduzir as emissões do dióxido de carbono, como também desenvolver métodos eficientes para capturar e utilizar o principal gás causador do efeito estufa. A técnica de captura e armazenamento de gás carbônico (CCS, do inglês, *Carbon Capture and Storage*) visa reduzir as emissões do CO_2 através da sua compressão e armazenamento em formações rochosas e tanques. Entretanto, embora essa técnica seja eficaz quanto à redução de emissões deste GEE, matérias primas, energia e substâncias poluentes são envolvidas no processo. Ou seja, há ainda limitações econômicas e ambientais para o seu uso. (LEE; HAN; LEE, 2012).

Além dessas alternativas, processos catalíticos são utilizados para reduzir a presença de gás carbônico na atmosfera. Como exemplo destes processos, as reformas do metano, outro gás causador do efeito estufa, merecem destaque, já que produzem o gás de síntese – monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2) – produto de alto valor agregado. As diversas reações de reforma produzem gás de síntese com diferentes relações H_2/CO , podendo ser utilizados em vários processos, como produção de metanol e síntese de Fischer-Tropsch, por exemplo. Dentre as reações de reforma, podem-se citar a reforma autotérmica, reforma a vapor, a oxidação parcial do metano, bi-reforma, tri-reforma e a reforma a seco do metano (LI; VAN VEEN, 2018a).

A reforma a seco produz gás de síntese (*syngas*) com relação H_2/CO igual a um a partir da reação entre o metano e o gás carbônico, consumindo dois gases causadores do efeito estufa concomitantemente. Entretanto, este processo apresenta algumas reações paralelas, como a reação

reversa de *Water-Gas-Shift* (RWGS), a decomposição de metano e a reação de Boudouard, sendo as duas últimas responsáveis pela formação de carbono e, conseqüentemente, a desativação do catalisador. Portanto, estudos em busca de catalisadores que apresentem elevada atividade, mas também elevada resistência à deposição de coque têm sido realizados. Dentre os catalisadores mais ativos, destacam-se os metais nobres, como o ródio (Rh), a platina (Pt), o rutênio (Ru), o irídio (Ir) e o paládio (Pd). No entanto, o alto custo destes metais torna sua utilização industrial muitas vezes inviável, e portanto, a busca por outros metais para serem empregados como fase ativa dos catalisadores para reforma a seco do metano tem se destacado (WOLFBEISSER *et al.*, 2016; LI; VAN VEEN, 2018b). Desta forma, o níquel tem sido bastante utilizado na formulação dos catalisadores, tornando o processo mais viável.

Estudos e pesquisas abordando catalisadores à base de níquel têm sido realizados e foi verificada alta atividade para a produção do gás de síntese, porém, estes catalisadores não apresentam boa resistência à formação de coque. Por isso, a preparação de catalisadores à base de níquel promovidos por metais nobres se torna relevante, já que estes metais possuem elevada estabilidade. Além da promoção da fase ativa dos catalisadores, modificações no suporte catalítico também são importantes para a atividade e estabilidade dos catalisadores. Os materiais mais utilizados como suporte para o referido processo são a gama-alumina (γ -Al₂O₃), óxido de magnésio (MgO), sílica (SiO₂), dióxido de cério (CeO₂), dióxido de titânio (TiO₂) e trióxido de lantânio (La₂O₃). Entretanto, a utilização de soluções sólidas desses óxidos como suporte têm melhorado as propriedades e o desempenho dos catalisadores (PARK *et al.*, 2018; THEOFANIDIS *et al.*, 2017; WOLFBEISSER *et al.*, 2016).

Com base na literatura, os trabalhos sobre reforma a seco do metano têm focado nas modificações dos catalisadores e seus respectivos suportes, todavia, a grande maioria dos processos são realizados em reatores de leito diferencial com catalisadores em pó (DAMYANOVA *et al.*, 2017; DEBEK *et al.*, 2018; PEGIOS *et al.*, 2016, 2018; WOLFBEISSER *et al.*, 2016). Portanto, investigações sobre diferentes tipos de reator, aplicados no processo abordado neste trabalho, tornam-se bastante interessantes, com destaque para os catalisadores estruturados. As pequenas dimensões destes catalisadores incrementam a relação área superficial/volume, bem como as transferências de massa e calor do sistema, promovendo a intensificação do processo, que pode ser acelerado em até 1000 vezes (LEROU *et al.*, 2010; PATTISON; BALDEA, 2015). No trabalho desenvolvido por Akri *et al.* (2018), foi investigada a utilização de um monólito cerâmico (argila)

como suporte do catalisador à base de níquel, promovido por magnésio (Mg). Eles verificaram que os catalisadores apresentaram elevada atividade e resistência à deposição de coque, incrementando a estabilidade dos catalisadores. Contudo, um dos principais problemas destes catalisadores estruturados consiste na baixa produção, decorrente da fina camada de catalisador (GUETTEL; TUREK, 2009).

Como pôde ser observado, os catalisadores estruturados apresentam grandes vantagens em relação aos catalisadores convencionais, sendo utilizados em diversos processos. Deste modo, este trabalho propõe a utilização de catalisadores em pó e estruturados contendo níquel e ródio, suportados em $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, aplicados na reforma do metano pelo gás carbônico. Os objetivos específicos desta tese de doutorado foram:

- Preparar e caracterizar catalisadores em pó à base de níquel e ródio, suportados em Al_2O_3 e $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- Investigar a melhor composição da fase ativa e metodologia de preparação do catalisador em pó;
- Estudar as condições operacionais no reator de leito diferencial com catalisador em pó na reação de reforma seca do metano (RSM);
- Realizar os testes catalíticos dos catalisadores em pó na RSM a fim de avaliar a atividade, seletividade e resistência à desativação dos catalisadores por depósito físico (coque) ou químico (formação de carbeto da fase metálica);
- Preparar suspensões catalíticas, construir e recobrir os substratos estruturados com o catalisador em pó de melhor desempenho na RSM;
- Realizar os testes catalíticos dos catalisadores estruturados na RSM a fim de avaliar a atividade, seletividade e resistência à desativação dos catalisadores;
- Estudar o efeito da condutividade dos substratos estruturados na reforma seca do metano.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O efeito estufa consiste em um dos principais impactos ambientais proporcionado pela emissão de gases, dentre estes o CO_2 e o CH_4 . Sendo assim, torna-se relevante o desenvolvimento de processos que minimizem a liberação de gás carbônico e metano na atmosfera.

2.1 PROCESSOS DE MITIGAÇÃO DE CO_2

A emissão de gases do efeito estufa na atmosfera, provocando o aquecimento global, consiste em um dos principais problemas ambientais enfrentados pela humanidade, sendo o dióxido de carbono (CO_2), também chamado de gás carbônico, um dos gases mais impactantes. Portanto, diversos métodos e processos de fixação e conversão do gás carbônico têm sido estudados de modo a reduzir a sua presença na atmosfera. Estas tecnologias podem ser divididas em cinco áreas: transformação eletroquímica para formação de metanol, ácido fórmico e monóxido de carbono (CO) a partir da redução eletroquímica do CO_2 ; transformação fotoquímica para produção de ácido fórmico, metanol e monóxido de carbono; transformação química do gás carbônico para produção de etanol, metanol, carbonatos e carbamatos; transformação biológica para formação de etanol, ácido acético e açúcar; transformação inorgânica para formação de carbonatos e reforma do metano (CH_4) pelo CO_2 para produção do gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono) (MIKKELSEN; JØRGENSEN; KREBS, 2010).

Segundo Dai *et al.* (2014) e Alper e Orhan (2017), além de ser utilizado em processos de conversão, o dióxido de carbono também pode ser aplicado como solvente físico, principalmente no estado supercrítico, e na extração do petróleo através da injeção do gás nos reservatórios. Esta última provoca um aumento na produção de petróleo devido à hidrofiliabilidade do óleo bruto e à elevada capacidade de solvência do gás carbônico supercrítico. Além disso, a viscosidade da mistura petróleo-gás carbônico é decrementada com o aumento da pressão. Após a extração da mistura, o CO_2 é separado do óleo bruto e reinjetado no poço para nova remoção de petróleo.

O dióxido de carbono também pode ser convertido em produtos químicos finos, dentre estes estão o ácido salicílico, os policarbonatos e a ureia. A produção da ureia é responsável por grande parte do consumo industrial do CO_2 , a qual é obtida através da reação do gás carbônico com amônia. O ácido salicílico é produzido pela reação de Kolbe-Schmitt, reação entre o dióxido de carbono e o ânion fenolato, que pode ser utilizado para a produção de vários produtos químicos

finos, como amidas salicílicas e ácido acetil-salicílico, comumente chamado de aspirina (ALPER; ORHAN, 2017; MARKOVIĆ *et al.*, 2007).

Além dessas aplicações, o CO₂ é bastante empregado em processos catalíticos homogêneos e heterogêneos. Entretanto, a catálise heterogênea é mais aplicada do que a catálise homogênea devido a algumas vantagens, como facilidade de separação dos reagentes e produtos do catalisador, regeneração do catalisador, manuseamento dos diversos tipos de reator e as propriedades estabelecidas pelo desenho do reator. Dentre os processos catalíticos heterogêneos, destacam-se a formação de metanol pela hidrogenação do CO₂, a produção de carbonato de dimetil a partir de CO₂ e metanol, a conversão de epóxido e gás carbônico em carbonato cíclico e a reforma a seco do metano, que consiste em um dos processos que compreendem a tecnologia *Gas-to-Liquid* (GTL), que produzem combustíveis líquidos a partir de gases (ALPER; ORHAN, 2017).

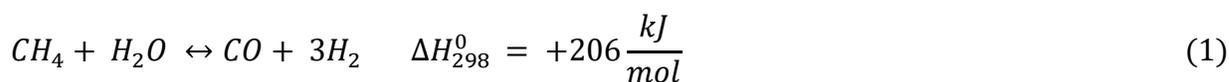
Assim como o gás carbônico, o metano é o outro gás grande responsável por causar o efeito estufa. Além de ser o principal constituinte do gás natural, este gás também é liberado na degradação de resíduos sólidos, cuja geração tem aumentado exponencialmente desde a revolução industrial. Desta forma, estudos visando a redução da emissão desse gás vêm sendo realizados, surgindo assim os processos de reforma do metano, em que convertem este gás em gás de síntese, utilizado em diversos processos industriais.

2.2 TIPOS DE REFORMA DO METANO

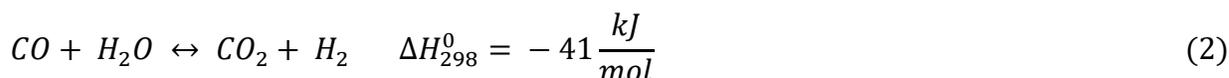
Conforme visto anteriormente, o metano é um dos principais gases causadores do efeito estufa. Portanto, nos últimos anos, vários processos catalíticos vêm sendo desenvolvidos e aprimorados visando a conversão deste gás em outros produtos de maior valor agregado. Estes processos são chamados de reforma do metano, dentre os quais, pode-se destacar a reforma a vapor, oxidação parcial, reforma a seco, reforma autotérmica, bi-reforma e tri-reforma.

2.2.1 Reforma a vapor

A conversão do metano em produtos com alto valor-agregado, como hidrogênio e gás de síntese, tem sido bastante investigada por diversos pesquisadores. Um destes processos é baseado na reação de reforma a vapor do metano, transformando o referido gás e água (H₂O) em hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO) com relação molar H₂/CO = 3, constituindo um processo altamente endotérmico, conforme apresentado na Equação 1 (ZHANG; SUN; HU, 2021).

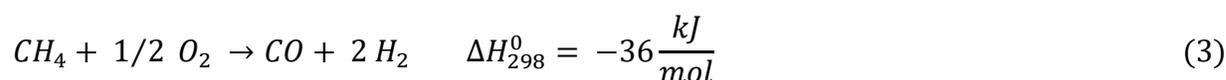


Geralmente, este processo ocorre a elevadas temperaturas, em torno de 750 e 950°C, e elevadas pressões, entre 14 e 20 atm. Além disso, esta reação pode apresentar a reação paralela de *water-gas-shift* (WGS) (Equação 2), que favorece o aumento da produção de hidrogênio (BARELLI *et al.*, 2008). Por apresentar característica altamente endotérmica, este processo consome bastante energia e, conseqüentemente, apresenta custo elevado.

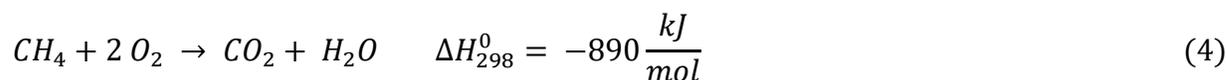


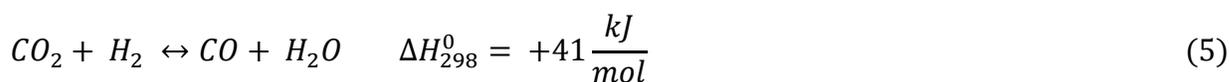
2.2.2 Oxidação parcial

A reação da oxidação parcial do metano consiste em uma alternativa interessante em relação à reforma a vapor do principal constituinte do gás natural, o metano. Assim como a reforma a vapor, a oxidação parcial do metano transforma este gás e o gás oxigênio em gás de síntese (hidrogênio e monóxido de carbono), porém, a relação molar H₂/CO obtida por este processo é igual a 2 (conforme apresentado na Equação 3), a qual é a mais indicada para a síntese de Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel. Além disso, a oxidação parcial do CH₄ libera energia, ou seja, é uma reação exotérmica, logo, torna-se uma alternativa eficiente para redução do consumo de energia (LI *et al.*, 2021).



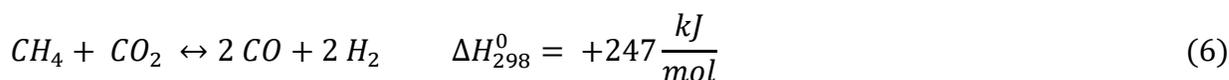
Entretanto, este processo pode apresentar algumas dificuldades na seletividade da reação. Dependendo das condições operacionais utilizadas, a combustão total do metano pode ocorrer, produzindo dióxido de carbono (CO₂) e água, representada na Equação 4, e, em seguida, a ocorrência das reações de reforma a vapor (Equação 1) e reversa da *Water-Gas-Shift* (RWGS), representada na Equação 5 (LI *et al.*, 2021). Além disso, elevadas conversões aliadas a elevadas velocidades espaciais podem provocar a formação de pontos quentes no leito catalítico, levando a sinterização da fase ativa do catalisador e à formação de coque (SACH; REINA, 2022).





2.2.3 Reforma seca

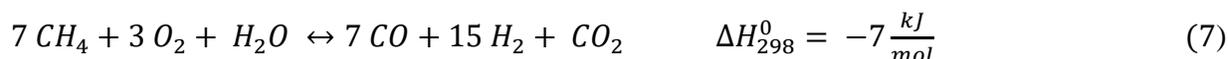
Conforme visto anteriormente, os dois principais gases causadores do efeito estufa consistem no metano e dióxido de carbono. Logo, a reação de reforma seca do metano surge como uma alternativa para reduzir a emissão de ambos os gases, como mostrado na Equação 6. Esta reação produz gás de síntese com relação molar H₂/CO igual a 1, podendo ser aplicada para a produção de hidrogênio, dimetil éter, ácido acético e na síntese de Fischer-Tropsch. Entretanto, assim como as outras reações de reforma, este processo também apresenta algumas reações paralelas. Dentre estas, vale destacar a reação reversa de *Water-Gas-Shift* (Equação 5), que afeta diretamente na relação molar H₂/CO obtida neste processo (PARK *et al.*, 2018; RANJEKAR; YADAV, 2021).



Assim como a reação de reforma a vapor do metano, a reforma seca é um processo altamente endotérmico, necessitando de elevadas temperaturas para a sua operação. Por outro lado, a reforma do metano com a dióxido de carbono ocorre a pressão atmosférica, enquanto a reforma a vapor, geralmente, é operada a pressões acima de 10 atm.

2.2.4 Autotérmica

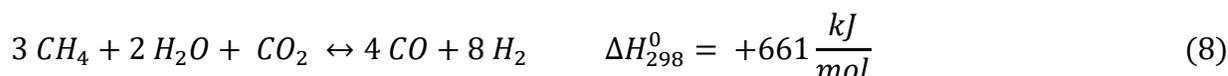
A reforma autotérmica do metano consiste na combinação das reações de reforma a vapor e oxidação parcial do metano, representada na Equação 7. Como a reforma a vapor é um processo endotérmico e a oxidação parcial é exotérmica, a combinação dos dois processos não necessita de uma fonte externa de energia, dando origem ao nome deste processo (SACH; REINA, 2022). Contudo, este processo apresenta uma estequiometria complexa, além de produzir dióxido de carbono, o que se torna uma desvantagem deste processo.



2.2.5 Bi-reforma

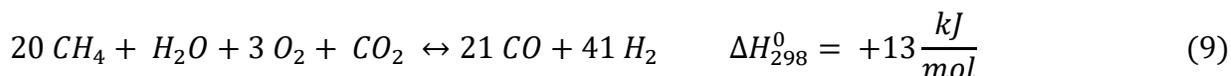
Sabe-se que a reação de reforma seca do metano produz gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a 1, enquanto o gás de síntese produzido pela reforma a vapor apresenta razão molar

H₂/CO igual 3. Porém, alguns processos industriais necessitam de gás de síntese com relação H₂/CO igual a 2, como por exemplo a síntese de Fischer-Tropsch para produção de hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel. Portanto, a combinação da reforma seca com a reforma a vapor, chamada de bi-reforma, aparece como uma alternativa interessante, já que produz gás de síntese com razão molar H₂/CO igual a 2, conforme representada na Equação 8 (SACH; REINA, 2022). Por outro lado, a bi-reforma constitui um processo extremamente endotérmico, carecendo de elevadas temperaturas operacionais e catalisadores bastante eficientes.



2.2.6 Tri-reforma

A fim de melhorar a eficiência da produção do gás de síntese, bem como à elevada produção de hidrogênio, as reformas a vapor, seca e oxidação parcial do metano podem ser combinadas, constituindo a chamada tri-reforma, representada na Equação 9. Ademais, a tri-reforma apresenta termodinâmica favorável. No entanto, justamente por aliar três processos distintos, a tri-reforma apresenta um grande número de reações paralelas, apresentando mecanismos de reação mais complexos do que os processos individuais (SACH; REINA, 2022).



Foram abordados seis tipos de reforma do metano distintas: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma a seco, reforma autotérmica, bi-reforma e tri-reforma. Foi possível observar que cada um desses processos apresenta vantagens e desvantagens entre si. Entretanto, o processo escolhido para o desenvolvimento desta tese de doutorado foi a reforma seca do metano, devido ao fato de transformar os dois principais gases causadores do efeito estufa em gás de síntese.

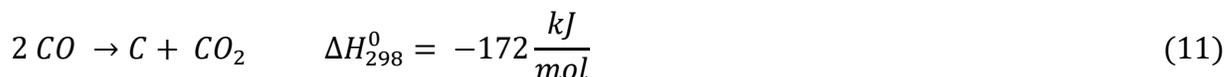
2.3 REFORMA SECA DO METANO

2.3.1 Introdução

O gás de síntese consiste em uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio que possui alto valor agregado, pois pode ser aplicado na síntese de metanol, dimetil éter, bem como na síntese de Fischer-Tropsch (PARK *et al.*, 2018). Neste processo são produzidos hidrocarbonetos líquidos que serão aplicados como combustíveis, com destaque para os compostos compreendidos nas faixas da gasolina e do óleo diesel. Assim sendo, a reforma seca do metano consiste em um processo bastante relevante na produção do gás de síntese a partir dos principais gases causadores do efeito estufa. No entanto, conforme visto anteriormente, este processo é altamente endotérmico, sendo a utilização de catalisadores de suma importância para acelerar o processo e reduzir o consumo de energia. Além disso, a escolha do catalisador deve levar em consideração a atividade para a reação de reforma a seco, mas também a seletividade do catalisador, visto que esta reação apresenta algumas reações paralelas, como a reação reversa de *Water-Gas-Shift* (RWGS) (Equação 5) e as reações de formação do coque (ARAMOUNI *et al.*, 2018).

2.3.2 Mecanismo da reação

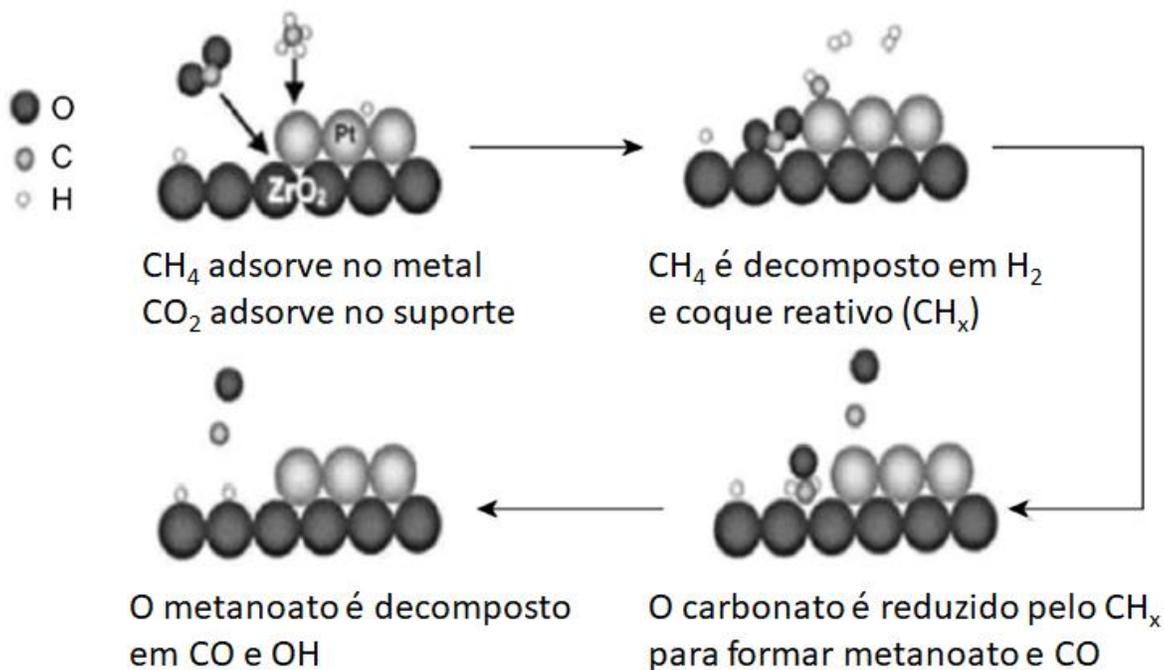
De acordo com o que foi exposto anteriormente, a reação de reforma a seco do metano, apresentada na Equação 6, apresenta algumas reações paralelas. Dentre estas, destacam-se a reação reversa de *Water-Gas-Shift*, a decomposição do metano e reação de Boudouard, que estão representadas nas Equações 5, 10 e 11 (GHONEIM; EL-SALAMONY; EL-TEMAMY, 2016; THEOFANIDIS *et al.*, 2017; PARK *et al.*, 2018).



A decomposição do metano e reação de Boudouard consistem em uma das principais causas da desativação do catalisador pela deposição de coque. Outra causa bastante relevante dessa desativação é a sinterização da fase ativa (PEGIOS *et al.*, 2018; THEOFANIDIS *et al.*, 2017).

Um dos mecanismos da reação de reforma seca do metano foi proposto por Alper; Orhan, (2017), Park *et al.* (2018) e Pegios *et al.* (2016) e está representado na Figura 1.

Figura 1 – Mecanismo da reação de reforma a seco do metano



Fonte: Adaptado de Alper e Orhan (2017).

Conforme mostrado na Figura 1, o metano adsorvido na superfície metálica é decomposto em coque reativo (CH_x) e hidrogênio (H₂), sendo o carbono adsorvido mantido no sítio metálico. Este é oxidado por moléculas de oxigênio (O₂), provenientes do CO₂ adsorvido no suporte, formando carbonato (CO₃²⁻), que será reduzido por CH_x, formando monóxido de carbono e metanoato (CHOO⁻). Finalmente, a decomposição do éster do ácido fórmico (metanoato) forma monóxido de carbono e OH⁻, que será dessorvido sob a forma de água (ALPER; ORHAN, 2017; PARK *et al.*, 2018; PEGIOS *et al.*, 2016).

Devido à reação de reforma seca do metano ser altamente endotérmica, necessitando de elevadas temperaturas para que a produção do gás de síntese aconteça, catalisadores são aplicados de modo que seja minimizada a necessidade de temperaturas tão extremas. Desta forma, tem sido observado que catalisadores de metais nobres como ródio (Rh), platina (Pt), rutênio (Ru), paládio (Pd) e irídio (Ir) apresentam elevada atividade para a reforma do metano, excelente habilidade de rompimento da ligação C-H e elevada resistência à deposição de carbono. No entanto, o alto custo

desses metais se torna uma dificuldade para suas aplicações em escala industrial. Portanto, catalisadores à base de níquel (Ni) tem sido empregados na reforma do metano, apesar de não serem tão resistentes à desativação como os metais nobres (LI; VAN VEEN, 2018a; PARK *et al.*, 2018; THEOFANIDIS *et al.*, 2017).

2.4 CATALISADORES CONVENCIONAIS

2.4.1 Introdução

A busca de catalisadores que apresentem boa atividade e estabilidade e, conseqüentemente, baixa desativação é de suma importância para os processos catalíticos, que pode acontecer, principalmente, pelo envenenamento do catalisador, sinterização da fase ativa e deposição de coque (BARTHOLOMEW, 2001), sendo estas duas últimas causas as principais responsáveis pela desativação do catalisador na RSM (BIAN *et al.*, 2021; RANJEKAR; YADAV, 2021). Geralmente, a resistência à desativação do catalisador pode ser aprimorada através das melhorias das propriedades catalíticas, como a interação metal-suporte, a dispersão da fase ativa e a basicidade. Por conseguinte, estas propriedades podem ser incrementadas a partir de modificações no suporte catalítico, do tipo de fase ativa ou até mesmo através da preparação do catalisador.

2.4.2 Suporte catalítico

Além de proporcionar maior área superficial aos catalisadores suportados, os suportes catalíticos participam ativamente da reação de reforma seca do metano, já que o dióxido de carbono é adsorvido em sua superfície, enquanto o metano é adsorvido no sítio ativo (Figura 1). Por este motivo, a escolha do suporte se torna de extrema importância, já que o suporte utilizado influencia diretamente na basicidade do catalisador e na interação metal-suporte. Alguns dos suportes catalíticos mais utilizados na RSM são alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2), céria (CeO_2), titânia (TiO_2) zircônia (ZrO_2) e óxido de lantânio (La_2O_3). Porém, a mistura destes materiais também tem sido bastante investigada (ARAMOUNI *et al.*, 2018; DAMYANOVA *et al.*, 2017; PARK; YEO; CHANG, 2018; ZHANG *et al.*, 2015).

No trabalho realizado por Damyanova *et al.* (2017), foi investigado o efeito da adição de diferentes quantidades de óxido de cério (CeO_2) ao catalisador em pó à base de níquel, suportado em alumina (Al_2O_3) na reforma seca do metano realizada a 550°C com mistura gasosa de relação

CH_4/CO_2 igual a um com velocidade espacial de $2.000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e à pressão atmosférica. Observou-se que a adição do CeO_2 incrementou a atividade e a resistência à desativação do catalisador. Isso pode ser justificado pela elevada densidade eletrônica e acessibilidade dos sítios metálicos ativos provenientes da proximidade das espécies de Ni e Ce proporcionados pela adição da terra-rara, já que os catalisadores que passaram por essa modificação apresentaram diâmetro de cristal de Ni menor do que o catalisador não modificado. Segundo Wolfbeisser *et al.* (2016), o óxido de cério diminui a formação de coque, aumentando a estabilidade do catalisador, já que proporciona a mobilidade do oxigênio, o aumento da redutibilidade e a capacidade de armazenamento do oxigênio, decorrente da presença do par redox $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$. Entretanto, a modificação provocada pelo CeO_2 depende do método de impregnação do catalisador e do teor de óxido presente no mesmo, que pode modificar a dispersão da fase ativa e a interação metal-suporte (DAMYANOVA *et al.*, 2017).

Zhang *et al.*, (2015) investigaram o desempenho do catalisador à base de Ni suportado em óxido de magnésio (MgO), Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 na reação de reforma seca do metano realizada a 750°C com relação molar CH_4/CO_2 igual à unidade, à pressão atmosférica. Foi observado que os catalisadores suportados em sílica, titânia e zircônia apresentaram fraca interação com o óxido de níquel, facilitando a redução destas espécies. Entretanto, a fraca interação metal-suporte destes catalisadores proporcionou a sinterização da fase ativa de forma mais rápida, acelerando a desativação dos mesmos. No entanto, os catalisadores suportados em alumina e óxido de magnésio apresentaram forte interação metal-suporte, formando aluminato de níquel (NiAl_2O_4) e solução sólida de óxido de níquel e óxido de magnésio (NiO-MgO), respectivamente, dificultando a redução das espécies de Ni. Por outro lado, o catalisador suportado em alumina modificada com óxido de magnésio apresentou interação metal-suporte e propriedades texturais apropriadas, permitindo boa dispersão das espécies de NiO. Portanto, verificou-se a melhor atividade e estabilidade para o catalisador suportado em $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

Em outro trabalho (PARK *et al.*, 2018), foi investigada a utilização do cobalto como fase ativa do catalisador suportado em Al_2O_3 e promovido por fósforo P a ser aplicado na reação de reforma seca do metano. As reações foram realizadas em um reator contínuo de leito fixo à pressão atmosférica com mistura gasosa de relação molar CH_4/CO_2 igual à unidade à temperatura de 750°C . Foi observado que o catalisador $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior atividade para a reação de reforma inicialmente, mostrando desativação a partir de 20 horas de operação, proveniente da oxidação do

Co metálico e da formação de aluminato de cobalto (CoAl_2O_4). Esse comportamento foi diminuído à medida que o teor de fósforo no catalisador foi incrementado, devido à formação de fosfato de alumínio (AlPO_4). A presença do fosfato de alumínio na superfície do catalisador reduziu a formação de aluminato de cobalto, incrementando a estabilidade do catalisador. Porém, os catalisadores com teor de fósforo acima de 2 % em massa apresentaram menor resistência a desativação em comparação aos catalisadores com teor de P até 2 % em massa, constituindo um limite para essa modificação.

Pesquisadores estudaram o efeito da adição de diferentes quantidades de zircônio (Zr) ao catalisador proveniente de hidrotalcitas, constituído por níquel, magnésio (Mg) e alumínio. Notou-se que a presença de zircônio no catalisador diminuiu sua atividade catalítica, no entanto, a seletividade e a resistência à deposição de carbono na superfície do catalisador foram incrementadas, podendo ser justificada pelo rearranjo dos cristais de níquel em pequenos aglomerados utilizados na reação de reforma do metano em reator de quartzo de leito fixo, à pressão atmosférica e nas temperaturas 550, 650 e 750°C. Também foi observado que as reações paralelas, como a reação de Boudouard e a decomposição do metano, foram favorecidas ao incrementar a temperatura de reação, aumentando a formação de coque (DEBEK *et al.*, 2018).

2.4.3 Fase ativa

Como foi abordado anteriormente, o níquel consiste no metal mais utilizado como fase ativa dos catalisadores aplicados na reforma seca do metano, devido a sua boa atividade e seletividade para o referido processo. Entretanto, este metal proporciona maior vulnerabilidade para formação de coque sobre a superfície do catalisador, ocasionando sua desativação. Deste modo, estudos e investigações buscando maior estabilidade do catalisador, bem como melhorar a atividade catalítica, vêm sendo realizados recentemente. Esse aprimoramento do desempenho do catalisador pode ser realizado através da adição de um promotor à fase ativa – em geral, metais nobres como ródio (Rh), rutênio (Ru), platina (Pt) e paládio (Pd) (ARAMOUNI *et al.*, 2018).

No trabalho desenvolvido por Rouibah *et al.* (2017), foram preparados catalisadores à base de níquel contendo cobalto (Co), cromo (Cr) e manganês (Mn) via co-precipitação e calcinados a 800°C, obtendo espinelas do tipo NiM_2O_4 , onde M representa o metal adicionado. Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica, variando-se as temperaturas de reação em 700, 750 e 800°C, com mistura gasosa apresentando razão molar de CH_4/CO_2 igual à unidade e vazão

de 100 mL.min⁻¹. Por meio da espectroscopia Raman e difração de raios-X, verificou-se a formação de espinelas com os metais cromo e manganês. Entretanto, os resultados mostraram a formação de óxido de cobalto (Co₃O₄) e óxido de níquel (NiO), não havendo a formação de espinela entre estes dois metais. Foi possível observar também que os catalisadores apresentaram elevada atividade, apesar da baixa área superficial, sendo o catalisador Ni-Cr o mais ativo para a RSM, enquanto o catalisador Ni-Mn mostrou a menor atividade para a reação. O catalisador Ni-Cr apresentou a maior conversão de metano e dióxido de carbono, bem como elevada seletividade para o hidrogênio e baixa deposição de carbono em sua superfície. Todavia, o catalisador Ni-Mn evidenciou maior formação de coque, que pode ser justificada pela baixa dispersão da fase ativa e elevada superfície de manganês, ao passo que o catalisador Ni-Co apresentou baixa deposição de carbono.

Rezaei *et al.* (2006) avaliaram diferentes catalisadores de metais nobres (rutênio, ródio, irídio, paládio e platina), suportados em alumina, aplicados na reforma a seco do metano em um reator contínuo de leito fixo à pressão atmosférica e faixa de temperatura entre 500 e 700°C. Após os testes catalíticos, observou-se que os catalisadores que tinham ródio e rutênio como fase ativa demonstraram elevada estabilidade e atividade, que pode ser explicada pela formação de carbono altamente reativo, verificada pela oxidação à temperatura programada. Efeito oposto foi observado para o catalisador impregnado com paládio, devido à sinterização da fase ativa e à formação de carbono menos reativo.

Odedairo *et al.* (2016) estudaram a influência da dopagem de tântalo (Ta), cromo (Cr) e ferro (Fe) no desempenho do catalisador à base de Ni suportado em CeO₂ sob irradiação de micro-ondas na reforma seca do metano. Notou-se que a incorporação do Cr e do Ta aumentou a interação do níquel com o suporte e o promotor, reduzindo o tamanho das espécies de NiO durante a síntese dos catalisadores. Conseqüentemente, estes dois catalisadores apresentaram maior estabilidade em comparação com os catalisadores Ni/CeO₂ e 2Fe-Ni/CeO₂.

O trabalho desenvolvido por Djinović *et al.* (2012) investigou o efeito do teor de metal no catalisador bimetálico à base de Ni-Co suportado em CeO₂-ZrO₂ na reação de reforma do metano pelo dióxido de carbono. Catalisadores com diferentes quantidades de Ni e Co (3, 6, 12 e 18 % m/m) foram preparados. Os pesquisadores observaram que o aumento do teor da fase ativa acarretou a diminuição da dispersão metálica, devido à segregação da fase ativa, proporcionando cristais metálicos esféricos e de tamanho elevado e, conseqüentemente, apresentando interação metal-suporte fraca.

No trabalho realizado por Liu *et al.* (2023), foram preparados catalisadores bimetálicos com diferentes razões mássicas Ni/Co pelo método de co-impregnação e aplicados na reforma a seco do metano. Foi observado que o aumento da quantidade de Co incorporada ao catalisador proporcionou o incremento da interação metal-suporte. Isto acarretou o aumento da dispersão da fase ativa, diminuindo o tamanho do cristal e, conseqüentemente, melhorando a atividade catalítica. Também foi verificado o favorecimento da formação de vacâncias de oxigênio devido à adição de espécies de Co com forte atração por oxigênio, proporcionando uma maior disponibilidade de espécies de oxigênio e carbonato ao catalisador. Isto favoreceu à eliminação do carbono depositado, promovendo elevada estabilidade ao catalisador.

2.4.4 Preparação dos catalisadores

A interação da fase metálica com o suporte do catalisador possui função bastante relevante no desempenho catalítico. Esta interação está relacionada diretamente com a dispersão do metal, que vai influenciar na redutibilidade das espécies. Foi visto também que a busca do catalisador que apresente essa interação metal-suporte ótima pode ser feita através da escolha do suporte e da fase ativa. Entretanto, as propriedades físico-químicas dos catalisadores também podem ser modificadas pelo método de preparação do catalisador que foi utilizado (AZANCOT *et al.*, 2019; PEGIOS *et al.*, 2018).

Pegios *et al.* (2018) investigaram diferentes métodos de preparação do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ promovido por lantânio (La) aplicados na reforma a seco do metano. As técnicas de impregnação utilizadas foram *spray drying*, co-precipitação, impregnação à umidade incipiente, duas combinações de *spray drying*, sendo uma com mistura física e a outra com suspensão de etanol e duas combinações de co-precipitação com mistura física e suspensão de etanol. Verificou-se que os catalisadores preparados por uma única técnica de impregnação apresentaram maior conversão de dióxido de carbono e metano em comparação com os catalisadores preparados pelas técnicas combinadas, com destaque para o catalisador preparado pela técnica de *spray drying*, que consiste na atomização, que apresentou elevada atividade catalítica, proporcionada pela excelente dispersão do catalisador, bem como forte interação metal-suporte, diminuindo a deposição de coque. Também foi observado que a seletividade para monóxido de carbono para todos os catalisadores se manteve estável, com exceção do catalisador preparado pelo método combinado de *spray drying* e suspensão de etanol, que apresentou seletividade para CO muito baixa.

Azancot *et al.*, (2019) estudaram a influência do método de preparação do catalisador à base de Ni-Mg-Al na reação de reforma a vapor do metano. Os métodos empregados na preparação do catalisador consistem em impregnação, coprecipitação-impregnação e coprecipitação. Notou-se que o método de preparação do catalisador afetou as propriedades físico-químicas e a interação metal-suporte dos catalisadores. O catalisador preparado pela coprecipitação-impregnação apresentou a melhor interação entre a fase ativa e o suporte catalítico, mantendo as partículas de Ni bem dispersas. Além disso, as pequenas partículas de níquel que apresentam forte interação com as espinelas de $MgAl_2O_4$ proporcionaram a este catalisador a maior atividade catalítica. Portanto, os pesquisadores constataram que o método empregado na preparação do catalisador pode afetar suas propriedades físico-químicas e, conseqüentemente, seu desempenho catalítico.

No trabalho desenvolvido por Shin *et al.* (2018), foram avaliados diferentes métodos para a preparação do catalisador à base de Ni suportado em $ZrO_2-Al_2O_3$ aplicados na reforma seca do metano. Os métodos utilizados foram Pechini sol-gel modificado, hidrólise da ureia e mistura física. Foi observado que o método de preparação do catalisador possui grande relevância na interação do metal com o suporte, afetando a atividade e estabilidade dos catalisadores. Dentre os métodos utilizados, o método Pechini sol-gel modificado proporcionou maior estabilidade ao catalisador, devido à maior dissociação do CO_2 promovida pela interação entre o Ni e o suporte catalítico. Isto acarretou uma maior disponibilidade de espécies de oxigênio, favorecendo a eliminação do carbono formado na superfície do catalisador.

No trabalho realizado por Sun; Mao; Yu (2015), foi investigada a influência da adição de brometo de hexadeciltrimetilamônio (do inglês *hexadecyl trimethyl ammonium bromide*, CTAB), atuando como surfactante, na preparação por impregnação do catalisador CuO/CeO_2 para oxidação de CO a baixas temperaturas. Verificou-se que a adição do surfactante incrementou a dispersão da fase ativa, favorecendo a incorporação de Cu^{2+} no óxido de cério e, conseqüentemente, aumentou a atividade do catalisador.

Wang *et al.* (2016) avaliaram a modificação da interação metal-suporte do catalisador $Ir/Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ através da utilização de três métodos diferentes de preparação do catalisador: deposição-precipitação, co-precipitação e precipitação sequencial. Foi constatado que os métodos de preparação dos catalisadores proporcionaram diferentes interações metal-suporte, sendo o catalisador preparado por deposição-precipitação o que apresentou maior estabilidade, devido a maior interação da fase ativa com o suporte catalítico.

Logo, pode-se observar que estudos e investigações sobre as mais variadas formulações de catalisadores para a reação de reforma a seco do metano têm sido realizados, seja por adição de promotores ou por modificações no suporte catalítico, bem como a modificação dos métodos de preparação do catalisador. Contudo, é possível constatar que a grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura mostram a aplicação dos catalisadores em reatores de leito fixo. Portanto, torna-se relevante a investigação da reforma a seco do metano aplicada em outro sistema catalítico, como os reatores de microcanais, onde são utilizados catalisadores estruturados.

2.5 CATALISADORES ESTRUTURADOS

2.5.1 Introdução

A reação de reforma seca do metano consiste em um processo altamente endotérmico, necessitando de elevadas temperaturas. Entretanto, a utilização de reatores convencionais, como leito fixo e de lama, apresenta algumas dificuldades em controlar a temperatura no leito catalítico, além de apresentar elevada perda de carga. Com relação aos reatores de leito fixo, o emprego de partículas pequenas ou de *pellets* do tipo *eggshell* com uma fina camada de catalisador podem diminuir as limitações de transferência de massa do catalisador com leito fixo. Porém, a perda de carga aumenta consideravelmente com a aplicação de partículas muito pequenas, bem como dificulta o controle da temperatura, sendo necessária a utilização de leitos diluídos. Por outro lado, as limitações difusionais internas podem ser minimizadas com a aplicação de partículas pequenas de catalisador com leito de lama. Além disso, este tipo de leito proporciona boa mistura ao leito catalítico, favorecendo a isotermicidade do mesmo. Contudo, torna-se fundamental que as partículas do catalisador apresentem boa resistência mecânica ao atrito (ALMEIDA *et al.*, 2011; ALMEIDA *et al.*, 2013). Ademais, a dificuldade da eliminação do coque formado durante a reação de reforma seca do metano consiste em um fator de grande relevância para este tipo de leito.

Desta forma, os catalisadores estruturados surgem como uma alternativa interessante para solucionar as limitações dos catalisadores convencionais, assim como promover a intensificação do processo. A utilização deste tipo de sistema tem ganhado relevância nos últimos anos e consiste em aprimorar significativamente a performance de processos, aumentando a produtividade, diminuindo a geração de rejeitos e o tamanho dos equipamentos, levando a tecnologias mais limpas, mais seguras, de menor escala (DEMIREL; LI; HASAN, 2017).

A utilização de catalisadores estruturados se torna uma das principais aplicações deste conceito, já que os canais dos microrreatores apresentam dimensões muito pequenas, aumentando a relação área superficial/volume. Além disso, a transferência de massa e a transmissão de calor são bastante intensificadas, minimizando as limitações dos fenômenos de transporte e incrementando a eficiência do processo. Esta tecnologia também promove o aumento da taxa de reação, podendo acelerar o processo em até 1.000 vezes quando comparado com sistemas convencionais, como por exemplo reatores de leito fixo e fluidizado. Portanto, os catalisadores estruturados têm sido aplicados em diversos processos, como na síntese de Fischer-Tropsch (SFT) e na reforma à vapor do metano (LEROU *et al.*, 2010; PATTISON; BALDEA, 2015).

Ying *et al.* (2014) realizaram um estudo sobre a utilização de reatores de microcanais de aço inoxidável para a síntese de Fischer-Tropsch em que foi verificada uma conversão mais elevada quando comparada à conversão de um reator de leito fixo convencional. Essa observação foi justificada pelo aumento das transferências de massa e calor proporcionado pelo catalisador estruturado. Quanto à seletividade para o metano, verificou-se uma diminuição do seu valor para a operação com o microdispositivo, devido ao melhor controle da temperatura, proporcionado pelos canais longitudinais e minimizando a ocorrência de pontos quentes.

No trabalho desenvolvido por Merino; Sanz; Montes (2017), foram estudados monólitos de alumínio recobertos com o catalisador Co-Re/AL₂O₃ com diferentes porosidades do suporte catalítico aplicados na síntese de Fischer-Tropsch. Verificou-se que a elevada condutividade térmica do substrato de alumínio proporcionou a operação isotérmica do reator, não sendo observada um gradiente de temperatura radial relevante. Além disso, o aumento da porosidade do suporte catalítico (alumina) acarretou a diminuição das limitações difusionais. Em contrapartida, o efeito da espessura da camada catalítica na seletividade do catalisador foi mais significativo do que o efeito da macroporosidade da alumina, sendo notado o decréscimo da seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos e o aumento da seletividade para o metano à medida que a espessura da camada catalítica foi incrementada.

No trabalho realizado por Guettel e Turek (2009), foram avaliados quatro tipos de reatores diferentes para a SFT a baixas temperaturas. Dois deles já bem difundidos no mercado – reator de leito fixo em regime gotejante e coluna de borbulhamento com leito de lama – enquanto os outros dois são menos aplicados na indústria – reator monolítico e microrreator. O catalisador monolítico do tipo colmeia apresentou algumas vantagens em relação aos reatores convencionais, exibindo

elevada área superficial e baixa perda de carga, além de serem sistemas de fácil aumento de escala (*scale-up*). Os microdispositivos viabilizam a operação isotérmica até mesmo para processos extremamente exotérmicos, além de aumentar as propriedades de transferência de massa e de calor. Ao comparar o reator de leito fixo com a coluna de borbulhamento, verificou-se que o segundo foi mais efetivo em uma ordem de grandeza em termos de quantidade de catalisador e volume de reator, devido à menor resistência às transferências de massa externa e interna, juntamente com a operação isotérmica da coluna de borbulhamento.

Ainda no trabalho dos mesmos autores (GUETTEL; TUREK, 2009), foi comentado que um dos inconvenientes deste tipo de reator reside na separação dos produtos líquidos do catalisador, que pode ser solucionada através da utilização do reator monolítico, já que apresenta produtividade similar. Porém, torna-se necessário um alto reciclo dos produtos líquidos, dificultando a sua aplicação em escala industrial. Com relação aos microrreatores, por um lado apresentam elevada eficiência, mas por outro, sua produção não é tão boa, devida à fina camada de catalisador. Com isso, sua aplicação industrial ainda é um desafio para muitos estudiosos, que tentam aumentar a relação catalisador-volume de reator.

Egaña *et al.* (2018) investigaram a aplicação de espumas com diferentes densidades de poros, feitas de diferentes materiais (FeCrAl e alumínio) e com diferentes espessuras de camada de catalisador na SFT. Notou-se que as espumas de alumínio apresentaram controle térmico mais eficiente do que as espumas de liga de FeCrAl, devido à condutividade térmica mais elevada do primeiro tipo de espuma, aumentando a efetividade do catalisador. Também foi observado que o aumento da espessura da camada catalítica incrementou as limitações difusionais e térmicas para as espumas de alumínio e de FeCrAl.

No trabalho realizado por Ibáñez *et al.* (2021), foi estudada a aplicação de monólitos recobertos por *washcoating* e empacotados com catalisador à base de Co e Re na síntese de FT, avaliando a perda de carga e a transferência de calor dos sistemas. Foi observado que os monólitos empacotados exibiram perda de carga muito mais elevada do que os monólitos recobertos, sendo justificado pela maior fração de vazio destes últimos, já que o catalisador está disposto em uma fina camada catalítica aderida às paredes dos canais. Isto também favoreceu a drenagem dos hidrocarbonetos líquidos e das ceras produzidas durante a reação de FT, enquanto que os sistemas empacotados apresentaram limitações difusionais mais significativas. Adicionalmente, verificou-se que o efeito da condutividade térmica para ambos os tipos de monólitos não foi relevante.

Portanto, a utilização de catalisadores estruturados nos processos industriais vem ganhando destaque, devido às vantagens que estes catalisadores apresentam em relação aos catalisadores convencionais, conforme exposto anteriormente.

2.5.2 Sistemas estruturados aplicados nas reações de reforma do metano

Nos últimos anos, a aplicação de catalisadores estruturados nas reações de reforma do metano vem ganhando relevância, devido às vantagens que este tipo de catalisador pode conferir à operação.

Hamzah *et al.* (2021) desenvolveram um microrreator de placas planas paralelas que dispõe de uma cavidade para deposição do catalisador. A utilização deste reator foi investigada na reação de reforma seca do metano. Os autores observaram que o microrreator incrementou a transferência de calor por convecção e a transferência de massa, aumentando a eficiência da reação. Além disso, o desempenho do catalisador utilizado no microrreator foi melhor do que no reator convencional, exibindo menor formação de carbono e, conseqüentemente, maior resistência à desativação.

Em outra pesquisa, a reforma à vapor do metano foi avaliada através do emprego do reator de microcanais cerâmico, que apresentou ótima performance devido à resistência à corrosão em ambientes químicos severos, com temperaturas de operação bastante elevadas, além de apresentar baixo custo de manufatura e materiais (MURPHY *et al.*, 2013). A intensificação do processo ocorre pela combinação entre as propriedades do reator catalítico e do trocador de calor, função desempenhada pelo material cerâmico. Foi observado que o trocador de calor atingiu uma efetividade de 88% sob operação inerte. O catalisador à base de ródio, suportado em $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, impregnado no material cerâmico apresentou conversão de metano e seletividade para o gás de síntese bastante elevadas, demonstrando que o catalisador estruturado consiste em uma tecnologia promissora para aplicação nos processos industriais.

O catalisador estruturado sobre material cerâmico também foi estudado na reação de reforma a seco do metano (AKRI *et al.*, 2018). O monólito do tipo colmeia foi preparado a partir da argila ilita, sendo impregnado com níquel e magnésio, variando o teor do primeiro metal na formulação dos catalisadores (entre 0 e 8% em massa). Após a realização dos testes catalíticos, verificou-se que o catalisador contendo 8% de níquel apresentou o melhor desempenho quando comparado aos demais catalisadores, atingindo elevadas conversões de metano e gás carbônico na temperatura de 800°C. Também foi observado que a dopagem do magnésio nos catalisadores incrementou a

atividade catalítica dos mesmos, podendo ser justificado pela formação da solução sólida de NiO-MgO, diminuindo a aglomeração das partículas de níquel e, conseqüentemente, aumentando a resistência à desativação do catalisador, que também foi favorecida pela presença de sítios predispostos na argila.

Katheria; Deo; Kunzru (2019) investigaram a aplicação de catalisadores à base de Ni e Rh em monólitos de FeCrAl na reação de reforma a vapor do metano. Foi observado que o catalisador estruturado bimetálico apresentou conversões mais elevadas do que o sistema em pó, que foi atribuído à diminuição das limitações das transferências de massa e de calor, além da dispersão metálica mais elevada do sistema estruturado.

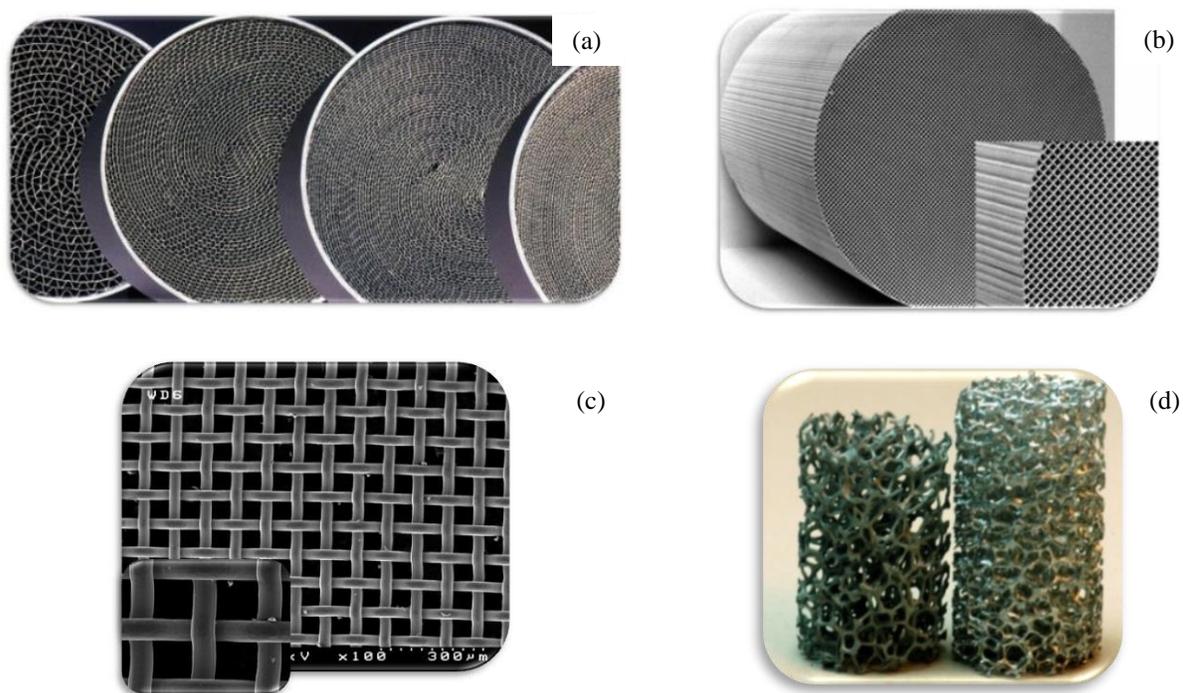
No trabalho desenvolvido por Khalighi *et al.* (2020), foi estudada a aplicação de catalisadores em pó e estruturado à base de Ni na reforma autotérmica do metano. Os autores notaram que o sistema monolítico apresentou atividade mais elevada do que o catalisador convencional, devido ao catalisador estruturado apresentar a razão superfície/volume quatro vezes maior do que o catalisador em pó. Adicionalmente, as partículas de Ni estavam mais dispersas na superfície do sistema estruturado, diminuindo a resistência à transferência de massa.

Agueniou *et al.* (2022) compararam catalisadores em pó e do tipo monólito com diferentes densidades de canais à base de Ni suportado em óxidos de Ce-Zr aplicados na reforma seca do metano. Verificou-se que os catalisadores monolíticos exibiram conversões superiores ao catalisador em pó, além de estabilidade mais elevada, não apresentando desativação em 48 h de reação. A estrutura do monólito do tipo colmeia deve ter favorecido a remoção do carbono depositado na superfície do catalisador devido à decomposição do metano, reduzindo a perda de carga. No sistema em pó, a deposição de coque provoca o aumento da perda de carga, que pode levar ao bloqueio da passagem de gás, desabilitando a operação do reator.

2.5.3 Tipos de catalisadores estruturados

Os catalisadores estruturados consistem em suportes com estrutura tridimensional, também chamados de substratos, que podem apresentar canais longitudinais ou poros grandes, proporcionando menor perda de carga durante a operação do sistema catalítico e grande área superficial para a deposição do catalisador. Entretanto, estes catalisadores podem apresentar configurações variadas, como monólitos cerâmicos e metálicos, malhas metálicas e espumas (SANZ *et al.*, 2017). Alguns tipos de catalisadores estruturados podem ser observados na Figura 2.

Figura 2 – Tipos de substratos. (a) monólitos metálicos, (b) monólitos cerâmicos, (c) malhas metálicas e (d) espumas



Fonte: Adaptado de Almeida (2010).

As malhas são constituídas de filamentos metálicos entrelaçados que permitem a passagem do gás através dos mesmos, proporcionando a operação dos processos catalíticos em um espaço bastante reduzido. Este sistema propicia a utilização de grandes velocidades espaciais, trabalhando com um grande volume de gás em intervalos de tempo muito pequenos, sendo necessária uma efetividade bastante elevada. Devido à elevada condutividade térmica que apresentam, as malhas operam, geralmente, a temperaturas muito elevadas (SANZ *et al.*, 2017).

Este tipo de substrato pode ser aplicado em diversos tipos de processos. No trabalho realizado por Da Silva *et al.* (2022), foram investigados monólitos de malhas de latão recobertos com dióxido de titânio aplicados na fotodegradação do efluente têxtil preto reativo 5 (do inglês *reactive black 5*, RB5). Os autores observaram que os monólitos de malhas metálicas apresentaram elevada eficiência na degradação do corante e estabilidade, garantindo degradação superior a 80% após cinco ciclos reação consecutivos. Uma grande vantagem que este catalisador estruturado apresenta em relação aos fotocatalisadores convencionais reside na facilidade de remoção do fotocatalisador do meio reacional, já que está imobilizado no substrato. Em contrapartida, os fotocatalisadores

convencionais se encontram dispersos no meio reacional, tornando-se necessária a aplicação de algum processo de separação.

Assim como as malhas, as espumas são estruturas tridimensionais formadas por filamentos metálicos. Entretanto, no caso das espumas, estes filamentos se encontram interconectados, apresentando uma aparência de rede, que possuem espaços vazios com configuração aproximada de uma esfera. As espumas são diferenciadas de acordo com a densidade de poros que apresentam, estando relacionada com o tamanho destes poros. Esta propriedade, normalmente, é medida em poros por polegada (pp) – do inglês *pores per inch (ppi)*. Este tipo de substrato intensifica a transferência de calor e de massa do leito catalítico devido a sua geometria, favorecendo estes fenômenos de transporte nas direções axial e radial. Além disso, o emprego das espumas como substrato catalítico proporciona, principalmente, uma menor perda de carga, devido à elevada porosidade deste sistema, e a simplicidade da operação de carga e descarga do leito catalítico no reator (ALMEIDA, 2010).

Ambrosetti *et al.* (2022) estudaram a aplicação do catalisador Rh/Al₂O₃ em espumas de cobre (Cu) de elevada condutividade térmica na reforma a vapor do metano (RVM). Foi observado que a espuma propiciou um bom controle da temperatura no leito catalítico, apresentando gradientes de temperatura radial e axial relativamente baixos. A operação isotérmica do leito catalítico permitiu o desenvolvimento do estudo cinético da reação de RVM, onde foi constatada a dependência linear em relação à pressão parcial do metano, a irrelevância da pressão parcial da água e o fator inibidor do monóxido de carbono.

Outro tipo de sistema estruturado é representado pelos monólitos constituídos de canais longitudinais paralelos com diferentes tamanhos de seção e separados por paredes com espessura muito pequena. A propriedade utilizada para caracterizar este substrato é a densidade de células, que está diretamente relacionado com o diâmetro dos canais. Cada célula consiste em um canal longitudinal do monólito, ou seja, um sistema monolítico com elevada densidade de células significa que este substrato apresenta elevada quantidade de canais longitudinais e, conseqüentemente, uma maior quantidade de canais sugere canais com diâmetros menores. A densidade de células é medida em células por polegada quadrada (cpq) – do inglês *cells per square inch (cpsi)* (ALMEIDA *et al.*, 2011; MERINO; SANZ; MONTES, 2017).

Os sistemas monolíticos apresentam algumas vantagens em relação aos sistemas convencionais, dentre as quais, vale destacar a facilidade de manuseio, baixa perda de carga,

elevada superfície geométrica por unidade de peso e volume, permite fluxo de gás bastante uniforme, minimiza as limitações de transferência de massa, devido à difusão interna da rede porosa no caso dos catalisadores de leito fixo em pó. Este tipo de substrato ainda diminui significativamente o problema do atrito das partículas de catalisador em pó (EGAÑA *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2020).

Outro fator relevante dos monólitos reside no fato de operarem em fluxo laminar, tornando a dispersão axial desprezível e minimizando a formação de canais preferenciais, o que é bastante comum em sistemas em pó. A perda de carga dos sistemas convencionais pode ser reduzida com o aumento do tamanho da partícula do catalisador, no entanto, a perda de carga apresentada pelos sistemas monolíticos ainda é inferior à perda de pressão dos catalisadores convencionais (ALMEIDA, 2010).

Portanto, foi observado que os sistemas estruturados podem apresentar diferentes configurações. Entretanto, o material utilizado para construir estes substratos também pode variar, sendo os mais comuns elaborados em materiais cerâmicos e ligas metálicas. Os sistemas cerâmicos suportam elevadas temperaturas devido a sua característica refratária, contudo, apresentam baixa resistência mecânica. Por outro lado, os substratos construídos com ligas metálicas possuem elevada resistência mecânica e suportam temperaturas elevadas.

2.5.4 Catalisadores estruturados sobre substratos metálicos

O desenvolvimento de substratos construídos com ligas metálicas em detrimento aos substratos cerâmicos é de grande relevância, já que os substratos metálicos possuem maior resistência mecânica e apresentam peso menor, devido a menor espessura de suas paredes. Isto sugere uma inércia térmica muito mais baixa do que os substratos cerâmicos, por exibir massa térmica (massa x capacidade calorífica) bastante reduzida. Ademais, a utilização de ligas metálicas na construção dos substratos estruturados permite o desenvolvimento de sistemas mais complexos, devido a sua facilidade de manuseio. Esta característica é proporcionada por algumas propriedades das ligas metálicas, como maleabilidade, soldagem e capacidade de corte (SANTOS *et al.*, 2020).

No trabalho desenvolvido por Santos *et al.* (2020), foram investigados monólitos cerâmicos e metálicos recobertos com criptomelano para aplicação na oxidação do acetato de etila. Diferentes quantidades de criptomelano foram depositadas nos monólitos com variadas densidades de canais. Os autores notaram que o aumento da espessura da camada catalítica e os monólitos cerâmicos

exibiram atividade inferior ao monólito fabricado com a liga metálica FeCrAl. Isto pode ser atribuído a menor condutividade térmica do material cerâmico, promovendo menor eficiência no controle da temperatura e, conseqüentemente, proporcionando menor atividade ao catalisador estruturado.

Entretanto, apesar de todas estas vantagens das ligas metálicas em relação ao material cerâmico, outros fatores também devem ser considerados na escolha do material para construção dos sistemas estruturados. Geralmente, as ligas metálicas apresentam custo mais elevado do que o material cerâmico, podendo dificultar sua aplicação industrial. Adicionalmente, a compatibilidade da liga metálica com o catalisador que será depositado é de suma importância, pois está relacionada com a aderência do catalisador ao substrato (SANTOS *et al.*, 2020).

A aderência do catalisador ao substrato metálico está relacionada, basicamente, a três fatores: propriedades atreladas ao processo de fabricação da liga, como soldagem e capacidade de laminação; propriedades relacionadas ao recobrimento e adesão; e propriedades ligadas ao processo operacional, como a atmosfera do processo, resistência térmica e a pressão. Dentre estas propriedades, as que desempenham papel mais relevante são a resistência à temperatura e a atmosfera do processo, que estão atreladas às condições operacionais do processo. Neste sentido, as ligas de aço inoxidável aparecem como material de referência, cuja proteção contra oxidação é decorrente da camada superficial que apresentam. A proteção dos aços inoxidáveis austeníticos, como AISI 304 e AISI 316, ocorre devido à formação de uma camada de óxido de cromo (Cr_2O_3) sobre a superfície do material. No caso dos aços ferríticos com alumínio, estes apresentam uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3), que suporta temperaturas muito elevadas (até 1100°C). Estas ligas ferríticas comerciais são, normalmente, chamadas de FeCrAl devido aos principais elementos que apresentam em sua composição, os quais são o ferro, cromo e alumínio. Além destes elementos, estas ligas apresentam elementos em menor quantidade que vão melhorar a resistência a oxidação e a aderência da camada de óxido (ECHAVE *et al.*, 2013).

A configuração mais comum dos monólitos metálicos consiste no enrolamento de uma placa lisa juntamente com uma placa ondulada. As ondulações desta placa são realizadas através da passagem de uma placa lisa por duas rodas dentadas, que podem apresentar profundidade e larguras das ranhuras bastante variadas. Isto acarreta aos sistemas monolíticos uma grande variedade de tamanhos de canais e, conseqüentemente, de densidade de células.

A compatibilidade química entre o catalisador que será depositado e o substrato metálico, bem como a fixação mecânica entre as partículas do catalisador e a rugosidade superficial do material metálico consistem em dois fatores importantes para a obtenção de uma boa aderência do recobrimento. Esta aderência é otimizada quando o tamanho das partículas depositadas é menor do que as cavidades encontradas na rugosidade superficial do metal (IBÁÑEZ *et al.*, 2021; PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022).

Uma camada de alumina superficial é formada quando a liga de FeCrAl é submetida a um tratamento térmico ou químico, realizando a oxidação do alumínio, que migra para a superfície da liga, protegendo a mesma. O tratamento térmico consiste na submissão do substrato metálico a temperaturas elevadas e atmosfera oxidante, promovendo a oxidação parcial de um ou mais elementos presentes na liga. A temperatura e o tempo deste tratamento térmico estão fortemente relacionados com a rugosidade obtida para o metal, sendo necessária a escolha de condições que garantam a formação de agulhas de alumina superficial, pois apresentam elevada rugosidade (ECHAVE *et al.*, 2013).

2.5.5 Recobrimento dos sistemas estruturados

A deposição de uma fina camada de catalisador sobre uma estrutura previamente preparada pode ser realizada a partir do recobrimento de uma suspensão contendo o material que se deseja depositar, obtendo o catalisador estruturado. Este sistema é constituído pela camada de catalisador depositada, o substrato e a interface entre ambos, que é responsável pela aderência do recobrimento. Estes três fatores deverão apresentar determinadas características a fim de garantir boa aderência do recobrimento (ECHAVE *et al.*, 2013).

Com relação ao substrato, este material deve apresentar propriedades mecânicas e térmicas adequadas para a operação nos sistemas reacionais e para o recobrimento, maleabilidade, possibilidade de mecanização, capacidade de soldagem, compatibilidade química e rugosidade elevada. O recobrimento do catalisador deve garantir a manutenção das propriedades do catalisador, como fase ativa e propriedades texturais; apresentar compatibilidade com a aplicação nos sistemas reacionais, como baixa perda de catalisador durante o manuseio; e aderência e compacidade sobre o substrato. Finalmente, a interface entre o material estruturado e a camada de catalisador a ser depositado deve possuir propriedades adequadas para o processo de recobrimento, levando à formação de uma camada espessa homogênea e aderente; e afinidade tanto com o

substrato, mas também com a camada de catalisador depositada no recobrimento. Esta afinidade pode ser modificada através da utilização de aditivos, ligantes e tratamentos superficiais, por exemplo (ECHAVE *et al.*, 2013; EGANA *et al.*, 2018; MERINO; SANZ; MONTES, 2017; PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022).

A partir de todos estes fatores supracitados, surgem as três principais características desejadas para o recobrimento do catalisador sobre um substrato, que são a homogeneidade do recobrimento por toda a estrutura; a espessura da camada e a carga, ou seja, a quantidade de catalisador depositada; e a aderência do recobrimento durante o manuseio e aplicação (ALMEIDA, 2010).

2.5.5.1 Recobrimento por imersão

O recobrimento de sistemas estruturados pode ser realizado por meio de técnicas diferentes, como o crescimento *in situ*, o método sol-gel e o recobrimento por imersão, sendo este último o mais utilizado, devido à simplicidade e versatilidade da técnica. Por este motivo, o recobrimento por imersão foi escolhido para depositar os catalisadores nos substratos metálicos estudados neste trabalho (PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022).

O recobrimento por imersão, denominado de *washcoating* ou *dip-coating*, consiste em submergir o substrato a uma determinada velocidade em uma suspensão que contém o precursor do catalisador ou o catalisador já preparado, permanecendo a estrutura submersa por um curto intervalo de tempo, seguido da retirada do substrato da suspensão também a uma velocidade controlada. Esta estrutura passa então por um processo de eliminação do excesso de suspensão e de secagem, seguindo para um novo recobrimento. Este processo é repetido até atingir a quantidade de massa depositada requerida. Feito isso, o substrato passa por um processo de secagem e, por conseguinte, é submetido a um processo de calcinação, a fim de garantir a aderência do material depositado à estrutura metálica (IBÁÑEZ *et al.*, 2021).

Para que o processo de recobrimento seja considerado adequado, torna-se necessária a avaliação de alguns fatores que podem afetar a qualidade do recobrimento. O primeiro fator consiste na obtenção de uma suspensão estável, que pode ser obtida através da adição de alguns aditivos. Outro fator reside nas características do próprio recobrimento, como a imersão, emersão, eliminação do excesso de suspensão e tratamento térmico. Por fim, a quantidade de catalisador depositada, a homogeneidade do recobrimento e a aderência devem ser avaliados (EGAÑA *et al.*, 2018; IBÁÑEZ *et al.*, 2021; PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022).

2.5.5.2 Estabilidade das suspensões

A velocidade que uma partícula sedimenta no seio do fluido, chamada de velocidade terminal, é um fator importante na avaliação da estabilidade da suspensão. A velocidade terminal da partícula pode ser determinada a partir do coeficiente de atrito da lei de Stokes, que é adotado para partículas esféricas e pequenas em meio muito diluído. A velocidade terminal está apresentada na Equação 12 (ALMEIDA, 2010; BELZUNCE; CADÚS; DURÁN, 2019).

$$V_t = \frac{g \times d^2 \times (\rho_s - \rho_f)}{18 \mu} \quad (12)$$

Em que g é a aceleração da gravidade, d é o diâmetro da partícula, ρ_s e ρ_f são as densidades do sólido e do fluido, respectivamente, e μ é a viscosidade do fluido.

A sedimentação da partícula é minimizada quando a velocidade terminal da mesma é muito baixa, podendo ser obtida com partículas de sólido muito pequenas. Desta forma, a densidade do fluido estará próxima da densidade do sólido, aumentando a viscosidade da suspensão. A forma e o tamanho efetivo das partículas também deve ser levado em consideração, já que o atrito das partículas com o fluido reduzirá a esfericidade das mesmas, diminuindo a velocidade terminal. Adicionalmente, pode ocorrer a floculação, ou seja, a aglomeração das partículas, favorecendo a sedimentação destas. A floculação das partículas pode ser controlada através das forças de repulsão entre as moléculas, que depende do grau de polarização dos óxidos, sendo afetado pelo pH da suspensão e do ponto isoeletrico. Além disso, a não uniformidade do tamanho das partículas deve ser levada em consideração, já que geralmente apresentam uma distribuição relativamente larga (BELZUNCE; CADÚS; DURÁN, 2019; IBÁÑEZ *et al.*, 2021; PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022; SANTOS *et al.*, 2020).

Entretanto, a concentração de sólidos nas suspensões, normalmente, é alta, sendo necessário considerar as interações entre as partículas e o seu efeito sobre a viscosidade do meio. Enfim, a viscosidade da suspensão, bem como a as cargas superficiais do sólido podem ser modificadas por meio da utilização de aditivos de natureza variada (IBÁÑEZ *et al.*, 2021).

Portanto, a estabilidade da suspensão é influenciada por alguns parâmetros do sólido que será depositado. Estes parâmetros consistem no tamanho e na forma das partículas do sólido, inclusive a distribuição do tamanho destas partículas; o pH que será utilizado na preparação da suspensão, relacionado diretamente ao ponto isoeletrico; e a viscosidade da suspensão, que depende do

solvente, do tamanho da partícula, do conteúdo em sólidos e dos aditivos utilizados (PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022).

2.5.5.3 Resultado e variáveis de recobrimento

A qualidade do processo de recobrimento pode ser avaliada de acordo com três parâmetros: a carga depositada, a homogeneidade e a aderência do recobrimento. O primeiro parâmetro pode ser expresso em quantidade total de catalisador depositado ou quantidade depositada por área de recobrimento, a carga superficial específica, medida em mg/cm^2 . Esta carga de catalisador depende da espessura da camada catalítica obtida após a eliminação do excesso de suspensão, que resulta do método de recobrimento, do conteúdo em sólidos e da viscosidade da suspensão. Já a homogeneidade do recobrimento é avaliada pelas propriedades de molhadura da suspensão sobre a estrutura metálica e a quantidade depositada. Este parâmetro é incrementado à medida que a quantidade de massa depositada aumenta. Portanto, o número de recobrimentos realizados influencia tanto a carga depositada quanto a homogeneidade do recobrimento (ALMEIDA, 2010).

Finalmente, a aderência consiste no parâmetro mais importante, que depende de vários fatores. Conforme já citado anteriormente, a compatibilidade química e a rugosidade do substrato, que deve ser maior do que o tamanho de partícula do sólido para garantir boa ancoragem mecânica, influenciam diretamente na aderência do filme catalítico ao suporte estruturado. Além disso, a compatibilidade entre o catalisador e o substrato pode ser aprimorada com a utilização de uma imprimação. Por outro lado, a coesão da camada catalítica também é bastante relevante, já que o catalisador estruturado não deve perder massa depositada com facilidade durante o manuseio e operação do mesmo. O tamanho de partícula do catalisador e a utilização de aditivos inorgânicos (coloides), atuando como ligantes para compactação da camada depositada, influencia na coesão do recobrimento. Por fim, a geometria e o tamanho do canal afetam significativamente a aderência do filme catalítico, pois a concavidade de canais de diâmetro menor ajuda na fixação do sólido depositado (PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022).

Diante do exposto, é possível observar a complexidade dos fatores que influenciam o processo de recobrimento para a obtenção dos sistemas estruturados, onde um fator pode afetar várias propriedades. Sendo assim, alguns fatores como a composição da suspensão, o tamanho da partícula, o potencial zeta, e viscosidade e o tamanho e forma dos canais serão abordados.

2.5.5.3.1 *Composição da suspensão*

Uma suspensão é constituída basicamente pelo soluto e pelo solvente, onde o soluto corresponde à substância ou substâncias a serem dissolvidas e o solvente consiste no fluido utilizado para dissolver o soluto. Na maioria dos casos, o solvente empregado é a água, conhecida como solvente universal, porém outros solventes podem ser utilizados, como os álcoois. Entretanto, um dos principais problemas na preparação de uma suspensão é a sua estabilidade, que pode ser controlada através do tamanho da partícula e da utilização de aditivos, os quais atuam na reologia da suspensão (SANTOS *et al.*, 2020).

A adição de diferentes óxidos inorgânicos coloidais (SiO_2 , ZnO e Al_2O_3) à suspensão empregada no recobrimento por *washcoating* do catalisador à base de cobre sobre substratos metálicos foi investigada por Pérez-Miqueo; Sanz; Montes (2022). Verificou-se que a adição destes coloides proporcionou um incremento na aderência dos catalisadores depositados, sendo a alumina coloidal a que apresentou melhor aderência. Isto pode estar relacionado com a afinidade mais elevada entre este coloide e a superfície metálica dos monólitos de FeCrAl, já que o tratamento térmico deste substrato promove a formação de alumina superficial. Também foi observado que o aumento da quantidade de coloide inserida na suspensão acarretou na diminuição da dispersão metálica.

2.5.5.3.2 *Tamanho da partícula*

A obtenção de uma suspensão estável pode ser alcançada pela diminuição do tamanho da partícula a ser depositada, que proporciona estabilidade e viscosidade adequadas para a suspensão. Esta redução do tamanho da partícula pode ser obtida através da moagem do material sólido. De acordo com Belzunce; Cadús; Durán (2019), suspensões catalíticas homogêneas e estáveis podem ser obtidas para tamanho médio de partículas abaixo de 10 μm . Estes autores também constataram que partículas pequenas de catalisador proporcionam boa distribuição no recobrimento por *washcoating*. Adicionalmente, verificou-se que a adição do álcool polivinílico (do inglês *polyvinyl alcohol*, PVA) aumenta a estabilidade da suspensão, podendo minimizar a necessidade de partículas extremamente pequenas.

2.5.5.3.3 *Potencial Zeta*

Conforme falado anteriormente, a aglomeração das partículas é responsável pela desestabilização da suspensão, já que aumenta a velocidade terminal e, conseqüentemente, a sedimentação das partículas. Os catalisadores e adsorventes, em sua grande maioria, são óxidos que apresentam cargas superficiais em meio aquoso, dependendo do pH do meio. O ponto isoelétrico consiste no valor do pH no qual a substância apresenta densidade de carga igual a zero. Para valores de pH abaixo deste ponto, as partículas apresentam carga positiva, enquanto que para valores acima do ponto isoelétrico, as partículas são carregadas negativamente. Estas cargas geram um potencial elétrico que promovem a repulsão das partículas, evitando a floculação das mesmas e, conseqüentemente, favorecendo a estabilidade da suspensão. Segundo Vallar *et al.*, (1999), suspensões que apresentem potencial elétrico acima de 80 mV, possuem excelente estabilidade, enquanto que potencial elétrico entre 50 e 80 mV geram suspensões com boa estabilidade. Suspensões estáveis são obtidas para valores de potencial zeta entre 25 e 50 mV. Já valores de potencial zeta inferiores a 25 mV, são característicos de dispersões instáveis e que apresentam aglomeração das partículas.

2.5.5.3.4 *Viscosidade*

O parâmetro que apresenta grande influência no recobrimento por imersão das estruturas metálicas é a viscosidade. Valores baixos desta propriedade facilitam o recobrimento e promovem a homogeneidade da camada catalítica. No entanto, um número elevado de recobrimentos seria necessário. Portanto, suspensões com viscosidade muito baixa não são interessantes (ALMEIDA, 2010).

Por outro lado, viscosidade elevada das suspensões dificulta a entrada das mesmas nos canais dos substratos, assim como a eliminação do excesso na etapa de sopragem e centrifugação, podendo ocorrer a obstrução dos canais e reduzir a aderência do catalisador. De acordo com Pérez-Miqueo; Sanz; Montes (2022), suspensões com viscosidade na faixa de 5 a 30 mPa.s proporcionam bom recobrimento da suspensão sobre monólitos. Contudo, estes valores dependem de alguns parâmetros como a porosidade do substrato, diâmetro e comprimento dos canais e as condições de eliminação do excesso.

A estabilidade da suspensão também sofre influência da viscosidade. Sabe-se que uma suspensão instável sedimenta mais rapidamente devido à ação da gravidade, prejudicando a

dispersão dos sólidos da mesma. Isto pode ser compensado pelo atrito das partículas sólidas com o fluido. A força gravitacional depende da quantidade de sólidos e do tamanho das partículas. Já o atrito depende da superfície e da viscosidade. Portanto, à medida que o tamanho da partícula ou do aglomerado de partículas diminui e a viscosidade aumenta, a estabilidade da suspensão também será incrementada (BELZUNCE; CADÚS; DURÁN, 2019; DE CLEYN; HOLM; VAN DEN MOOTER, 2021; PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022).

2.5.5.3.5 *Tamanho e geometria dos canais*

Durante a imersão e a secagem no processo de recobrimento, as forças capilares proporcionam um acúmulo do filme catalítico nos cantos dos canais, que aumenta à medida em que o ângulo se torna mais agudo. Este acúmulo depende da espessura da camada catalítica, da forma e do tamanho do canal.

A espessura da camada catalítica está relacionada com a massa de catalisador depositada e a área superficial lateral do sistema estruturado. A variação da espessura da camada de catalisador pode ser realizada de duas formas. A primeira consiste em depositar quantidades diferentes de catalisador sobre substratos com a mesma área superficial lateral. A outra maneira reside na deposição da mesma massa de catalisador sobre estruturas com diferentes áreas superficiais laterais, proporcionada pela modificação da densidade de canais.

Com relação à geometria dos canais, os monólitos podem apresentar o formato circular, retangular, triangular, hexagonal, sinusoidal, entre outros. Além disso, a geometria dos canais influencia na passagem do fluo de gás, bem como na transferência de massa e calor do leito catalítico (CYBULSKI; MOULIN, 1994).

O tamanho do canal do sistema estruturado influencia diretamente no número de canais presente na estrutura, ou seja, a densidade de canais. O aumento da densidade de canais indica a diminuição do diâmetro do canal, que pode propiciar o acúmulo de suspensão nos cantos. Por outro lado, o incremento da densidade de canais provoca o aumento da superfície lateral, que intensifica a transferência de calor por condução no meio reacional, conforme reportado por Sanz *et al.* (2016).

3 METODOLOGIA

Este capítulo apresentará os procedimentos que foram utilizados na preparação dos catalisadores em pó e estruturados, bem como as técnicas de caracterização utilizadas para investigar as propriedades físico-químicas de ambos os sistemas e a avaliação catalítica dos catalisadores na reação de reforma seca do metano.

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES EM PÓ

Esta metodologia visou a preparação de catalisadores em pó com diferentes suportes e fases ativas. Feita a preparação dos suportes, os catalisadores foram obtidos através de duas metodologias: impregnação à umidade incipiente e com excesso de água, de acordo com a metodologia desenvolvida e patenteada por Almeida *et al.* (2012), denominada de “todo-em-um”.

Os catalisadores preparados foram denominados de acordo com o código $F_{MI-TC}S$, onde F significa a fase ativa, MI consiste no método de impregnação da fase ativa, TC é a temperatura de calcinação do catalisador em °C e S representa o suporte utilizado, como por exemplo o catalisador à base de níquel, suportado em céria-alumina, preparado via método todo-em-um e calcinado a 550°C foi denominado de $Ni_{TU-550}AlCe$.

3.1.1 Preparação de suportes

Antes da impregnação da fase ativa dos catalisadores, foi realizada a preparação dos suportes, os quais foram constituídos de óxidos metálicos ou óxidos metálicos mistos. Os suportes utilizados foram alumina (Al_2O_3) e céria-alumina ($CeO_2-Al_2O_3$).

No caso da alumina (Spheralite SC50), foram estudados dois tipos de tratamentos, os quais consistiram em secagem do suporte a 120°C por 24 h, denominado de alumina não calcinada (Al_{NC}), e secagem do suporte a 120°C por 24 h seguido de calcinação a 750°C por 4 h com rampa de 2°C/min, denominada de alumina calcinada (Al_C).

Com relação ao óxido metálico misto, este foi preparado via impregnação à umidade incipiente. 10% m/m de CeO_2 foram impregnados sobre o suporte Al_{NC} , a partir do nitrato de cério hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Sigma-Aldrich). Após a impregnação da céria, o suporte, denominado $CeAl_{NC}$, foi seco a 120°C por 24 h e calcinado a 750°C por 4 h com rampa de 2°C/min.

3.1.2 Impregnação da fase ativa

Foram estudados dois métodos de impregnação da fase ativa dos catalisadores: impregnação à umidade incipiente (IS = impregnação seca) e com excesso de água (TU = todo-em-um). A fase ativa dos catalisadores, assim como o percentual da mesma foram escolhidos de acordo com o projeto “Reforma a Seco de Gás Natural Utilizando Catalisadores Bimetálicos em Reatores de Microcanais Visando à Monetização de Reservatórios com Alto Teor de CO₂”, desenvolvido em parceria com a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e Petrogal Brasil.

3.1.2.1 Método de impregnação à umidade incipiente

A metodologia abordada nesta seção foi utilizada para preparar os catalisadores à base de níquel (Ni) suportado em Al_{NC} via impregnação à umidade incipiente em duas etapas afim de obter 15% m/m de Ni, a partir do nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O, Sigma-Aldrich). Em seguida, o precursor do catalisador foi seco a 120°C por 24 h e calcinado a 550°C por 4 h com rampa de 2°C/min. Este catalisador foi denominado de Ni_{IS-550}Al_{NC}.

3.1.2.2 Método de impregnação com excesso de água (Método todo-em-um)

O grupo de pesquisa do professor Mario Montes, da Faculdade de Química da Universidade do País Basco, desenvolveu um tipo de impregnação com excesso de água, denominado todo-em-um, em que realiza a preparação do catalisador e a suspensão que será utilizada no recobrimento de substratos estruturados em uma única etapa. Este método consiste na adição de aditivos à suspensão, além da adição do suporte e do sal precursor da fase ativa, que visam melhorar a estabilidade da mesma, bem como a aderência do catalisador aos substratos estruturados (ALMEIDA *et al.*, 2012). Desta forma, após secagem e calcinação da suspensão, é possível obter o catalisador em pó.

Portanto, foram preparados catalisadores em pó monometálicos a fim de obter 15% m/m de Ni e 0,5% m/m de ródio (Rh) a partir de Ni(NO₃)₂.6H₂O (Sigma-Aldrich) e nitrato de ródio (*rhodium nitrate solution*, Johnson Matthey), respectivamente, e um catalisador bimetálico contendo 15% m/m de Ni e 0,5% m/m de Rh. A Tabela 1 mostra a formulação utilizada na preparação das suspensões. É importante ressaltar que somente foram adicionados ambos os sais precursores à suspensão para preparar o catalisador bimetálico.

Tabela 1 – Formulação da suspensão para obtenção do catalisador em pó

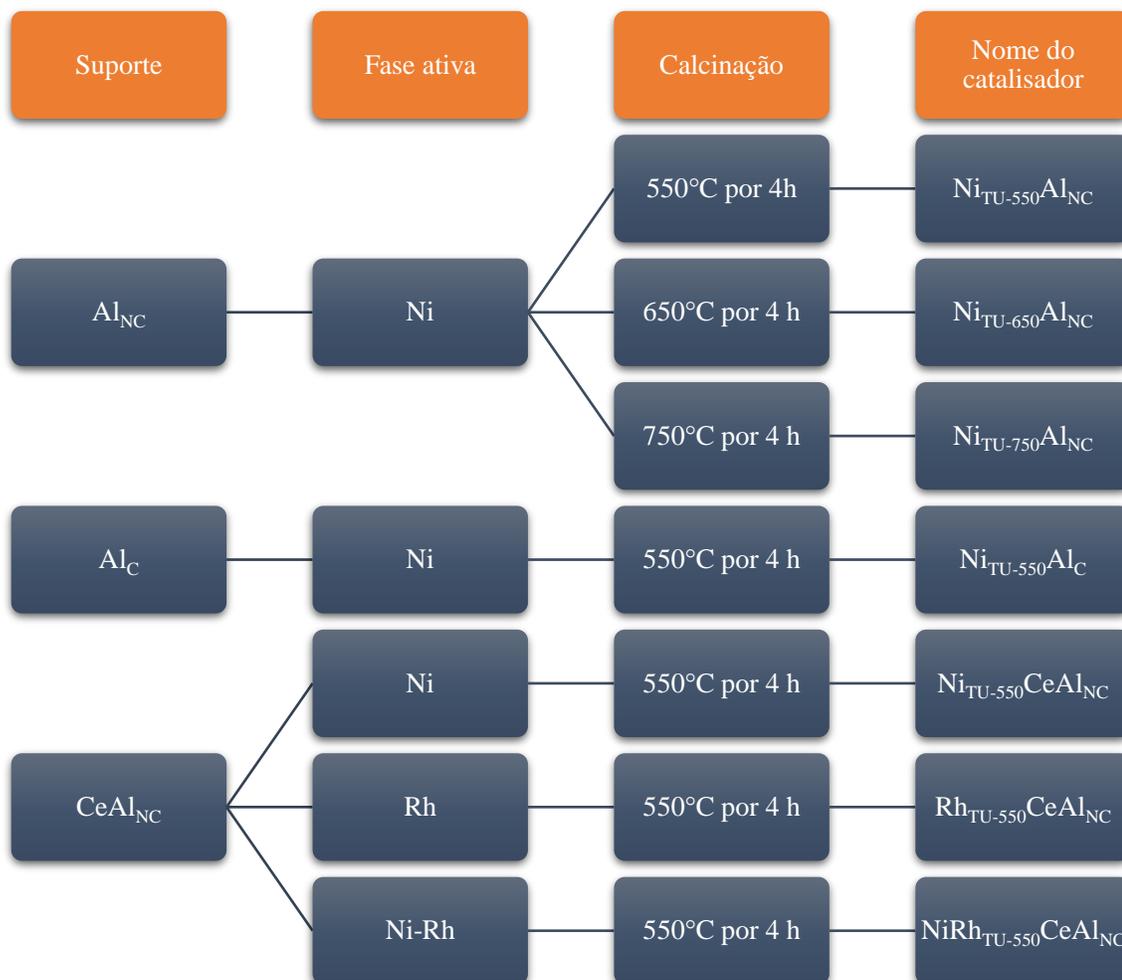
Substância	Massa (g)	g de substância / g de água
Água	131,22	1
PVA	4,553	0,035
Nitrato de níquel hexahidratado	30,670	0,234
Nitrato de ródio	0,036	$2,743 \times 10^{-4}$
Suporte catalítico	32,806	0,250
Alumina coloidal	4,984	0,038

Fonte: O autor (2023).

Na preparação do catalisador monometálico à base de Ni, foram utilizados os três suportes preparados (Al_{NC}, Al_C e CeAl_{NC}). Com relação ao catalisador monometálico à base de Rh e ao catalisador bimetálico à base de Ni e Rh, estes foram preparados com o suporte CeAl_{NC}. O esquema representativo dos catalisadores preparados via metodologia todo-em-um, bem como a denominação dos mesmos, é mostrado na Figura 3.

Para a preparação do catalisador, foi realizada, primeiramente, a dissolução do álcool polivinílico (*polyvinyl alcohol*, PVA, Mowiol[®] 4-88, Sigma-Aldrich) em água a 80°C. Posteriormente, sob agitação magnética, o sal precursor da fase ativa foi adicionado à dissolução de PVA, seguido da adição paulatina do suporte catalítico. No caso do catalisador bimetálico, os sais precursores do Ni e do Rh foram adicionados em sequência. Feito isso, foi adicionada a alumina coloidal (AL20, NYACOL NANO TECHNOLOGIES, INC). Em seguida, foi ajustado o pH da suspensão a 4 com ácido nítrico (HNO₃) concentrado, deixando-a sob agitação por 12 h. Logo após novo ajuste do pH a 4, a suspensão foi colocada para evaporar, seguido de secagem a 120°C por 12 h. Os catalisadores à base de Ni suportado em alumina não-calcinada foram calcinados a diferentes temperaturas (550, 650, 750°C) por 4 h com rampa de 2°C/min, enquanto os demais catalisadores foram calcinados a 550°C por 4 h com rampa de 2°C/min.

Figura 3 – Esquema dos catalisadores preparados pelo método todo-em-um



Fonte: O autor (2023).

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES ESTRUTURADOS

Esta seção apresentará os procedimentos utilizados para a preparação dos substratos metálicos, bem como a metodologia empregada na preparação da suspensão para o recobrimento dos catalisadores estruturados e o procedimento de recobrimento propriamente dito.

3.2.1 Preparação do substrato metálico

Neste trabalho foram estudados catalisadores estruturados metálicos aplicados na reforma seca do metano. Devido às elevadas temperaturas requisitadas nesta reação, os substratos metálicos utilizados foram à base da liga metálica FeCrAl, já que apresenta elevada resistência térmica. Este

material pode ser fabricado em diferentes formas, como espumas e lâminas, podendo apresentar diferentes densidades de poros e espessuras, respectivamente. A composição desta liga metálica está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição da liga metálica FeCrAl

Metal	Teor (%)
Ferro (Fe)	72,8
Cromo (Cr)	22
Alumínio (Al)	5
Ítrio (Y)	0,1
Zircônio (Zr)	0,1

Fonte: Adaptado de Almeida (2010).

3.2.1.1 Monólitos

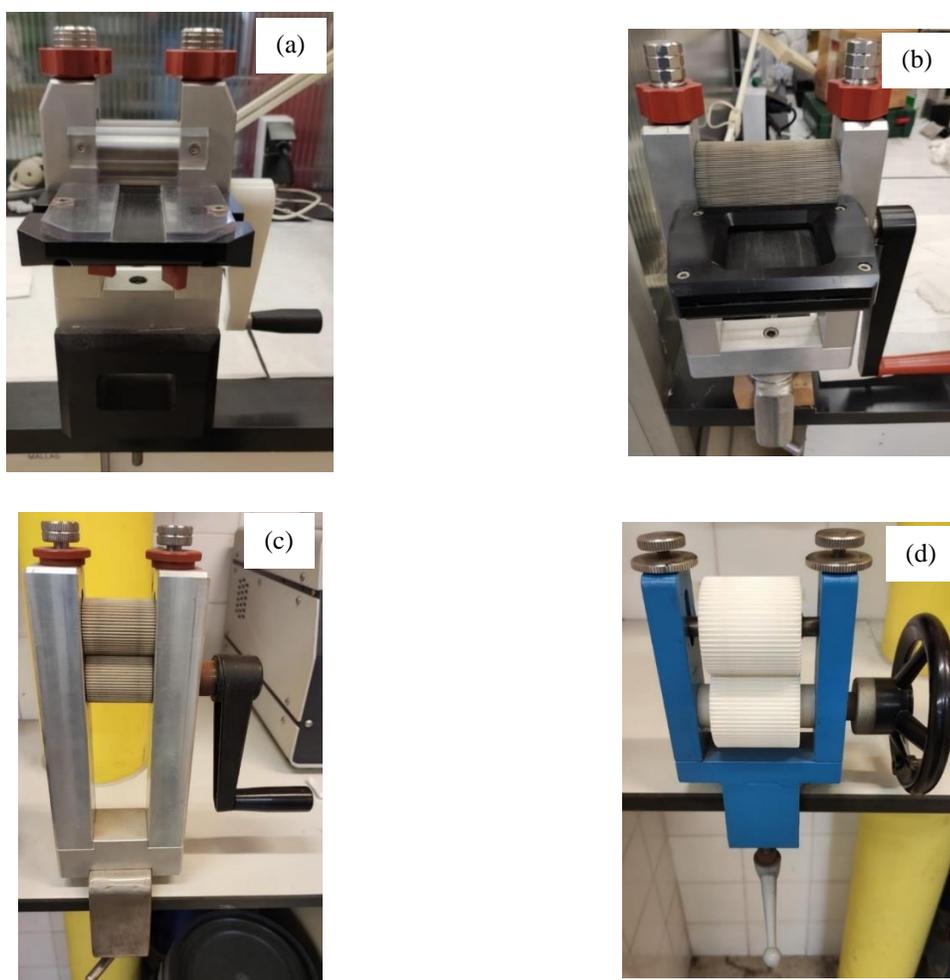
Os monólitos consistem em sistemas compostos de canais longitudinais paralelos e para a construção dos mesmos foram utilizados substratos metálicos como lâminas de Fecralloy[®], produzidas pela empresa *Goodfellow*, com espessura de 0,05 mm, visando obter monólitos com 16 mm de diâmetro e 30 mm de altura. O processo de obtenção dos monólitos pode ser dividido em 3 etapas: corte e lavagem das lâminas, construção dos canais e montagem do monólito (SANZ *et al.*, 2016).

A primeira etapa consistiu na obtenção das lâminas de Fecralloy[®], que foram cortadas com 30 mm de altura e diferentes comprimentos para a fabricação das placas lisas e onduladas, a fim de construir os monólitos com as dimensões desejadas. Após o corte das lâminas, estas foram lavadas com água e detergente, seguido de lavagem com acetona para a eliminação de impurezas provenientes do processo de laminação do material.

Na segunda etapa, foram utilizados quatro equipamentos diferentes, chamados de onduladoras, para a construção dos canais formados a partir de placas onduladas, que estão localizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco. As onduladoras são constituídas de dois cilindros ondulados com distância regulável e uma manivela, a qual proporciona a rotação dos cilindros ao introduzir a lâmina de Fecralloy[®]. Cada onduladora – denominadas O1, O2, O3 e O4 (Figura 4) – proporcionou a obtenção de placas

onduladas com diferentes tamanhos de canais, modificando o número de canais por unidade de comprimento. Esta propriedade é chamada de densidade de canais por polegada quadrada (cpq). Desta forma, a onduladora O1 forneceu placas onduladas com o menor tamanho de canal, ou seja, maior densidade de canais; enquanto a onduladora O4 possibilitou a obtenção de placas onduladas com o maior tamanho de canal e, conseqüentemente, menor densidade de canais. Além disso, com o aumento da densidade de canais, incrementa-se a superfície geométrica disponível para a deposição do catalisador.

Figura 4 – Onduladoras (a) O1, (b) O2, (c) O3 e (d) O4 utilizadas na construção dos canais das placas corrugadas

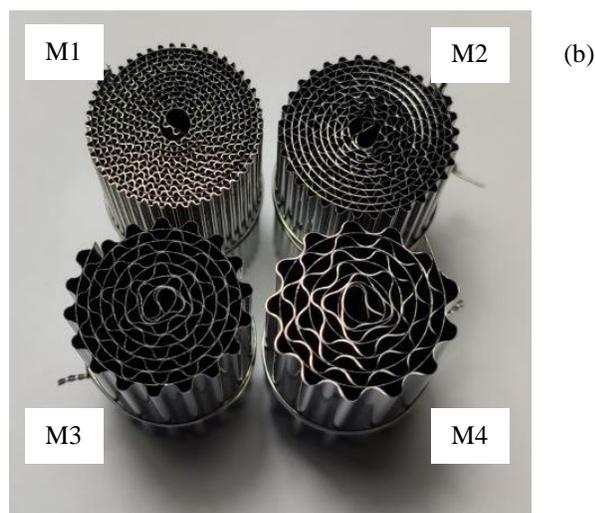
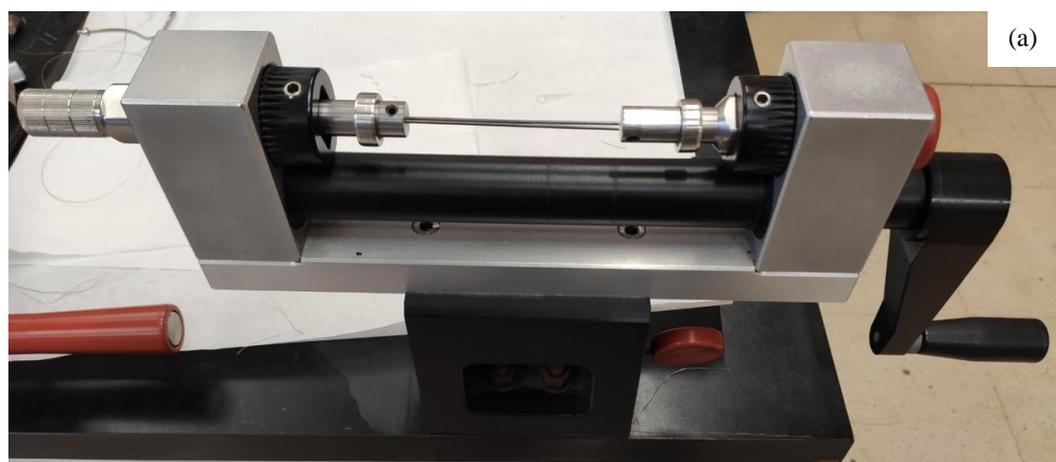


Fonte: O autor (2023).

Após a obtenção das placas onduladas, foi realizada a montagem dos monólitos. Esta etapa consistiu em enrolar uma placa lisa e uma placa ondulada com o auxílio do equipamento

apresentado na Figura 5a. Este equipamento é constituído de duas varas de metal e uma manivela, que promove o enrolamento das duas placas inseridas entre as duas varas e está localizado no Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco. A fim de assegurar que o monólito apresentasse o diâmetro desejado, foram utilizados dois dispositivos circulares com diâmetro interno de 16 mm. Em seguida, o monólito foi atado com fio de Kanthal®, para evitar que as placas se desenrolassem.

Figura 5 – Sistema de montagem dos monólitos (a) e imagem dos diferentes tipos de monólitos (b) M1, M2, M3 e M4



Fonte: O autor (2023).

Os monólitos obtidos foram denominados de M1, M2, M3 e M4 (Figura 5b), de acordo com as onduladoras utilizadas para a obtenção das placas onduladas (O1, O2, O3 e O4,

respectivamente). As propriedades geométricas dos monólitos estão representadas na Tabela 3, cujos cálculos estão apresentados no APÊNDICE A.

Tabela 3 – Propriedades geométricas dos monólitos M1, M2, M3 e M4

Propriedade	M1	M2	M3	M4
Comprimento da placa lisa (cm)	36	29	17	15
Comprimento da placa ondulada (cm)	52	40	25	20,5
Ondulações/100mm	100	70	40	30
Diâmetro hidráulico (μm)	356	484	852	1031
Densidade de canais (cpq)	2342	1377	463	287
Superfície lateral (cm^2)	528	414	252	213
Fração vazia (ϵ)	0,78	0,83	0,89	0,91

Fonte: O Autor (2023).

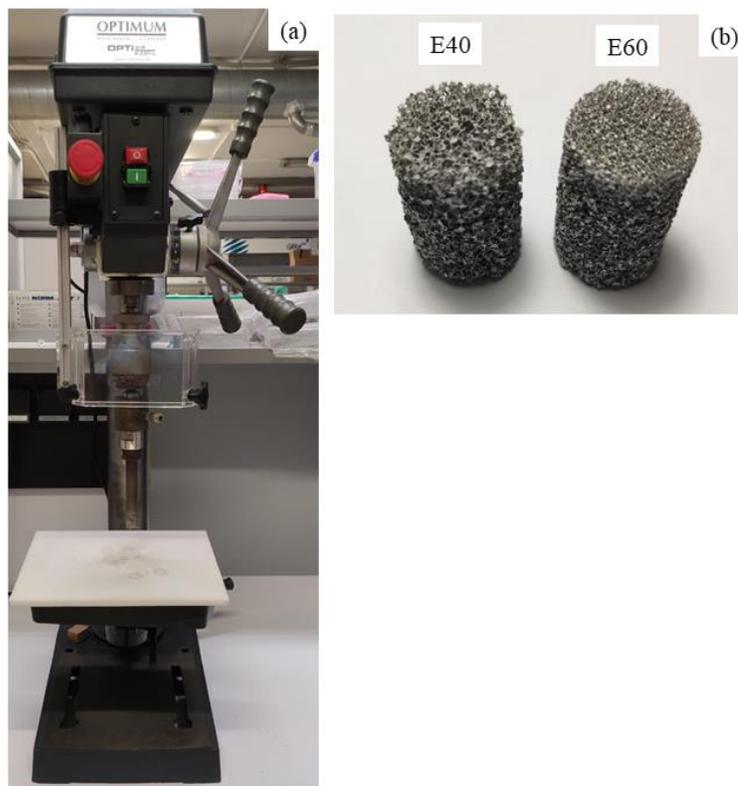
Depois de preparar os monólitos, estes foram lavados com água e detergente em ultrassom por 30 min, seguido de lavagem em acetona por 30 min também em ultrassom, visando a eliminação de sujidades decorrentes das etapas de construção de canais e montagem dos monólitos. Posteriormente, os substratos metálicos foram secos em estufa a 120°C .

3.2.1.2 Espumas

A partir do corte de placas de FeCrAl, produzidas pela empresa *Selee Corporation*, com uma broca oca de fio de diamante (Figura 6a), localizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco, foram obtidas espumas com 16 mm de diâmetro, 30 mm de altura e densidade de poros de 40 e 60 poros por polegada (pp) (Figura 6b). Após o corte dos substratos metálicos, foi realizado um orifício longitudinal no centro das espumas para introdução do termopar que controlará a temperatura de reação. Feito isso, os substratos metálicos foram submetidos a um processo de lavagem com água e detergente por 30 min em ultrassom, seguido de lavagem com acetona por 30 min em ultrassom para eliminação de impurezas

e sujidades provenientes dos processos de fabricação das placas e do corte dos substratos. Logo, as espumas foram secas em estufa a 120°C por 12 h.

Figura 6 – Preparação de espumas metálicas. (a) Sistema de corte das espumas e (b) espumas cortadas de 40 e 60 pp



Fonte: O autor (2023).

3.2.1.3 Tratamento térmico dos substratos metálicos

Após a preparação dos substratos metálicos, estes foram submetidos a um tratamento térmico. Os monólitos e as espumas foram calcinados em ar a 900°C por 22 h com rampa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Este tratamento proporcionou rugosidade à superfície do substrato, devido à migração parcial do alumínio presente no material para a superfície, que reagiu com o oxigênio presente no ar, formando alumina fortemente aderida ao substrato (ALMEIDA *et al.*, 2011). Essa rugosidade proporcionada pela capa de alumina acarretou um aprimoramento da aderência dos catalisadores ao substrato.

3.2.2 Preparação do *slurry*

Após a obtenção dos monólitos e das espumas, foi realizada a preparação das suspensões para o recobrimento dos substratos metálicos pelo método todo-em-um.

Este método de impregnação permitiu preparar a suspensão que será utilizada no recobrimento dos catalisadores estruturados através da adição do suporte, do sal precursor da fase ativa e de aditivos que visam melhorar a estabilidade da suspensão e aderência ao substrato metálico. Foram preparadas três suspensões com a mesma formulação, porém, com diferentes quantidades de sólido (10, 15 e 20 % m/m). Inicialmente, o álcool polivinílico (PVA) foi dissolvido em água sob agitação à temperatura de 80°C. Após completa dissolução do PVA, esperou-se o resfriamento da dissolução à temperatura ambiente e acrescentou-se o precursor da fase ativa. Em seguida, o suporte catalítico foi adicionado à dissolução. Finalmente, a alumina coloidal foi inserida na suspensão. O ajuste do pH a 4 da suspensão foi realizado com ácido nítrico, permanecendo sob agitação por 12 h. As formulações das três suspensões estão representadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Formulações das suspensões com diferentes conteúdos em sólido (10, 15 e 20%)

Componente	Conteúdo em sólidos (% m/m)		
	10	15	20
Água	245,460	151,771	104,926
PVA	2,220	2,220	2,220
Precursor do catalisador	14,958	14,958	14,958
Suporte catalítico	16,000	16,000	16,000
Alumina coloidal	2,431	2,431	2,431

Fonte: O Autor (2023).

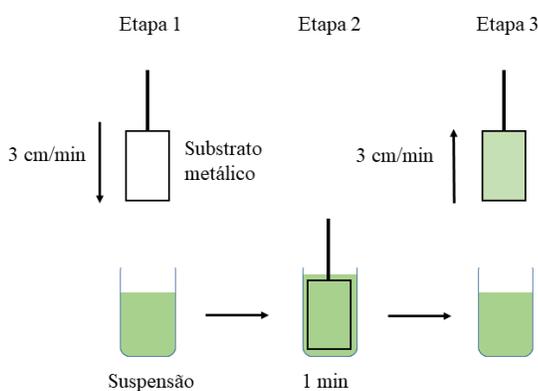
As suspensões foram preparadas utilizando o suporte CeAl_{NC} e nitrato de Ni heaxahidratado (Ni(NO₃)₂.H₂O, Sigma-Aldrich), visando recobrir os substratos metálicos com o catalisador monometálico à base de 15% m/m de Ni suportado em CeAl_{NC}.

3.2.3 Recobrimento por imersão

A técnica de recobrimento utilizada para depositar o catalisador nos monólitos e nas espumas estudadas neste trabalho foi a técnica de recobrimento por imersão (*washcoating*). O recobrimento foi realizado com o auxílio de um sistema constituído de um dispositivo regulador de velocidade, polias e um fio de nylon, onde foi colocado o substrato. O sistema de recobrimento está situado no Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco.

A princípio, o substrato metálico foi submerso na suspensão contendo o catalisador à velocidade controlada de 3 cm/min, até que os canais ou poros fossem preenchidos pela suspensão. Após submersão completa do substrato, este permaneceu imerso na suspensão por 1 min e, em seguida, foi retirado à velocidade controlada de 3 cm/min. Para eliminação do excesso da suspensão e desobstrução dos canais ou poros, o substrato foi centrifugado no equipamento *Eppendorf Centrifuge 5702*, com velocidade de 300 rpm durante 1 min, seguido de sopragem com ar comprimido. Posteriormente, foi realizada a secagem do substrato em estufa a 120°C por 30 min e pesagem do mesmo para verificação da massa depositada. Este procedimento foi realizado até que a massa requerida de catalisador fosse atingida. O esquema do recobrimento por imersão dos substratos metálicos está apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema de recobrimento dos substratos metálicos



Fonte: O Autor (2023).

Depois de alcançar a massa desejada no recobrimento através de vários recobrimentos sucessivos, realizou-se a calcinação dos substratos para obtenção dos catalisadores estruturados. Os substratos recobertos foram secos a 120°C por 12 h e calcinados em ar a 550°C por 4 h com rampa de 2°C/min. Para avaliação da qualidade do recobrimento com as suspensões com diferentes

conteúdos em sólidos, 150 mg de catalisador foram depositados nos monólitos M1, M2, M3 e M4. A investigação do efeito da espessura da camada catalítica e da comparação das estruturas foi realizada através do recobrimento dos substratos M1, M4, E40 e E60 com 35, 70 e 100 mg de catalisador e dos monólitos M2 e M3 com 100 mg de catalisador.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

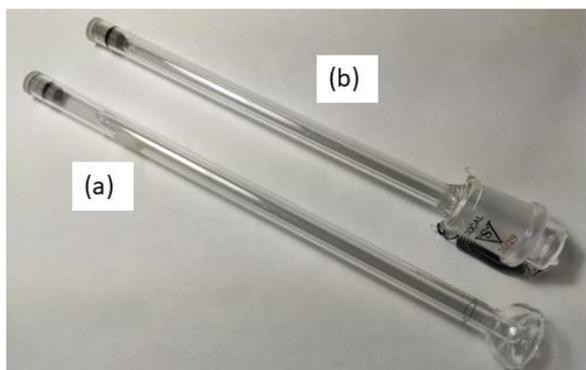
As propriedades físico-químicas dos suportes e catalisadores, bem como dos substratos metálicos utilizados neste trabalho foram investigadas através de diferentes técnicas. As técnicas de caracterização abordadas foram fisissorção de N_2 , quimissorção de CO, difração de raios-X (DRX), redução à temperatura programada de H_2 (RTP), distribuição do tamanho de partícula, potencial zeta, viscosidade da suspensão, dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teste de aderência.

3.3.1 Fisissorção de N_2

As propriedades texturais, como superfície específica, volume total e diâmetro médio de poros, bem como a distribuição do tamanho de poros de substâncias sólidas podem ser investigadas através da adsorção-dessorção física ou fisissorção de N_2 . Este tipo de adsorção é baseado em forças de Van der Waals, que caracterizam fraca interação entre o gás (adsorvato) e o sólido (adsorvente). Além disso, os resultados obtidos por essa caracterização permitem classificar os materiais estudados de acordo com o tamanho de poros que apresentam. Entretanto, para a obtenção dos parâmetros citados anteriormente, torna-se necessário a aplicação de diferentes métodos matemáticos, que são adotados de acordo com a propriedade a ser determinada (CONDON, 2006).

Portanto, a fisissorção de N_2 dos catalisadores em pó e estruturados, assim como de seus respectivos suportes, foi realizada no equipamento Micromeritics ASAP 2020, situado no Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade Do País Basco. As amostras em pó foram analisadas em porta amostras convencionais (Figura 8a), enquanto os catalisadores estruturados foram analisados no porta amostra representado na Figura 8b. Todas as amostras foram previamente desgaseificadas a $180^\circ C$ por 3 h, com rampa de $10^\circ C/min$, para eliminação da umidade e impurezas presentes nas amostras. Após a pesagem da amostra desgaseificada, esta foi analisada a 77 K, obtendo as propriedades texturais dos materiais.

Figura 8 – Porta amostras para fisissorção de N₂ (a) para amostras em pó e (b) para os catalisadores estruturados



Fonte: O Autor (2023).

O método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) foi utilizado para a determinação da superfície específica (S_{BET}) das amostras e o volume total de poros (V_p) foi obtido na pressão relativa P/P_0 igual a 0,995. Com relação à distribuição do tamanho de poros, esta foi obtida pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Finalmente, o diâmetro de poro equivalente (D_p) dos catalisadores e seus respectivos suportes foram calculados pela Equação 13, considerando poros cilíndricos.

$$D_p = \frac{4 \times V_p}{S_{BET}} \quad (13)$$

3.3.2 Quimissorção de CO

A atividade de um catalisador consiste em um dos principais parâmetros a serem investigados quando se trata de processos catalíticos. Esta propriedade está diretamente relacionada à superfície metálica dos catalisadores, ou seja, a disponibilidade e quantidade de sítios ativos metálicos em sua superfície. Portanto, estes parâmetros são investigados através da adsorção química de um determinado gás sobre a superfície de um sólido. A escolha do gás a ser utilizado na análise é de extrema importância, visto que a afinidade entre a molécula sonda e a superfície metálica varia de acordo com o metal presente na amostra, apresentando estequiometria fixa entre o adsorvato e o adsorvente. A adsorção química ou quimissorção, diferentemente da fisissorção, proporciona uma interação mais forte entre as moléculas do gás e os sítios ativos metálicos, já que as moléculas do gás adsorvato podem se dividir em íons, radicais ou átomos para formar ligações químicas com os

sítios de adsorção na superfície do adsorvente, tornando o processo irreversível quando realizado a baixas temperaturas (ERTL *et al.*, 2008).

Logo, esta técnica permitiu medir a superfície e dispersão metálicas, bem como o diâmetro de cristal da fase ativa dos catalisadores a partir da quimissorção da monocamada da molécula sonda sobre a superfície dos catalisadores. A dispersão metálica dos catalisadores foi obtida pela Equação 14, enquanto que o diâmetro de cristal (d_c) do metal pode ser calculado pela Equação 15, considerando que os cristais são partículas esféricas de diâmetro uniforme (PLOMP *et al.*, 2008), onde MM é a massa molar do metal (58,7 g/mol para o Ni e 102,9 g/mol para o Rh), $\rho_{\text{sítio}}$ é a densidade do sítio metálico (15,4 átomos/nm² para o Ni e 13,3 átomos/nm² para o Rh (FIGUEIREDO *et al.*, 2015)), D é a dispersão metálica (%), ρ_{metal} é a densidade do metal (8,9 g/cm³ para o Ni e 12,4 g/cm³ para o Rh) e N_A é o número de Avogadro (6,022 x 10²³ mol⁻¹).

$$D(\%) = \frac{\text{número de átomos do metal na superfície}}{\text{número total de átomos do metal na amostra}} \times 100 \quad (14)$$

$$d_c = 10^{21} \times \frac{6 \times MM \times \rho_{\text{sítio}}}{D \times \rho_{\text{metal}} \times N_A} \quad (15)$$

Os experimentos foram realizados no equipamento Micromeritics ASAP 2020C, localizado no Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco. Foram adicionados, aproximadamente, 200 e 400 mg dos catalisadores à base de Ni e Rh, respectivamente, ao bulbo de quartzo. Inicialmente, a amostra foi aquecida em atmosfera de He, partindo da temperatura ambiente até atingir 120°C, com rampa de 10°C/min, e mantida a essa temperatura por 120 min. Em seguida, iniciou-se a passagem de H₂ e a amostra foi aquecida até 700°C com rampa de 2°C/min. Após atingir a temperatura, estas condições foram mantidas por 120 min para redução do óxido de níquel (NiO) a níquel metálico (Ni⁰), para o caso do catalisador à base de Ni, e para redução do óxido de ródio (RhO_x) a ródio metálico (Rh⁰), para o caso do catalisador à base de Rh (CIMINO; LISI; MANCINO, 2017; WOLFBEISSER *et al.*, 2016). Estas condições foram as mesmas utilizadas na ativação dos catalisadores no reator. Feito isso, a amostra foi evacuada a 700°C por 90 min para remover H₂ residual e resfriada a 35°C com rampa de 10°C/min por 60 min, sendo realizado o teste de estanqueidade, seguido de evacuação por 60 min.

Finalmente, a análise foi realizada utilizando o método de dupla isoterma. Todas as análises foram realizadas a 35°C e o monóxido de carbono foi empregado como molécula sonda para os

catalisadores à base de Ni e Rh. Os fatores estequiométricos adotados nos experimentos foram CO/Ni = 1:1 e CO/Rh = 1:1 (GEYER *et al.*, 2012; MANCINO; CIMINO; LISI, 2016) e as análises foram realizadas na faixa de pressão compreendida entre 70 e 630 mmHg, aproximadamente. A primeira etapa consistiu na isoterma de adsorção gerada pelas adsorções física e química da molécula sonda. Seguidamente, a amostra foi evacuada para eliminação das moléculas fisissorvidas e foi realizada uma nova isoterma de adsorção física, consistindo na segunda etapa. A diferença das duas isotermas forneceu os dados da quimissorção.

Após a finalização da adsorção química da amostra, foi realizada a reoxidação da fase ativa com O₂, a fim de obter a fração reduzida (FR) do catalisador (Equação 16), já que este pode apresentar espécies de óxidos metálicos com interação mais forte com o suporte, tornando-se mais difíceis de reduzir. Além disso, também podem ser formados complexos irreduzíveis entre o óxido da fase ativa e o suporte. Inicialmente, a amostra foi aquecida de 35°C a 100°C, com rampa de 10°C/min, permanecendo por 60 min nesta condição. Logo depois, a amostra foi aquecida a 400°C, com rampa de 5°C/min, mantendo essa temperatura por 30 min. Em seguida, a amostra foi evacuada por 120 min, seguido de teste de estanqueidade e nova evacuação por mais 90 min a 400°C. Por fim, foi realizada a adsorção química do O₂ nas mesmas condições operacionais. Foi considerado que a quantidade de oxigênio consumida foi referente à reoxidação da fase ativa exclusivamente.

$$FR(\%) = \frac{\text{número de átomos do metal reduzidos}}{\text{número total de átomos do metal na amostra}} \times 100 \quad (16)$$

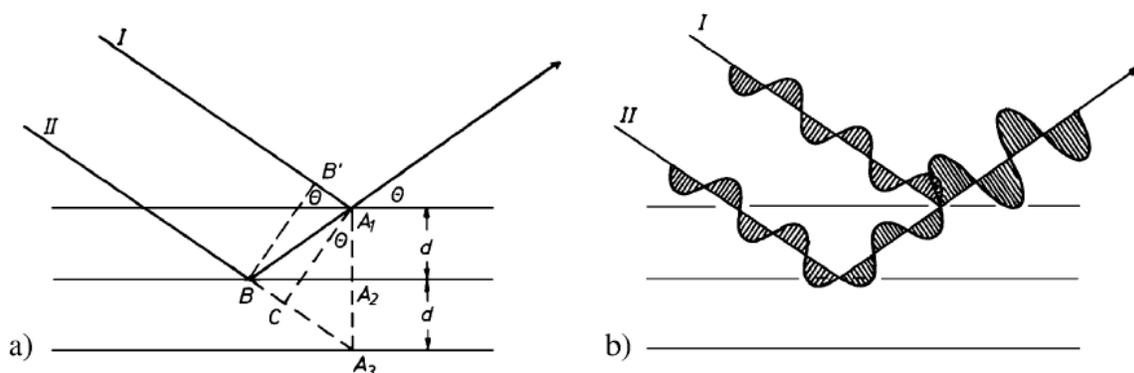
A partir dos valores obtidos para a fração reduzida dos óxidos metálicos dos catalisadores, torna-se necessário realizar uma correção do diâmetro de cristal (Equação 15), já que os cálculos deste parâmetro foram realizados considerando que o óxido metálico presente nas amostras foi totalmente reduzido. O diâmetro de cristal médio corrigido d_{corr} foi calculado pela Equação 17.

$$d_{corr}(nm) = d_c \times \frac{FR}{100} \quad (17)$$

3.3.3 Difração de raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X permite investigar a estrutura cristalina de materiais sólidos, assim como calcular o diâmetro dos cristais presentes no sólido. O fenômeno de difração de raios-X, representado na Figura 9, consiste na reflexão desta radiação por um conjunto de planos cristalinos paralelos, ou seja, um feixe paralelo monocromático de raios-X, com um comprimento de onda (λ) característico, incide em um conjunto de planos paralelos, com distância interplanar d_{hkl} , onde hkl representam os índices de Miller referentes às famílias dos planos, gerando um ângulo de difração θ . Este fenômeno é descrito pela lei de Bragg, apresentada na Equação 18, onde n é a ordem de difração (BORCHARDT-OTT, 2011).

Figura 9 – (a) Difração de um feixe de raios-X por um conjunto de planos paralelos. (b) Interferência das ondas refletidas por um conjunto de planos paralelos



Fonte: BORCHARDT-OTT (2011).

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (18)$$

As estruturas cristalinas presentes nos sólidos apresentam diferentes famílias de planos, que refletem os raios-X em diferentes ângulos de difração e com intensidades distintas. Este conjunto de difrações do sólido gera o difratograma, permitindo calcular as distâncias interplanares pela lei de Bragg. Além disso, o difratograma possibilita calcular o diâmetro de cristal do óxido metálico ($d_{NiO,DRX}$) utilizando a equação de Scherrer, representada pela Equação 19, onde k é o fator de forma adimensional (0,9, supondo partículas esféricas), λ é o comprimento de onda da radiação incidente (nm), β é a largura à meia altura do pico com maior intensidade e θ é o ângulo de Bragg em radianos (BORCHARDT-OTT, 2011). O diâmetro do cristal metálico (d_{Ni}^0) foi calculado pela Equação 20 (DAMASKINOS *et al.*, 2021).

$$d_{NiO,DRX} = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (19)$$

$$d_{Ni^0} = d_{NiO,DRX} \times 0,847 \quad (20)$$

A difração de raios-X dos catalisadores estudados neste trabalho e de seus respectivos suportes foi realizada no equipamento Bruker D8 Advanced, situado no centro de pesquisa POLYMAT. O equipamento dispunha de radiação monocromática de $CuK\alpha$, com $\lambda = 0,154$ nm, 40 kV e 30 mA. As análises foram realizadas no intervalo 2θ de 5° a 85° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de 5 s por passo.

O diâmetro de cristal de óxido de níquel (NiO) foi calculado pela equação de Scherrer, tomando-se o ângulo de maior intensidade $2\theta = 43,3^\circ$, referente ao plano (200) (WOLFBEISSER *et al.*, 2016). Estas medidas foram realizadas no intervalo 2θ de 40° a 50° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 5 s por passo. De acordo com Damyanova *et al.* (2017), a γ - Al_2O_3 apresenta um pico em $2\theta = 46,2^\circ$, tornando-se necessária a realização da deconvolução dos picos referentes ao óxido de Ni e à alumina para o cálculo do diâmetro de cristal do óxido metálico, como está mostrado no APÊNDICE B. O tamanho do cristal do óxido de Rh não foi calculado por esta técnica, visto que o teor do metal presente nos catalisadores era muito baixo, não sendo detectável pelo equipamento.

3.3.4 Redução à Temperatura Programada de H_2 (RTP- H_2)

A redutibilidade dos catalisadores, assim como as espécies redutíveis e sua interação com o suporte podem ser investigadas pela técnica de Redução à Temperatura Programada de H_2 , que consiste na reação do H_2 com a amostra em uma determinada faixa de temperatura. Os óxidos metálicos redutíveis a baixas temperaturas apresentam interações metal-suporte inferiores às espécies redutíveis a temperaturas mais elevadas (MOORE; SMART, 2012). As reações de redução dos óxidos metálicos presentes nos catalisadores à base de Ni e Rh estão representadas nas Equações 21 e 22, respectivamente (AKBARI; ALAVI; REZAEI, 2017; CIMINO; LISI; MANCINO, 2017).



Com relação à redutibilidade (R) dos catalisadores, esta pode ser calculada pelo consumo de H₂ da amostra e está representada na Equação 23.

$$R = \frac{\text{consumo de H}_2 \text{ real pela amostra}}{\text{consumo de H}_2 \text{ teórico pela amostra}} \times 100 \quad (23)$$

Para a realização das medidas no equipamento Micromeritics Autochem II 2920, localizado no Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco. Foram utilizados, aproximadamente, 150 e 300 mg dos catalisadores em pó e estruturados à base de Ni e Rh, respectivamente. Os catalisadores foram analisados nos porta amostras de quartzo apresentados na Figura 10. Após acoplamento do porta amostra ao equipamento, os catalisadores foram tratados com um fluxo de 10% H₂/Ar na faixa de temperatura compreendida entre 35°C e 1000°C, com rampa de 10°C/min. Foi utilizado um sistema condensador de água a, aproximadamente, -15°C para retenção da água proveniente da redução do catalisador. Os perfis da redução à temperatura programada das amostras foram obtidos pelo detector de condutividade térmica (*thermal conductivity detector*, TCD), que foi calibrado previamente para calcular o consumo de H₂ nas análises.

Figura 10 – Porta amostras utilizados nas análises de RTP-H₂ (a) para os catalisadores em pó e (b) para os catalisadores estruturados



Fonte: O Autor (2023).

3.3.5 Potencial Zeta

A carga superficial de materiais sólidos dispersos em um líquido proporciona uma atração de contra íons presentes, gerando uma camada rígida em torno da partícula a fim de compensar a carga

da mesma, denominada camada de Stern. A partícula do sólido continua atraindo os contra íons para a sua superfície, entretanto, estes começam a ser repelidos pelos contra íons da camada de Stern, formando uma camada de difusão destes íons. Estas duas camadas são chamadas de dupla camada, cuja espessura está relacionada com a concentração e o tipo de íons da solução (KUMAR; DIXIT, 2017).

A interface formada entre a camada de Stern e a camada de difusão na superfície das partículas gera um potencial elétrico chamado de potencial zeta, que representa a intensidade da repulsão entre as partículas presentes na suspensão (KUMAR; DIXIT, 2017). Valores absolutos do potencial zeta superiores a 30 mV indicam que as partículas tendem a se repelir, proporcionando melhor estabilidade à suspensão (VALLAR *et al.*, 1999).

A intensidade do potencial zeta está diretamente relacionada com a carga disponível na suspensão, dependendo assim da acidez e basicidade da mesma. Entretanto, o potencial zeta não pode ser medido diretamente. Deste modo, esta propriedade é calculada através da medida do movimento eletroforético produzido pela velocidade das partículas e da aplicação do modelo de Smoluchowski, o qual é empregado para meio aquoso.

As análises dos suportes catalíticos e do catalisador Ni_{1S-550}Al_{NC} utilizados neste trabalho foram realizadas no equipamento Zetasizer Nano ZS, localizado no Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco. Foram preparadas dispersões contendo 20 mg do sólido e 50 g de solução de cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 1 mmol/L, submetendo-se as dispersões a 1 h em ultrassom a temperatura ambiente a fim de obter soluções com elevada dispersão. Posteriormente, ajustou-se o pH das suspensões com HNO₃ ou hidróxido de amônio (NH₃OH) para obter suspensões com 6 pHs diferentes (2, 4, 6, 8, 10 e 12). Feito isso, as amostras foram colocadas em agitação por 12 h e, em seguida, foram realizadas as análises do potencial zeta.

3.3.6 Distribuição do tamanho de partícula

O estudo da distribuição do tamanho de partícula de materiais sólidos pode ser realizado através da técnica de difração *laser*. Esta técnica consiste na medição da intensidade da luz dispersa em todas as direções pelas partículas sólidas quando um raio *laser* incide na amostra. O padrão de intensidade da luz dispersa apresentará um determinado ângulo de difração que é inversamente proporcional ao tamanho das partículas.

O conhecimento do tamanho de partículas sólidas é de grande relevância para a preparação das suspensões utilizadas no recobrimento dos substratos, visto que as partículas tendem a aglomerar-se com o aumento do seu tamanho. Portanto, as partículas devem estar bem dispersas para garantir um recobrimento uniforme dos substratos.

Os resultados obtidos foram baseados no modelo de esfera equivalente, no qual os valores obtidos correspondem aos diâmetros de uma distribuição de partículas esféricas com volumes equivalentes aos volumes das partículas medidas. Esta técnica forneceu três valores distintos do tamanho das partículas: $D[4,3]$, $D_{0,5}$ e $D_{0,9}$. O primeiro representa o diâmetro de uma esfera equivalente com volume igual ao volume médio das partículas medidas, enquanto que o segundo faz referência ao diâmetro de uma esfera equivalente com volume igual ao volume da mediana das partículas medidas. Finalmente, $D_{0,9}$ indica que 90 % das partículas medidas apresentam diâmetro inferior ao valor obtido.

A distribuição do tamanho das partículas dos suportes, utilizados na preparação das suspensões via método todo-em-um foi investigada no equipamento Mastersizer 2000 da empresa Malvern Instruments, localizado no Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco. Previamente à realização da análise, 100 mg de amostra foram dispersos em 20 mL de água destilada ajustada com HNO_3 a $\text{pH} = 4$ e foi colocada em ultrassom por 2 h. Durante esse período, a temperatura da água do ultrassom foi mantida a uma temperatura inferior a 20°C , a fim de evitar a aglomeração das partículas. Finalizado o tratamento prévio, foram adicionados aproximadamente 3 mL da amostra ao equipamento, realizando a análise em triplicata.

3.3.7 Viscosidade da suspensão

A viscosidade de um fluido pode ser definida como a resistência que esse fluido apresenta em relação ao escoamento. Os fluidos que possuem viscosidade constante e independente da tensão de cisalhamento são denominados fluidos newtonianos, ao passo que os fluidos cuja viscosidade é modificada com o tempo e depende da tensão de cisalhamento são classificados como fluidos não-newtonianos. (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004).

As suspensões utilizadas no recobrimento dos substratos metálicos empregados nesta tese são classificadas como fluidos não-newtonianos. Por este motivo, o escoamento da suspensão pelos canais ou poros do substrato é modificado ao variar a velocidade de imersão. Além disso, a massa depositada em cada recobrimento é influenciada pela viscosidade do fluido, ou seja, o aumento

desta propriedade proporciona o aumento da massa depositada após cada imersão (EGANA *et al.*, 2018). Portanto, nota-se que a viscosidade está diretamente relacionada com a obtenção de um recobrimento eficiente e uniforme.

A viscosidade das suspensões foi medida a 25°C no reômetro AR 1500ex, fabricado pela empresa TA Instruments, que dispõe de um cilindro concêntrico, localizado no Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco. O volume de 6,65 mL de suspensão foi introduzido no recipiente cilíndrico do reômetro e a faixa da velocidade de cisalhamento investigada foi compreendida entre 0 e 3600 s⁻¹. Os valores da viscosidade das suspensões foram avaliados nas velocidades de cisalhamento de 100 s⁻¹ e 1000 s⁻¹, a fim de simular o comportamento da imersão do substrato na suspensão e da eliminação do excesso de suspensão por centrifugação ou por ar comprimido, respectivamente (EGANA *et al.*, 2018).

3.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações sobre a superfície da amostra analisada. A baixa resolução destes microscópios, geralmente entre 3 e 10 nm, permite investigar a estrutura dos poros, como sua forma e seu diâmetro, de catalisadores em pó e estruturados, além de obter informações sobre o recobrimento deste último, como a espessura da camada de catalisador depositada (NIEMANTSVERDRIET, 2007; ERTL *et al.*, 2008).

Esta técnica consiste na detecção dos elétrons secundários e retrodispersos emitidos pela amostra, provenientes de um feixe estreito de elétrons incidente sobre a superfície da mesma. Os elétrons secundários possuem baixa energia, na faixa de 5 a 50 eV aproximadamente, sendo emitidos pelos átomos mais próximos a superfície da amostra. Por outro lado, os elétrons retrodispersos são provenientes dos átomos menos superficiais, característicos de elementos pesados que dispersam os elétrons com mais eficiência, fornecendo informações sobre a composição da amostra (NIEMANTSVERDRIET, 2007).

As análises de fragmentos dos substratos metálicos antes e depois da calcinação, bem como dos catalisadores estruturados antes e após as reações, foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Hitachi S-2700, com feixe de elétrons de 15 keV. Previamente à realização das análises, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, proporcionando condutividade às amostras, no equipamento Bio Rad SC 500 Sputter Coater, aplicando-se uma

corrente de 20 mA entre 1 e 2 min, que está localizado no Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco.

3.3.9 Determinação da camada de alumina do substrato metálico

A qualidade do recobrimento do substrato estruturado, bem como a aderência da camada do catalisador está relacionada com a camada de óxido de alumínio formada sobre a superfície do substrato metálico após o tratamento térmico, tornando-se relevante determinar a quantidade de alumina formada. Esta quantidade pode ser calculada por gravimetria através da diferença da massa do substrato posterior e anterior ao tratamento térmico. Após a calcinação do substrato metálico, o ganho de massa de alumina é quantificado pelo balanço estequiométrico seguindo a Equação 24.



3.3.10 Teste de aderência

O manuseio dos catalisadores estruturados e a sua aplicação em reação podem proporcionar uma perda da massa depositada nos substratos. Portanto, torna-se necessário submeter estes catalisadores a um tratamento severo, a fim de investigar a aderência da camada catalítica, uma das principais propriedades deste tipo de catalisador (EGAÑA *et al.*, 2018; SANZ *et al.*, 2016).

Os substratos metálicos recobertos com catalisadores foram submersos em éter de petróleo e colocados em ultrassom por 30 min. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 120°C por 1 h e calcinadas em uma mufla a 250°C por 2 h, com rampa de 10°C/min. A aderência dos catalisadores estruturados foi calculada pela Equação 25, onde m_{dep} representa a massa de catalisador depositada antes do teste de aderência e m_{rem} representa a massa remanescente de catalisador após o teste de aderência

$$Aderência (\%) = \frac{m_{rem}}{m_{dep}} \times 100 \quad (25)$$

3.4 ATIVIDADE CATALÍTICA

Esta seção mostrará o sistema operacional utilizado para a realização da reação de reforma seca do metano, situado no Laboratório de Catálise do Departamento de Química Aplicada da Universidade do País Basco, bem como as condições operacionais aplicadas neste processo.

3.4.1 Sistema operacional

O sistema operacional utilizado para o desenvolvimento desta tese pode ser dividido em três partes: sistema de alimentação, sistema reacional e central analítica.

3.4.1.1 Sistema de alimentação

O sistema de alimentação foi composto por cilindros de nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) e da mistura gasosa $CH_4:CO_2:N_2$ com relação molar de 4,5:4,5:1, respectivamente, fornecidos pela empresa Air Liquide com pureza de 99,999%. O nitrogênio presente na mistura gasosa foi utilizado como padrão interno. O fluxo de alimentação destes gases no sistema reacional era controlado pelos *mass flow controllers* (MFC) da empresa Bronkhorst.

3.4.1.2 Sistema reacional

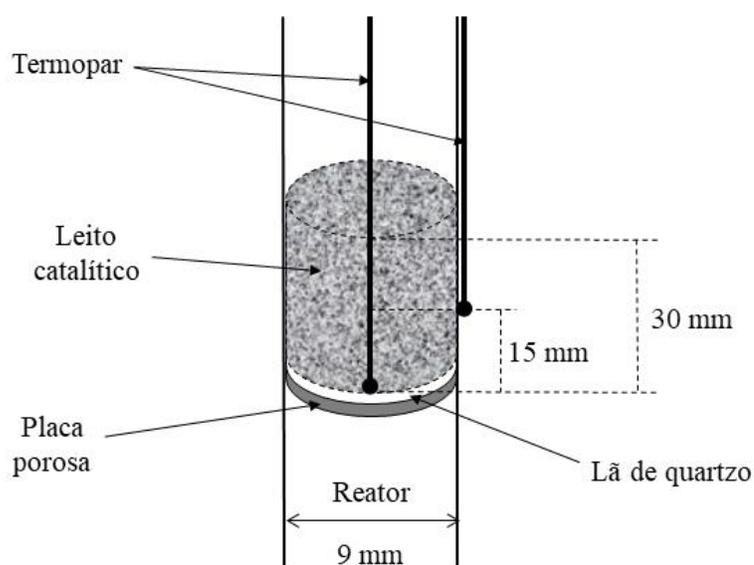
As reações de reforma seca do metano foram realizadas na unidade reacional Microactivity Reference[®], produzida pela empresa PID Eng&Tech, e controladas pelo *software* Process@, que permitiu monitorar e regular todas as etapas da reação.

A parte interna da unidade reacional é constituída por um recipiente isolado termicamente que possui um controlador de pressão, uma válvula de 6 vias e um forno elétrico com potência de 800 W, o qual é responsável por fornecer calor ao reator tubular. Este recipiente isolado termicamente, chamado de *hot box*, era mantido a 120°C, a fim de aquecer os gases antes da sua alimentação no reator, evitando possível condensação de diferentes compostos. Com relação à válvula de 6 vias, esta era responsável por determinar o caminho dos gases, que podiam passar pelo reator, em sentido descendente, ou passar por *by-pass*, seguindo direto para o sistema de análise. A pressão de todo o sistema era controlada pelo controlador de pressão.

As reações com os catalisadores em pó foram realizadas em um reator tubular de leito fixo feito da liga metálica Hastelloy[®] com diâmetro interno de 9 mm. Foram pesados 45 mg de catalisador com tamanho de partícula entre 100 e 200 μm e 2,9 g de SiC (Carborundum, 210 μm),

com a finalidade de obter um leito catalítico com a mesma altura dos sistemas estruturados (30 mm). Em seguida, esta mistura foi introduzida no reator sobre uma placa porosa de Fecralloy[®] e uma fina camada de lã de quartzo. A temperatura do sistema foi monitorada por dois termopares, situados na parte externa do reator e no centro do leito catalítico. Este também foi responsável por controlar a temperatura do sistema na base do leito catalítico. O esquema do sistema em pó está apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema do sistema em pó

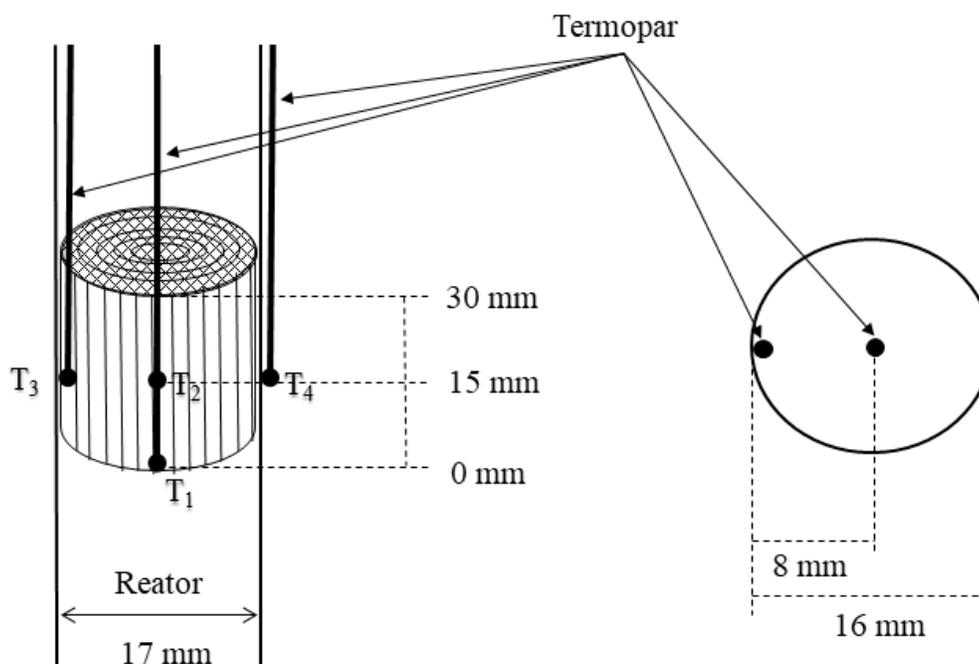


Fonte: O autor (2023).

Com relação às reações dos sistemas estruturados, estas foram realizadas em um reator tubular fabricado com a liga metálica Hastelloy[®] com diâmetro interno de 17 mm. Devido ao fato de os reatores utilizados nas reações dos sistemas em pó e estruturados apresentarem dimensões diferentes, tornou-se necessária a utilização de dois fornos elétricos distintos com dimensões compatíveis com os reatores empregados. Os sistemas estruturados recobertos com diferentes cargas de catalisador (35, 70 e 100 mg) foram introduzidos no reator. A temperatura deste sistema foi monitorada por 3 termopares, situados na parte externa do reator, no centro do catalisador estruturado e junto à parede interna do reator. O termopar situado no centro do sistema foi responsável por controlar a temperatura na base do mesmo e monitorá-la na posição y igual a 15 mm, onde y indica a posição no eixo vertical do catalisador estruturado. A fixação do sistema

estruturado dentro do reator foi exercida pelos dois termopares internos. A Figura 12 apresenta o esquema do sistema estruturado.

Figura 12 – Esquema do sistema estruturado



Fonte: O Autor (2023).

3.4.1.3 Central analítica

Através de uma linha termostática aquecida a 200°C , os produtos gerados pela reação de reforma seca do metano, bem como a fração de reagentes não convertida, foram alimentados no cromatógrafo a gás Agilent Technologies 7890A, onde foram realizadas as análises dos resultados da reação. Este cromatógrafo dispõe de um detector de condutividade térmica (do inglês *Thermal Conductivity Detector, TCD*) e de um detector de ionização de chama (do inglês *Flame Ionization Detector, FID*). Como os gases analisados nesta reação foram o metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e nitrogênio (padrão interno), somente o detector de condutividade térmica foi utilizado na análise dos resultados.

Após a injeção da amostra no cromatógrafo, esta passou pelas colunas HP-PLOT/Q e HP-MOLSIEVE para a separação dos gases provenientes da reação, realizada com o auxílio de um jogo de três válvulas. A programação das válvulas está apresentada na Tabela 5.

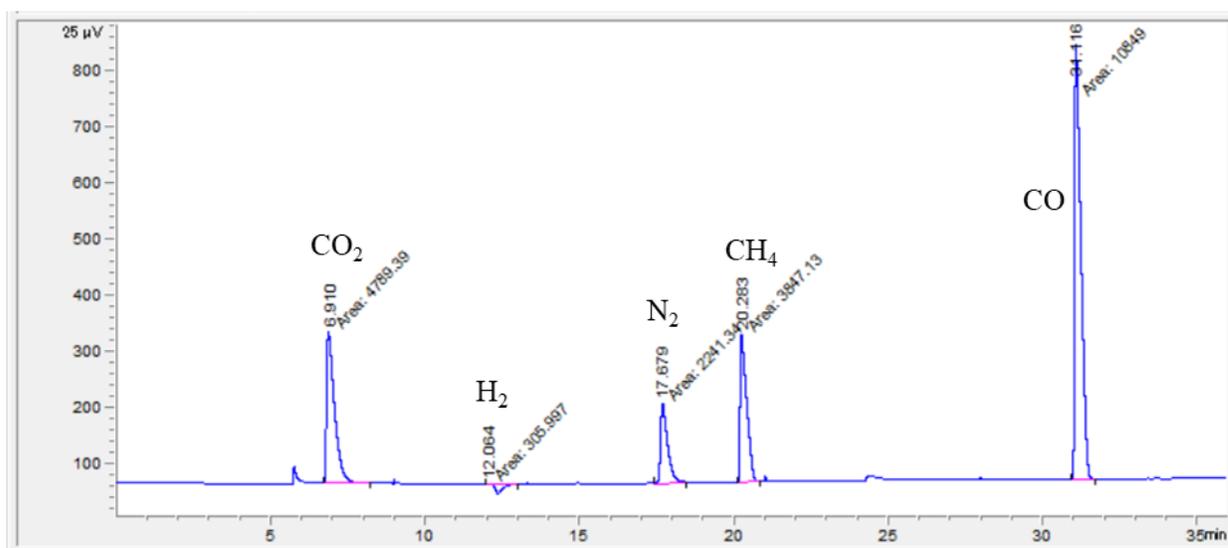
Tabela 5 – Programação dos eventos das válvulas do cromatógrafo a gás

Tempo (min)	Válvula	Setpoint
0,05	3	Ligada
0,05	1	Ligada
1	3	Desligada
1	1	Desligada
5,75	2	Ligada
9	2	Desligada
21	2	Ligada
28	2	Desligada

Fonte: O Autor (2023).

O sinal gerado pelo TCD foi convertido em um cromatograma, no qual foi observada a separação dos gases analisados devido à diferença da condutividade térmica entre estes gases e o gás de arraste, hélio (He). Os tempos de retenção do CO₂, H₂, N₂, CH₄ e CO foram 6,9; 12,3; 17,7; 20,3 e 31,1, respectivamente, conforme pode ser observado no cromatograma apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Cromatograma da reação de reforma seca do metano



Fonte: O Autor (2023).

A programação do forno do cromatógrafo e as condições de operação do detector TCD estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Programação do forno e condições operacionais do TCD

	Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Tempo de permanência (min)	Tempo da corrida (min)	Fluxo de referência (mL/min)	Fluxo de <i>Makeup</i> de He (mL/min)
Programação do forno	40	-	16	16	-	-
	220	10	2	36	-	-
Condições operacionais do TCD	250	-	-	-	30	10

Fonte: O Autor (2023).

3.4.2 Condições operacionais

As reações dos sistemas em pó e estruturados foram realizadas através do mesmo procedimento. Após a introdução do catalisador no reator e o acoplamento deste na unidade reacional, foi realizado o teste de estanqueidade do reator com N₂ puro a 3 bar, pressão superior à pressão de trabalho durante a reação. Feito isso, o reator foi purgado com N₂ por 5 min com vazão de 20 mL/min. Em seguida, a redução *in-situ* do catalisador foi realizada à pressão atmosférica com H₂ puro a 700°C por 2 h, com rampa de 2°C/min e velocidade espacial de 100 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹. Finalizada a redução, a temperatura do reator foi reduzida a 650°C, com rampa de 5°C/min, durante 30 min, nas mesmas condições de pressão e velocidade espacial da etapa de redução.

Após a estabilização da temperatura, o reator foi isolado e mantido com H₂ puro para a realização das análises de moles iniciais por meio de sucessivas injeções da mistura gasosa CO₂:CH₄:N₂ = 4,5;4,5;1 no cromatógrafo a gás, a fim de garantir a reprodutibilidade dos resultados. O transporte desta mistura foi realizado por *by-pass* em relação ao reator. Finalmente, a reação foi iniciada com a alimentação da mistura gasosa CO₂:CH₄:N₂ ao reator à pressão atmosférica e velocidade espacial de 4.000 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹. Os dados da reação foram coletados a cada 45 min para avaliação da atividade e estabilidade dos catalisadores. Os parâmetros investigados consistiram nas conversões de CH₄ e CO₂, assim como nos rendimentos de H₂ e CO, na relação molar H₂/CO e na frequência de renovação dos sítios metálicos, cujos cálculos estão apresentados

no APÊNDICE D. Também foram investigadas as temperaturas de redução de 650 e 750°C para o sistema em pó.

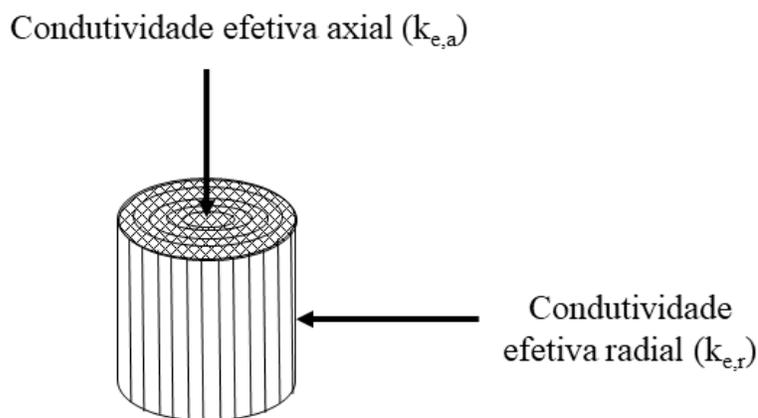
3.4.3 Determinação da condutividade térmica dos catalisadores estruturados

Conforme mencionado anteriormente, a reação de reforma seca do metano é um processo altamente endotérmico, necessitando de um controle de temperatura aprimorado. Os sistemas estruturados proporcionam um controle de temperatura mais eficiente do que os catalisadores convencionais, principalmente, de leito fixo. Portanto, os catalisadores estruturados surgem como alternativas bastante relevantes para minimizar as limitações de transferência de calor que ocorrem em processos com temperatura elevada.

Nos sistemas de leito fixo, a transferência de calor ocorre, principalmente, por convecção da fase gasosa, que pode ser intensificada pelo aumento do fluxo dos gases reagentes. No entanto, isto provoca o aumento da perda de carga e do consumo de energia. Por outro lado, os substratos metálicos incrementam a troca térmica através da condução do calor pela sua estrutura tridimensional (DEHKORDI; MEMARI, 2009).

Alguns parâmetros, como condutividade axial efetiva ($k_{e,a}$) e condutividade radial efetiva ($k_{e,r}$), são importantes para a compreensão da intensificação da transferência de calor dos catalisadores estruturados metálicos. Estes parâmetros estão representados na Figura 14.

Figura 14 – Condutividade axial ($k_{e,a}$) e radial ($k_{e,r}$) efetivas do substrato metálico



Fonte: O Autor (2023).

As condutividades axial e radial efetivas podem ser calculadas pelas Equações 26 e 27, respectivamente (GROPPI; TRONCONI, 2005).

$$k_{e,a} = k_s x (1 - \varepsilon) \quad (26)$$

$$k_{e,r} = k_s x \left(1 - \sqrt{\varepsilon + \xi + \frac{\sqrt{\varepsilon + \xi} - \sqrt{\varepsilon}}{(1 - \sqrt{\varepsilon + \xi}) + \frac{k_w}{k_s} x (\sqrt{\varepsilon + \xi} - \sqrt{\varepsilon}) + \frac{k_w}{k_s} x \sqrt{\varepsilon}}} \right)^{-1} \quad (27)$$

Sendo k_s e k_w são as condutividades intrínsecas do material e do recobrimento, respectivamente, e ε e ξ representam as frações de volume vazio e de recobrimento do monólito, respectivamente.

No entanto, as condutividades axial e radial efetivas das espumas com porosidade aberta são mais complicadas de serem obtidas. De acordo com Bianchi *et al.*, (2012), a condutividade efetiva radial é bastante significativa para a condutividade total da espuma, enquanto que a condutividade axial efetiva não apresenta influência importante sobre a condutividade total do substrato de porosidade aberta. Adicionalmente, o fator de maior relevância para a condutividade radial efetiva consiste na condutividade térmica intrínseca do material, não sendo o tamanho das células e a porosidade tão significativos. Logo, a condutividade radial efetiva das espumas pode ser calculada a partir do somatório das contribuições de transferência de calor por condução, convecção e radiação, como é mostrado na Equação 28.

$$k_{e,r} = (k_{e,s} + k_{e,f}) + k_d + k_{Ross} \quad (28)$$

Em que o termo $k_{e,s} + k_{e,f}$ se refere à condutividade efetiva, k_d representa a dispersão mecânica e k_{Ross} é o termo referente à radiação (BIANCHI *et al.*, 2012).

Diante do exposto, o material utilizado na preparação dos substratos metálicos é de suma importância para a condução térmica da estrutura. Alguns metais e ligas metálicas – como alumínio, aço inoxidável AISI 304 e ligas de FeCrAl – são bastante aplicados industrialmente (BIANCHI *et al.*, 2012; GROPPI; TRONCONI, 2005). Esta última apresenta a característica importante de suportar elevadas temperaturas, além de formar uma camada de alumina quando submetida a um tratamento térmico, que vai melhorar a aderência do filme catalítico, aumentar a resistência mecânica e diminuir a deposição de carbono (CAI *et al.*, 2003; PAULETTO *et al.*, 2020).

No trabalho desenvolvido por Roh *et al.*, (2010), a condutividade térmica obtida para um monólito com fração de vazio de 0,45 foi de 6,82 W/mK, enquanto que o reator de leito fixo apresentou condutividade térmica de 0,23 W/mK. Com relação às espumas, a condutividade térmica destas estruturas é um pouco superior à condutividade do leito fixo. A intensificação da transferência de calor proporcionada pelos substratos metálicos diminui a diferença de temperatura do centro do reator e da sua parede interna, resultando em uma distribuição de temperatura mais homogênea (SANCHEZ, 2014).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresentará as propriedades físico-químicas dos catalisadores em pó e estruturados preparados nesta tese, bem como suas aplicações na reação de reforma a seco do metano. É importante ressaltar que previamente aos testes catalíticos de todos os catalisadores estudados neste trabalho, foram realizados testes em branco com a utilização do reator vazio, com a adição somente do carvão de silício, do suporte catalítico e do substrato metálico. Nenhuma conversão foi observada para ambos os casos, corroborando que os dados reacionais apresentados nesta tese de doutorado são referentes aos catalisadores utilizados. Além disso, foi realizado mais de um teste catalítico com cada catalisador nas mesmas condições operacionais, a fim de verificar a reprodutibilidade dos resultados.

4.1 CATALISADORES EM PÓ

Conforme exposto na seção 3.1, foram preparados catalisadores em pó à base de Ni e/ou Rh suportados em alumina ou céria-alumina. Inicialmente, foram realizados estudos do catalisador à base de Ni suportado em alumina, onde foram investigados tratamentos térmicos do suporte e do catalisador e metodologias de síntese dos catalisadores e a sua influência na reação de reforma seca do metano. À continuação, definidas as condições e método de síntese, foi realizado um estudo da formulação dos catalisadores, variando-se a fase ativa e o suporte. Posteriormente, investigou-se o efeito da temperatura de redução do catalisador.

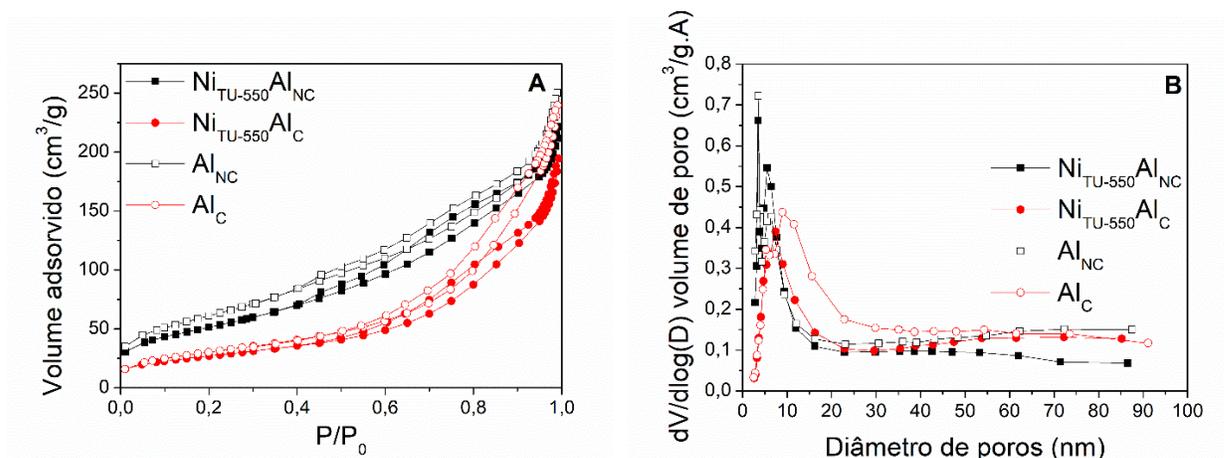
4.1.1 Estudos preliminares do catalisador Ni/Al₂O₃

4.1.1.1 Efeito da calcinação do suporte

A fim de avaliar a interação metal-suporte proporcionada por um tratamento térmico do suporte catalítico, a utilização da alumina não calcinada e calcinada a 750°C na preparação do catalisador à base de Ni foi investigada. Para isso, os catalisadores foram denominados de Ni_{TU}-550Al_{NC} e Ni_{TU}-550Al_C.

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂, bem como a distribuição de poros dos suportes Al_{NC} e Al_C e de seus respectivos catalisadores, Ni_{TU}-550Al_{NC} e Ni_{TU}-550Al_C, estão apresentados na Figura 15.

Figura 15 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (A) e distribuição do tamanho de poros (B) dos suportes Al_{NC} e Al_C, e de seus respectivos catalisadores, Ni_{TU-550}Al_{NC} e Ni_{TU-550}Al_C



Fonte: O Autor (2023).

Como pode ser observado na Figura 15, as isotermas dos suportes Al_{NC} e Al_C e dos seus respectivos catalisadores são classificadas em isotermas do tipo IV, apresentando histerese do tipo H4, características de materiais complexos que possuem micro e mesoporos (ERTL *et al.*, 2008). Isto foi corroborado pela distribuição do tamanho de poros, sendo observada a presença de poros com diâmetro abaixo de 20 nm, característico de mesoporos. A Tabela 7 apresenta a área superficial dos materiais, obtida pelo método BET, e o volume e diâmetro de poros, obtidos pelo método BJH, dos materiais estudados nesta seção.

Tabela 7 – Propriedades texturais dos suportes Al_{NC} e Al_C e dos catalisadores Ni_{TU-550}Al_{NC} e Ni_{TU-550}Al_C

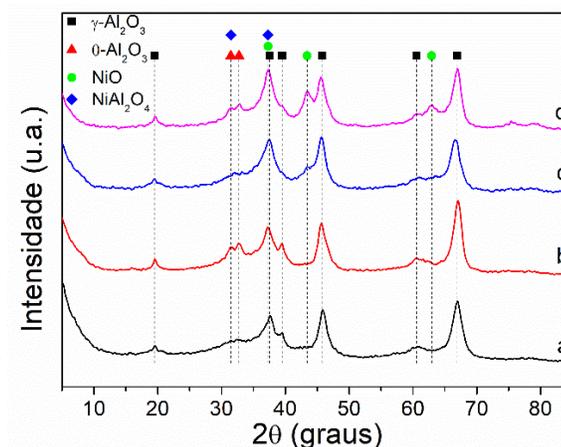
Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (nm)
Al _{NC}	223	0,36	6,6
Al _C	112	0,36	9,7
Ni _{TU-550} Al _{NC}	187	0,34	6,3
Ni _{TU-550} Al _C	97	0,27	8,8

Fonte: O Autor (2023).

Foi possível observar que a calcinação do suporte proporcionou uma diminuição significativa da área específica e aumentou o diâmetro de poro do suporte, ao passo que o volume de poros não apresentou modificação. Comportamento semelhante foi notado para os respectivos catalisadores. De acordo com a literatura (SHAN *et al.*, 2022; XU *et al.*, 2022a), o tratamento térmico da alumina proporciona maior estabilidade ao suporte, entretanto, a diminuição da área superficial do material é significativa. Também pode ser verificado que a diminuição da área específica de ambos os catalisadores em relação aos seus respectivos suportes ocorreu devido somente à impregnação do Ni, ou seja, não houve obstrução de poros. Além disso, a adição da fase ativa propiciou uma diminuição suave do volume poros, enquanto o diâmetro de poro, basicamente, permaneceu inalterado.

A estabilidade do suporte pode ser avaliada pela estrutura cristalina que o material dispõe. Logo, a estrutura cristalina dos suportes e seus respectivos catalisadores foram investigadas por difração de raios-X, cujos espectros são apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Espectros de DRX dos suportes (a) Al_{NC} e (b) Al_{C} e seus respectivos catalisadores (c) $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e (d) $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{C}}}$



Fonte: O Autor (2023).

Pôde-se observar a presença da espécie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em todas as amostras, que foi identificada pela carta cristalográfica ICSD 291495. Os picos de difração para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estão presentes em todas as amostras e são representados nos ângulos $2\theta = 19,6^\circ$ (1 1 1), $37,4^\circ$ (1 1 3), $39,4^\circ$ (2 2 2), $45,7^\circ$ (4 0 0), $60,6^\circ$ (2 4 2) e $66,6^\circ$ (4 0 4). Foi possível observar o estreitamento dos picos referentes a esta espécie para o suporte calcinado e seu respectivo catalisador, sugerindo maior cristalinidade

para ambos. Confirmando o aumento da cristalinidade proporcionado pelo tratamento térmico, o suporte calcinado, assim como o catalisador Ni_{TU-550AlC}, apresentaram a formação da espécie θ -Al₂O₃, representadas nos ângulos $2\theta = 31,5^\circ$ e $32,7^\circ$, referentes aos planos cristalinos (4 0 1) e (2 0 2), respectivamente. A identificação desta espécie foi realizada pela carta cristalográfica ICSD 82504. O aumento da cristalinidade do material está diretamente relacionado com o aumento da sua estabilidade, conforme reportado na literatura (SHAN *et al.*, 2022; XU *et al.*, 2022a), proporcionando uma diminuição da área superficial do suporte e do seu respectivo catalisador, corroborado pelos resultados de fisissorção de N₂ (Tabela 7).

Os catalisadores Ni_{TU-550AlNC} e Ni_{TU-550AlC} apresentaram picos de reflexão relacionados ao NiO em $2\theta = 37,2^\circ$, $43,4^\circ$ e $62,9^\circ$ referentes aos planos cristalinos (1 0 1), (1 -1 2) e (2 1 0), respectivamente. Estes picos foram identificados pela carta cristalográfica ICSD 92127. Notou-se que o catalisador preparado com o suporte calcinado apresentou um estreitamento dos picos de NiO, principalmente o pico de maior intensidade ($2\theta = 43,4^\circ$), indicando maior tamanho de cristal de NiO pela equação de Scherrer, conforme mostrado na Tabela 8. As espécies de aluminato de níquel (NiAl₂O₄) não puderam ser determinadas com precisão devido ao fato de apresentarem os picos em $2\theta = 31,5^\circ$ e $37,1^\circ$, que se referem aos planos cristalinos (2 0 2) e (1 1 3), respectivamente, segundo a carta cristalográfica ICSD 8415, assim como a θ -Al₂O₃ e o NiO, que apresentam ângulos de reflexão em $2\theta = 31,5^\circ$ e $37,2^\circ$, respectivamente.

A cristalinidade dos suportes e catalisadores pode influenciar as propriedades metálicas dos catalisadores, que foram obtidas por quimissorção de CO e podem ser observadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades metálicas dos catalisadores Ni_{TU-550AlNC} e Ni_{TU-550AlC}

Catalisador	Área metálica (m ² /g de catalisador)	Dispersão (%)	Diâmetro de cristal corrigido (nm)	Fração reduzida (%)	Diâmetro de cristal obtido por DRX (nm)
Ni _{TU-550AlNC}	18,8	18,8	4,1	76,8	4,0
Ni _{TU-550AlC}	12,3	12,3	6,8	83,4	5,4

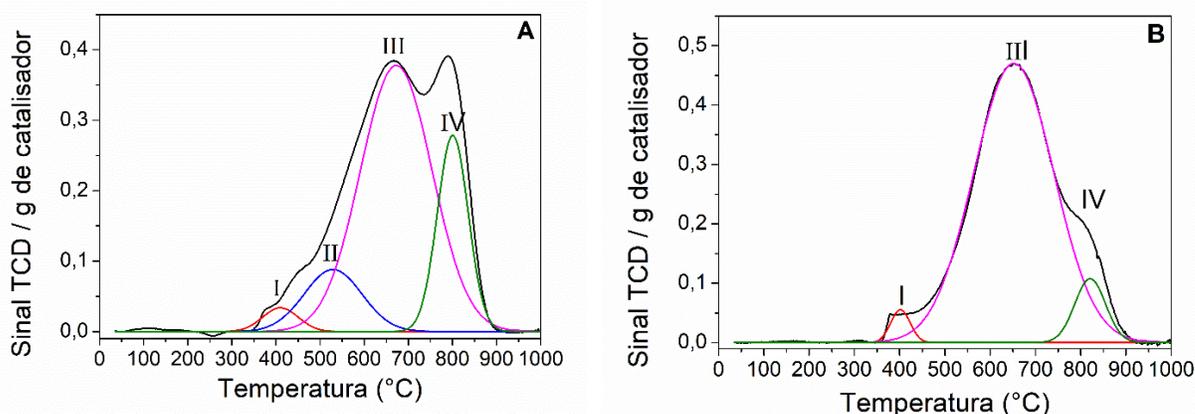
Fonte: O Autor (2023).

Foi possível observar que o catalisador Ni_{TU-550AlNC} apresentou menor tamanho de cristal de níquel do que o catalisador Ni_{TU-550AlC}, proporcionando maior área metálica e dispersão da fase

ativa. Também pôde ser notado valores semelhantes de diâmetro de cristal obtidos pelas técnicas de quimissorção de CO e DRX, exibindo comportamento semelhante. Isto pode ser justificado pela interação metal-suporte presente em cada amostra, sugerindo que a interação entre as espécies de Ni e o suporte é mais forte para o catalisador suportado na alumina que não passou pelo tratamento térmico. A forte interação metal-suporte reduz o tamanho dos cristais metálicos e, conseqüentemente, aumenta a dispersão do catalisador (HAN *et al.*, 2017). A dispersão mais elevada disposta pelo catalisador Ni_{TU-550Al_{NC}} também pode ser justificada pela maior área superficial disponibilizada pelo suporte não calcinado, conforme observado nos resultados de fisissorção de N₂ (Tabela 7). Adicionalmente, este catalisador apresentou menor fração reduzida do que o catalisador suportado na alumina calcinada, ou seja, uma quantidade inferior de espécies de NiO foram reduzidas a níquel metálico, corroborando a maior interação metal-suporte exibida pelo catalisador Ni_{TU-550Al_{NC}}.

A interação da fase ativa com o suporte catalítico está relacionada com as espécies de óxido metálico presentes nos catalisadores, que podem ser investigadas pela redução à temperatura programada de H₂ (RTP-H₂). Os perfis de RTP dos catalisadores Ni_{TU-550Al_{NC}} e Ni_{TU-550Al_C} estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 – Perfis de RTP dos catalisadores (a) Ni_{TU-550Al_{NC}} e (b) Ni_{TU-550Al_C}



Fonte: O Autor (2023).

Pôde ser constatado pela Figura 17 a presença de diferentes espécies reduzíveis para ambos os catalisadores, denominadas de espécies I, II, III e IV. Segundo a literatura (BIAN *et al.*, 2021; MO *et al.*, 2019), o primeiro pico (espécie I) pode ser atribuído à redução de espécies de NiO que

apresentam fraca interação metal-suporte, enquanto que o segundo pico (espécie II) pode estar relacionado à redução de espécies de NiO com interação metal-suporte moderada. Com relação à espécie do tipo III, esta pode ser atribuída às moléculas de óxido de Ni que apresentam forte interação metal-suporte. Finalmente, a espécie do tipo IV pode se referir às espécies de aluminato de Ni, que são dificilmente reduzíveis. As temperaturas máximas dos picos de redução, bem como as frações das espécies reduzíveis presentes nos catalisadores estão apresentadas na Tabela 4.3.

Notou-se que ambos os catalisadores apresentaram teor similar de espécies do tipo I, ao passo que o catalisador Ni_{TU-550AlC} não apresentou espécies de NiO com interação metal-suporte moderada. Por outro lado, este catalisador apresentou maior quantidade de espécies do tipo III e menor teor de espécies do tipo IV do que o catalisador Ni_{TU-550AlNC}. Isto indica a maior presença de aluminato de níquel no catalisador suportado na alumina não calcinada, resultando em uma interação entre as espécies de NiO e o suporte mais forte, corroborando com os resultados obtidos pela quimissorção de CO, difração de raios-X e fisissorção de N₂. Além disso, o catalisador Ni_{TU-550AlNC} exibiu menor redutibilidade do que o catalisador Ni_{TU-550AlC}, podendo ser justificada pela maior interação metal-suporte apresentada pelo catalisador suportado na alumina não calcinada.

Tabela 9 – Temperatura máxima e fração das espécies reduzíveis dos catalisadores Ni_{TU-550AlNC} e Ni_{TU-550AlC}

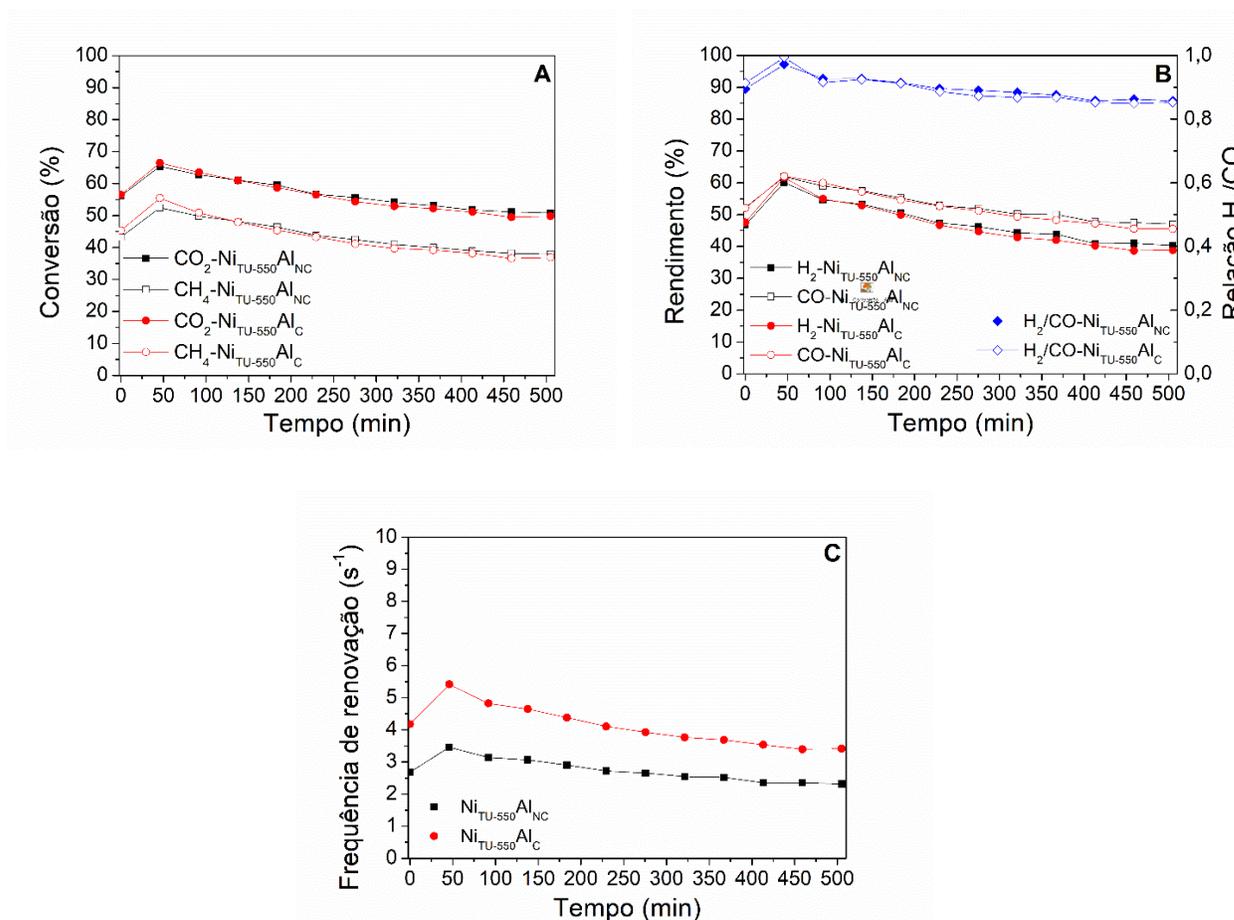
Catalisador	Temperatura máxima (°C)				Fração da área total (%)				Redutibilidade (%)
	Espécies				Espécies				
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
Ni _{TU-550AlNC}	410	529	673	800	2,9	12,1	64,5	20,5	92,1
Ni _{TU-550AlC}	402	-	652	820	2,5	-	89,6	7,9	102

Fonte: O Autor (2023).

O desempenho catalítico das amostras Ni_{TU-550AlNC} e Ni_{TU-550AlC} foi avaliado frente à reação de reforma seca do metano, conforme descrito na seção 3.4.2. As reações foram realizadas à pressão atmosférica, nas temperaturas de redução e reação de 700°C e 650°C, respectivamente, e velocidade espacial de 4.000 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹. A granulometria do catalisador foi na faixa de 100 a

200 μm . Os resultados obtidos para as conversões de metano e dióxido de carbono, bem como os rendimentos de hidrogênio e monóxido de carbono, a relação H_2/CO e a frequência de renovação dos catalisadores ao longo do tempo estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – Desempenho catalítico dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{C}}$ na RSM. (a) Conversões de CH_4 e CO_2 , (b) rendimentos de H_2 e CO e relação H_2/CO e (c) frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

Foi possível observar que os catalisadores apresentaram comportamento semelhante para a reação de reforma seca do metano. Após uma hora de reação, aproximadamente, a atividade dos catalisadores começou a diminuir, seguindo esta tendência até o final do teste catalítico. Esta desativação pode ser justificada pela ocorrência das reações de Boudouard e de decomposição do metano, ocasionando a deposição de carbono na superfície do catalisador. Adicionalmente, as conversões de metano e gás carbônico são bem semelhantes, apesar de possuírem diferentes

dispersões devido à interação metal-suporte que apresentam, conforme discutido nos resultados de quimissorção de CO, DRX e RTP.

Por outro lado, notou-se que o catalisador suportado na alumina não calcinada apresentou frequência de renovação dos sítios ativos mais baixa do que o catalisador suportado na alumina calcinada, indicando menor produção de moléculas de hidrogênio por átomo de Ni por segundo. Entretanto, ambos os catalisadores exibiram rendimentos de H₂ bastante similares, assim como o rendimento de CO. Isto pode ser justificado pela maior disponibilidade de sítios ativos presente no catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC}, sendo corroborada pela dispersão mais elevada que este apresenta (Tabela 9). Portanto, o maior número de sítios ativos disponíveis do catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC} pode compensar a maior frequência de renovação do catalisador Ni_{TU-550}Al_C, fazendo com que ambos os catalisadores apresentem rendimentos de H₂ semelhantes. Além disso, a menor frequência de renovação que o catalisador suportado na alumina não calcinada dispõe está coerente com a interação entre fase ativa e o suporte que o referido catalisador possui, conforme discutido anteriormente.

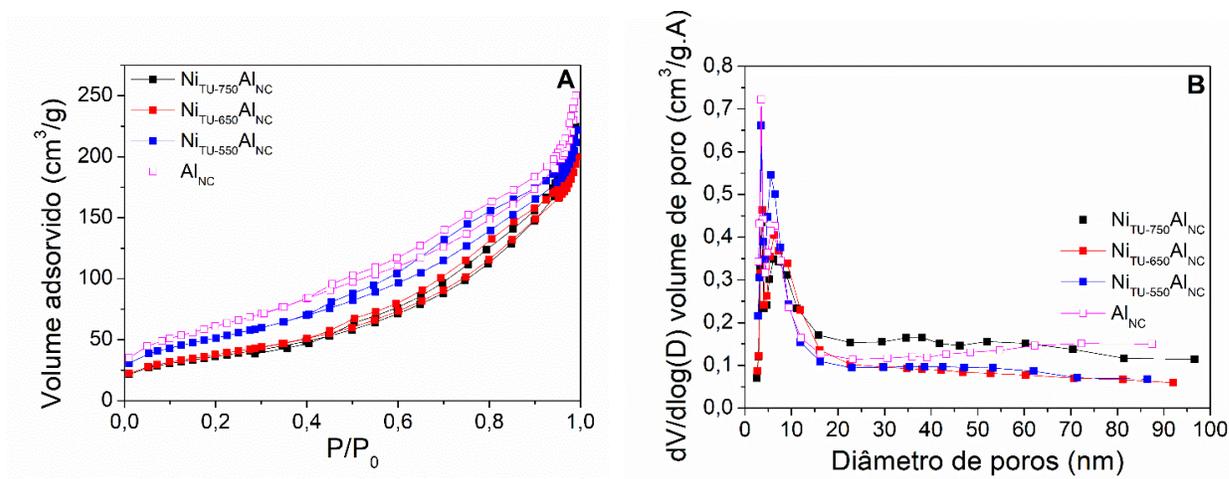
Portanto, verificou-se que o tratamento térmico da alumina aumentou a estabilidade do suporte catalítico, devido ao aumento da sua cristalinidade. Porém, a calcinação do suporte reduziu significativamente a área superficial da alumina. Por outro lado, o catalisador suportado na alumina não calcinada apresentou maior interação metal-suporte, sendo interessante para a reação de RSM. Apesar disso, os catalisadores apresentaram desempenho bastante semelhante para a reforma seca do metano. Contudo, devido a maior área superficial e interação metal-suporte do catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC}, o suporte não calcinado foi escolhido para dar continuidade ao desenvolvimento desta tese.

4.1.1.2 Efeito da calcinação do catalisador

De acordo com a literatura, a interação da fase metálica com o suporte catalítico tem grande influência sobre o desempenho do catalisador na RSM, já que está diretamente relacionada com a dispersão do metal. Esta propriedade pode ser modificada através do tratamento térmico do catalisador, podendo promover distintas forças de interação metal-suporte. Desta forma, o efeito da temperatura de calcinação (550, 650 e 750 °C) do catalisador à base de Ni suportado em alumina não calcinada foi investigado. Os catalisadores foram denominados da seguinte forma: Ni_{TU-550}Al_{NC}, Ni_{TU-650}Al_{NC} e Ni_{TU-750}Al_{NC}.

As propriedades texturais do suporte Al_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$, $\text{Ni}_{\text{TU-650}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750}}\text{Al}_{\text{NC}}$ foram investigadas pela fisissorção de N_2 . As isothermas das amostras, bem como a distribuição do tamanho de poros, estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19 – (a) Isothermas de fisissorção de N_2 e (b) distribuição do tamanho de poros do suporte Al_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$, $\text{Ni}_{\text{TU-650}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750}}\text{Al}_{\text{NC}}$



Fonte: O Autor (2023).

As isothermas do suporte Al_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$, $\text{Ni}_{\text{TU-650}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750}}\text{Al}_{\text{NC}}$ são características de materiais mesoporosos e classificadas como isothermas do tipo IV. Foi possível observar também a ocorrência da histerese do tipo H4, relacionadas à presença de micro e mesoporos em materiais complexos (ERTL *et al.*, 2008). A distribuição do tamanho de poros das amostras observada na Figura 19B mostra uma maior concentração de tamanho de poros na faixa inferior a 15 nm, caracterizando materiais mesoporosos. A Tabela 10 apresenta as propriedades texturais das amostras, cuja área superficial foi obtida pelo método BET e o volume de poros, assim como o diâmetro de poros foram determinados pelo método BJH.

Tabela 10 – Propriedades texturais do suporte Al_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$, $\text{Ni}_{\text{TU-650}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750}}\text{Al}_{\text{NC}}$

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro médio de poros (nm)
Al_{NC}	223	0,36	6,6
$\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$	187	0,34	6,3
$\text{Ni}_{\text{TU-650}}\text{Al}_{\text{NC}}$	137	0,30	7,1
$\text{Ni}_{\text{TU-750}}\text{Al}_{\text{NC}}$	131	0,34	7,9

Fonte: O Autor (2023).

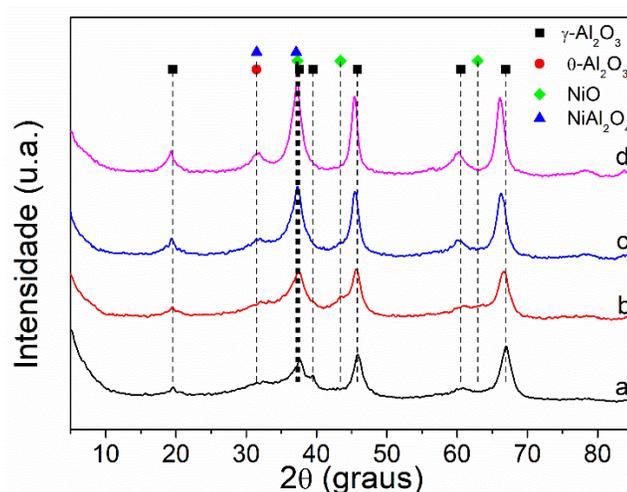
Notou-se que o aumento da temperatura de calcinação acarretou na diminuição da área superficial do catalisador, podendo ser justificado pelo aumento da cristalinidade do suporte, incrementando a estabilidade do mesmo, conforme reportado na literatura (SHAN *et al.*, 2022; XU *et al.*, 2022a). No entanto, foi observado volume de poros bem similar para todas as amostras, indicando que não houve obstrução dos poros pela adição da fase ativa. Adicionalmente, o incremento na temperatura de calcinação gerou uma tendência de crescimento do diâmetro de poros.

Conforme já discutido nesta tese, o tratamento térmico de um material pode provocar no aumento da estabilidade do mesmo, que é acompanhado do aumento da cristalinidade do catalisador suportado. Por este motivo, a estrutura cristalina do suporte Al_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$, $\text{Ni}_{\text{TU-650}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750}}\text{Al}_{\text{NC}}$ foi investigada através da técnica de difração de raios-X, cujos espectros estão apresentados na Figura 20.

A partir da carta cristalográfica ICSD 291495, foi possível identificar a existência de espécie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em todas as amostras. Os picos de difração, com seus respectivos planos cristalinos, referentes para esta espécie foram indicados em $2\theta = 19,6^\circ$ (1 1 1), $37,4^\circ$ (1 1 3), $39,4^\circ$ (2 2 2), $45,7^\circ$ (4 0 0), $60,6^\circ$ (2 4 2) e $66,6^\circ$ (4 0 4). Foi observado que o aumento da temperatura de calcinação do catalisador promoveu o incremento da intensidade dos picos para gama-alumina, indicando o aumento da cristalinidade do material (SHAN *et al.*, 2022; XU *et al.*, 2022a), corroborando a diminuição da área superficial dos catalisadores calcinados a temperaturas mais elevadas, conforme discutido nos resultados de fisissorção de N_2 . Além disso, o aumento da

temperatura de calcinação do catalisador pode ter provocado a formação de θ - Al_2O_3 (KOVARIK; BOWDEN; SZANYI, 2021), observada em $2\theta = 31,5^\circ$ relacionado ao plano cristalino (4 0 1). Esta espécie é caracterizada por aumentar a cristalinidade do material. Entretanto, este pico pode fazer referência à formação de aluminato de níquel (NiAl_2O_4), que apresenta ângulos de reflexão em $2\theta = 31,5^\circ$ e $37,1^\circ$, referentes aos planos cristalinos (2 0 2) e (1 1 3), respectivamente, de acordo com a carta cristalográfica ICSD 8415.

Figura 20 – Espectros de DRX do suporte (a) Al_{NC} e dos catalisadores (b) $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$, (c) $\text{Ni}_{\text{TU-650Al}_{\text{NC}}}$ e (d) $\text{Ni}_{\text{TU-750Al}_{\text{NC}}}$



Fonte: O Autor (2023).

Por outro lado, as espécies de NiO foram identificadas pela carta cristalográfica ICSD 92127, sendo observados picos nos ângulos de reflexão $2\theta = 37,2^\circ$, $43,4^\circ$ e $62,9^\circ$, que se referem aos planos cristalinos (1 0 1), (1 -1 2) e (2 1 0). Notou-se que o incremento da temperatura de calcinação do catalisador proporcionou o alargamento do pico de maior intensidade de NiO ($2\theta = 43,4^\circ$), ficando quase imperceptível para o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-750Al}_{\text{NC}}}$. Isto pode sugerir a diminuição da formação de NiO e o aumento da formação de NiAl_2O_4 , que apresentaram incremento da intensidade e estreitamento de seus picos. O diâmetro de cristal de NiO foi calculado pela equação de Scherrer a partir da deconvolução do pico de NiO em $2\theta = 43,4^\circ$ e o tamanho de cristal de Ni metálico foi calculado pela equação 28. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 11.

As propriedades metálicas dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$, $\text{Ni}_{\text{TU-650Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750Al}_{\text{NC}}}$ foram avaliadas por meio da quimissorção de CO, cujos resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades metálicas dos catalisadores Ni_{TU-550}Al_{NC}, Ni_{TU-650}Al_{NC} e Ni_{TU-750}Al_{NC}

Catalisador	Área metálica (m ² /g de catalisador)	Dispersão (%)	Diâmetro de cristal corrigido (nm)	Fração reduzida (%)	Diâmetro de cristal obtido por DRX (nm)
Ni _{TU-550} Al _{NC}	18,8	18,8	4,1	76,8	4,0
Ni _{TU-650} Al _{NC}	7,0	7,0	9,3	64,6	4,0
Ni _{TU-750} Al _{NC}	4,3	4,3	9,8	42,1	4,5

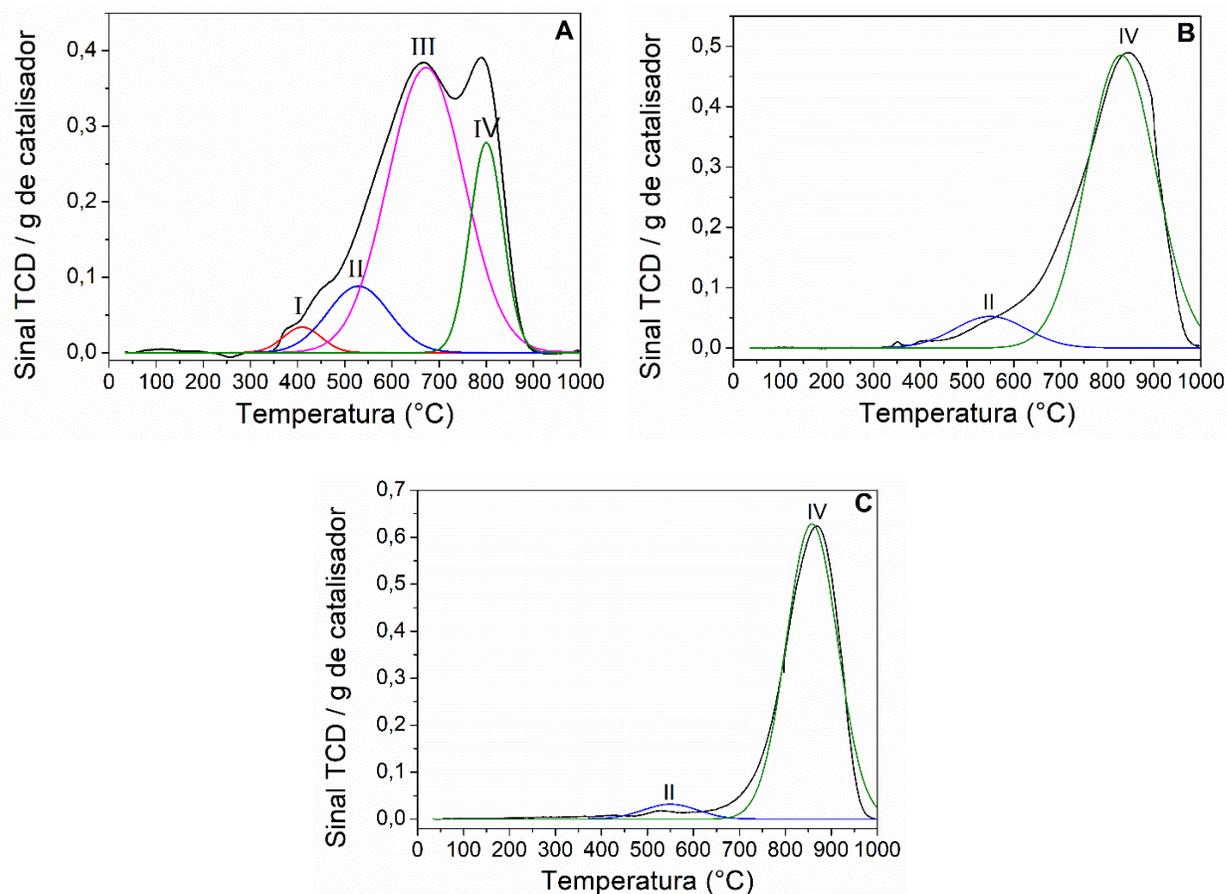
Fonte: O Autor (2023).

Foi observado que o aumento da temperatura de calcinação do catalisador promoveu o aumento do tamanho de cristal metálico e, conseqüentemente, a diminuição da dispersão da fase ativa. Isto pode ser justificado pela menor disponibilidade de espécies reduzíveis e maior formação de aluminato de níquel nos catalisadores calcinados a temperaturas mais elevadas, sendo confirmada pela fração reduzida que estes catalisadores apresentaram. Logo, o tratamento térmico dos catalisadores proporcionou forte interação entre a fase ativa e o suporte catalítico. Entretanto, sabe-se que forte interação metal-suporte sugere menor diâmetro de cristal e maior dispersão (ARAMOUNI *et al.*, 2018; DAMASKINOS *et al.*, 2021; THEOFANIDIS *et al.*, 2017), contrastando com as dispersões apresentadas pelos catalisadores. Isto pode estar relacionado com a disponibilidade de espécies de NiO reduzíveis do catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC} que é bastante superior à disponibilidade de NiO reduzíveis dos catalisadores Ni_{TU-650}Al_{NC} e Ni_{TU-750}Al_{NC}, visto que a técnica de quimissorção de CO adota um valor médio das espécies reduzíveis do óxido metálico, podendo indicar que as espécies abordadas no cálculo do tamanho de cristal dos catalisadores calcinados a 650 e 750°C apresentaram interação metal-suporte mais fraca do que as espécies consideradas na determinação do tamanho de cristal de Ni do catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC}.

Também foi observado comportamentos diferentes dos tamanhos de cristal obtidos por quimissorção de CO e DRX, que pode ser explicado pelas limitações de cada técnica. Enquanto a quimissorção estima o tamanho de cristal a partir do valor médio das espécies reduzíveis de óxido metálico, a difração de raios-X calcula o diâmetro de cristal para um tipo de espécie reduzível, haja visto que a equação de Scherrer é aplicada somente para o pico de maior intensidade.

A fim de corroborar a interação metal-suporte e os tipos de espécies reduzíveis presentes nos catalisadores, foi realizada a redução à temperatura programada de H₂ (RTP-H₂) das amostras. Os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores Ni_{TU-550}Al_{NC}, Ni_{TU-650}Al_{NC} e Ni_{TU-750}Al_{NC} estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Perfis de RTP dos catalisadores (a) Ni_{TU-550}Al_{NC}, (b) Ni_{TU-650}Al_{NC} e (c) Ni_{TU-750}Al_{NC}



Fonte: O Autor (2023).

A presença de quatro espécies reduzíveis foi observada somente para o catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC}, denominadas de espécies I, II, III e IV. De acordo com a literatura (BIAN *et al.*, 2021; MO *et al.*, 2019), a espécie I está relacionada com espécies de NiO facilmente reduzíveis, apresentando fraca interação metal-suporte, ao passo que a espécie do tipo II representa espécies de NiO que apresentam interação moderada com o suporte. Com relação ao terceiro pico, este se refere às espécies de óxido metálico com interação forte com o suporte catalítico. Finalmente, as espécies do tipo IV fazem referência a espécies de aluminato de níquel, possuindo bastante dificuldade para

serem reduzidas. Por outro lado, os catalisadores calcinados a 650°C e 750°C apresentaram somente as espécies do tipo II e IV, referentes a espécies de NiO com interação metal-suporte moderada e aluminato de Ni, respectivamente.

A Tabela 12 mostra as frações das espécies reduzíveis presentes nos catalisadores, assim como a temperatura máxima de redução de cada espécie e a redutibilidade dos catalisadores.

Tabela 12 – Temperatura máxima de redução, fração das espécies reduzíveis e redutibilidade dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550AlNC}}$, $\text{Ni}_{\text{TU-650AlNC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750AlNC}}$

Catalisador	Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$)				Fração da área total (%)				Redutibilidade (%)
	Espécies				Espécies				
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
$\text{Ni}_{\text{TU-550AlNC}}$	410	529	673	800	2,9	12,1	64,5	20,5	92,1
$\text{Ni}_{\text{TU-650AlNC}}$	-	550	-	830	-	10	-	90	101
$\text{Ni}_{\text{TU-750AlNC}}$	-	550	-	858	-	5	-	95	103,2

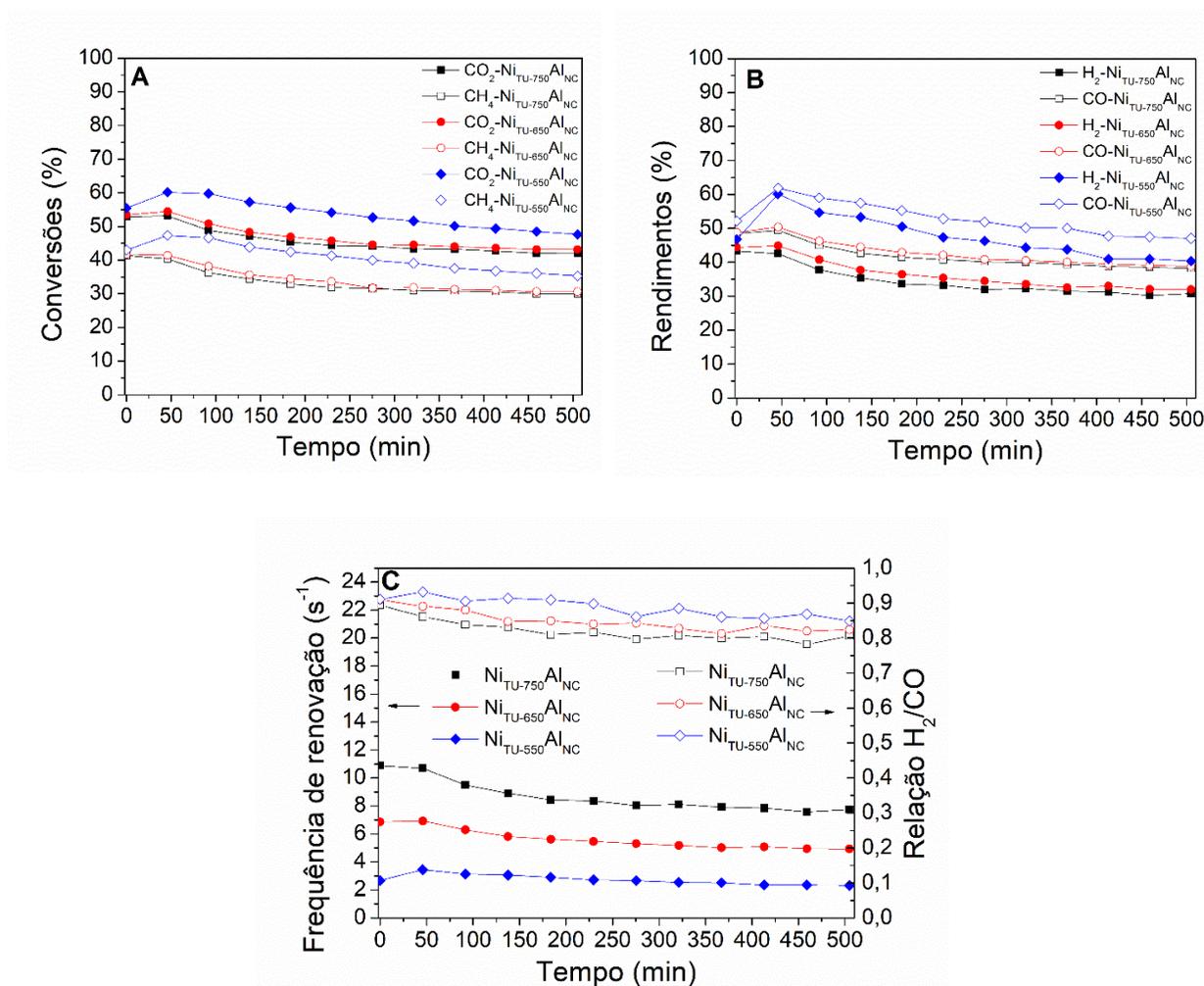
Fonte: O Autor (2023).

Foi notado que o aumento da temperatura de calcinação aumentou significativamente a formação de aluminato de níquel, já que 90 % e 95 % do Ni presente nos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-650AlNC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750AlNC}}$, respectivamente, formaram aluminatos. Isto está em concordância com os resultados obtidos por quimissorção de CO, visto que estes catalisadores apresentaram frações reduzidas inferiores à fração reduzida do catalisador calcinado a 550°C . Também foi observada uma quantidade pequena de espécies de NiO com interação moderada para os catalisadores calcinados a 650°C e 750°C , podendo justificar o fato destes dois catalisadores terem apresentado tamanho de cristal maior do que o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550AlNC}}$. Além disso, este catalisador apresentou temperatura máxima de redução no valor de 673°C para as espécies de NiO com forte interação com o suporte, estando coerente com a temperatura de redução abordada nos testes catalíticos.

Portanto, os catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550AlNC}}$, $\text{Ni}_{\text{TU-650AlNC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750AlNC}}$ foram avaliados na reação de reforma seca do metano, conforme descrito na seção 3.4.2. As reações foram realizadas à pressão atmosférica, nas temperaturas de redução e reação de 700°C e 650°C , respectivamente,

e velocidade espacial de $4.000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. A granulometria do catalisador foi na faixa de 100 a 200 μm . As conversões de CH_4 e CO_2 , os rendimentos de H_2 e CO , assim como a relação H_2/CO e a frequência de renovação dos catalisadores ao longo do tempo estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Desempenho catalítico dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$, $\text{Ni}_{\text{TU-650}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750}}\text{Al}_{\text{NC}}$ na RSM. (a) Conversões de CH_4 e CO_2 , (b) rendimentos de H_2 e CO e (c) relação H_2/CO e frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

Foi possível observar que o catalisador calcinado a 550°C apresentou conversões de CH_4 e CO_2 10%, aproximadamente, maiores do que as conversões apresentadas pelos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-650}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-750}}\text{Al}_{\text{NC}}$. A atividade mais elevada do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ é corroborada pela maior dispersão apresentada por este catalisador, conforme visto nos resultados de quimissorção de CO . Adicionalmente, espera-se que conversões mais elevadas acarretem em taxa de desativação

mais acentuada, conforme reportado por outros autores (ARAMOUNI *et al.*, 2018; GOSCIANSKA; PIETRZAK; MATOS, 2018; RANJEKAR; YADAV, 2021). Entretanto, os catalisadores apresentaram taxa de desativação bem similares, cujos valores foram 1,44%/h, 1,32%/h e 1,32%/h para os catalisadores Ni_{TU-550}Al_{NC}, Ni_{TU-650}Al_{NC} e Ni_{TU-750}Al_{NC}, respectivamente. Esta desativação dos catalisadores pode ser justificada pela ocorrência da reação RWGS, que consome H₂ e produz CO, provocando a redução da relação H₂/CO, conforme observado na Figura 22C.

Também foi constatado um maior rendimento de hidrogênio e monóxido de carbono para o catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC}, estando em concordância com a maior atividade apresentada por este catalisador em detrimento aos catalisadores calcinados a 650 e 750°C. Por outro lado, à medida que a temperatura do catalisador foi incrementada, a frequência de renovação do sítio metálico também evoluiu. Nos resultados de RTP, foi observado que os catalisadores Ni_{TU-650}Al_{NC} e Ni_{TU-750}Al_{NC} apresentaram grande formação de aluminato de Ni, levando a uma interação metal-suporte muito forte, o que dificultaria a produção de moléculas de H₂ por sítio ativo por segundo (frequência de renovação). Entretanto, o comportamento oposto foi observado. Isto pode ser explicado pela baixa fração reduzida que os catalisadores Ni_{TU-650}Al_{NC} e Ni_{TU-750}Al_{NC} apresentaram (Tabela 11), indicando pequena quantidade de espécies de NiO redutíveis presentes nestes catalisadores, que apresentaram interação moderada com o suporte, conforme constatado nos resultados de RTP. A interação metal-suporte menos intensa leva a uma maior facilidade na renovação do sítio ativo. Contudo, a frequência de renovação inferior do catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC} é compensada pela maior disponibilidade de sítios metálicos que este catalisador apresenta, proporcionando maior rendimento de H₂.

Portanto, como o catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC} apresentou as melhores propriedades físico-químicas e o melhor desempenho catalítico frente à reação de RSM, a temperatura de calcinação do catalisador a 550°C foi adotada na preparação dos demais catalisadores estudados neste trabalho.

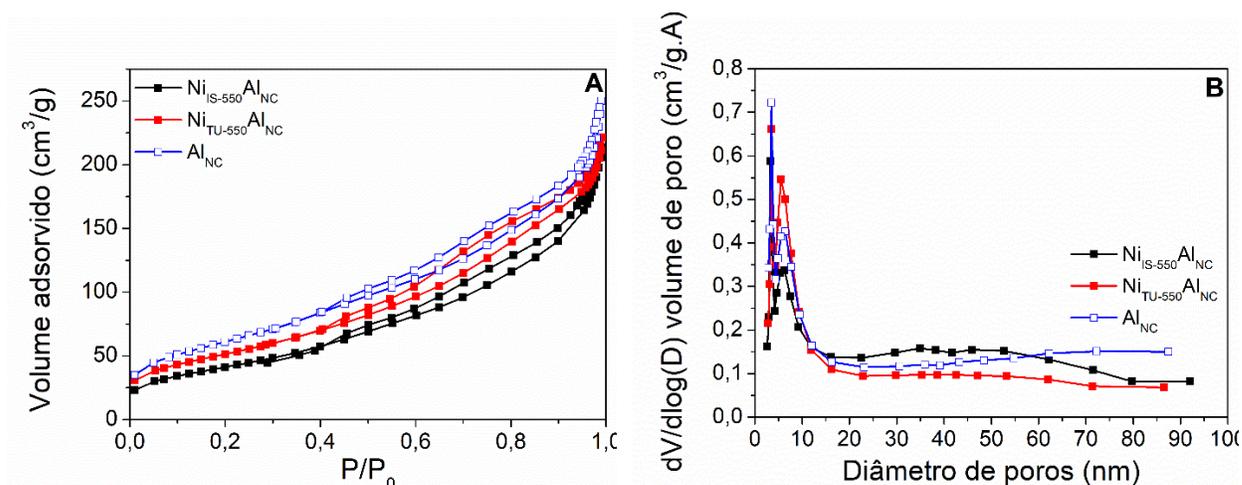
4.1.1.3 Efeito da preparação do catalisador

Foi visto que os tratamentos térmicos do suporte e do catalisador podem influenciar na interação metal-suporte presente no material. Esta interação está relacionada com o diâmetro de cristal metálico existente no catalisador, que, por sua vez, afeta a deposição de carbono durante a

reação de RSM (DAMASKINOS *et al.*, 2021; HAN *et al.*, 2017). De acordo com a literatura (AZANCOT *et al.*, 2019; SHIN *et al.*, 2018; SUN; MAO; YU, 2015), o tamanho da partícula de níquel pode ser controlado por meio do método de preparação do catalisador. Por este motivo, foi investigada a influência de dois métodos de preparação do catalisador na reação de reforma seca do metano. Um método convencional – impregnação à umidade incipiente – e um método desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa, chamado de método todo-em-um (ALMEIDA *et al.*, 2012). Os catalisadores preparados por impregnação à umidade incipiente e pelo método todo-em-um foram denominados de $\text{Ni}_{\text{IS-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$, respectivamente.

As propriedades texturais do suporte Al_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{PF-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ foram investigadas por fisissorção de N_2 . As isotermas e a distribuição dos poros das amostras estão apresentadas na Figura 23.

Figura 23 – (a) Isotermas de fisissorção de N_2 e (b) distribuição do tamanho de poros do suporte Al_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{IS-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$



Fonte: O Autor (2023).

Conforme pôde ser observado na Figura 23A, todas as amostras apresentaram isotermas do tipo 4, características de materiais mesoporosos, com histerese do tipo H1, indicando uma estreita faixa de distribuição destes mesoporos (ERTL *et al.*, 2008). Isto é corroborado pela distribuição de poros observada na Figura 23B para todas as amostras, onde esta distribuição se encontra na faixa de 2 a 15 nm, aproximadamente. A área superficial específica (S_{BET}) do suporte e dos catalisadores foi estimada pelo método BET, assim como o volume e o diâmetro médio de poros foram calculados pelo método BJH, cujos valores são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Propriedades texturais do suporte Al_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$

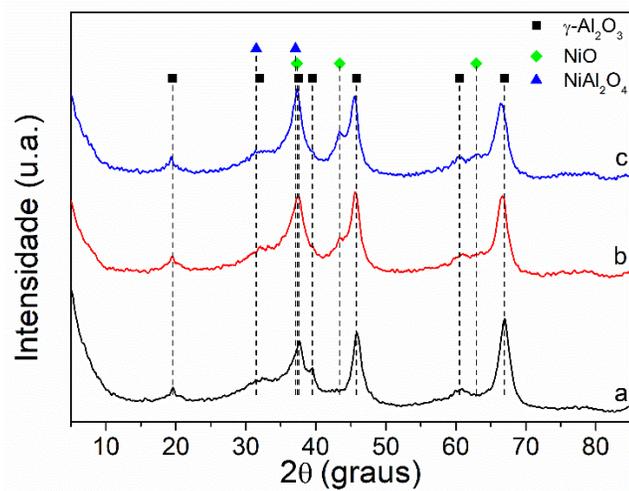
Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro médio de poros (nm)
Al_{NC}	223	0,36	6,6
$\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$	187	0,34	6,3
$\text{Ni}_{\text{PF-550Al}_{\text{NC}}}$	152	0,32	6,8

Fonte: O Autor (2023).

Verificou-se que a adição de Ni ao suporte acarretou na diminuição da área superficial, entretanto, o volume e o diâmetro médio de poros dos catalisadores praticamente permaneceram inalterados comparando com os valores dispostos pelo suporte. Isto sugere que a adição da fase ativa do catalisador não proporcionou o bloqueio dos poros. Por outro lado, foi possível observar que o catalisador preparado pelo método todo-em-um promoveu uma menor diminuição da área superficial do suporte do que o catalisador $\text{Ni}_{\text{PF-550Al}_{\text{NC}}}$. Esta redução mais acentuada da área superficial do catalisador preparado por impregnação à umidade incipiente poderia estar relacionada com o tamanho de cristal de Ni superior deste catalisador, possivelmente, em detrimento ao catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$.

A fim de investigar a estrutura cristalina do suporte Al_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$, as amostras foram submetidas à técnica de difração raios-X. Os espectros obtidos para as amostras estão apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Espectros de DRX do suporte (a) Al_{NC} e dos catalisadores (b) $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$, (c) $\text{Ni}_{\text{IS-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$



Fonte: O Autor (2023).

A identificação das espécies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi realizada a partir da carta cristalográfica ICSD 291495. Notou-se a presença de gama-alumina em todas as amostras, apresentando picos de difração, com seus respectivos planos cristalinos, em $2\theta = 19,6^\circ$ (1 1 1), $37,4^\circ$ (1 1 3), $39,4^\circ$ (2 2 2), $45,7^\circ$ (4 0 0), $60,6^\circ$ (2 4 2) e $66,6^\circ$ (4 0 4). A adição de níquel ao suporte foi comprovada pela presença de espécies de NiO em ambos os catalisadores, sendo observadas nos ângulos de reflexão $2\theta = 37,2^\circ$, $43,4^\circ$ e $62,9^\circ$, referentes aos planos cristalinos (1 0 1), (1 -1 2) e (2 1 0), respectivamente. A presença de espécies de óxido de níquel nos catalisadores foi realizada com o auxílio da carta cristalográfica ICSD 92127. Foi possível observar um estreitamento do pico de maior intensidade do NiO para o catalisador $\text{Ni}_{\text{IS-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$, indicando a formação de cristais de Ni maiores para este catalisador (KAMONSUANGKASEM *et al.*, 2017). Isto pode ser corroborado pelo tamanho de cristal calculado pela equação de Scherrer para ambos os catalisadores, conforme mostrado na Tabela 14. As espécies de aluminato de níquel (ICSD 8415) não puderam ser confirmadas com precisão, já que os ângulos de reflexão de maior intensidade destas espécies são $2\theta = 37,1^\circ$ e $45,1^\circ$, referentes aos planos cristalinos (1 1 3) e (0 4 0), respectivamente, que sobrepõem os ângulos $2\theta = 37,2^\circ$ e $45,7^\circ$ que são relacionados a espécies de NiO e gama-alumina, respectivamente.

Por outro lado, o tamanho do cristal de Ni, assim como a dispersão da fase ativa e a área metálica podem ser obtidas por quimissorção de CO. Além disso, a fração das espécies reduzidas

dos catalisadores pode ser obtida pela reoxidação dos catalisadores. Desta forma, estas propriedades metálicas estão apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Propriedades metálicas dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$

Catalisador	Área metálica (m^2/g de catalisador)	Dispersão (%)	Diâmetro de cristal corrigido (nm)	Fração reduzida (%)	Diâmetro de cristal obtido por DRX (nm)
$\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$	18,8	18,8	4,1	76,8	4,0
$\text{Ni}_{\text{PF-550Al}_{\text{NC}}}$	8,7	8,7	8,4	72,5	5,1

Fonte: O Autor (2023).

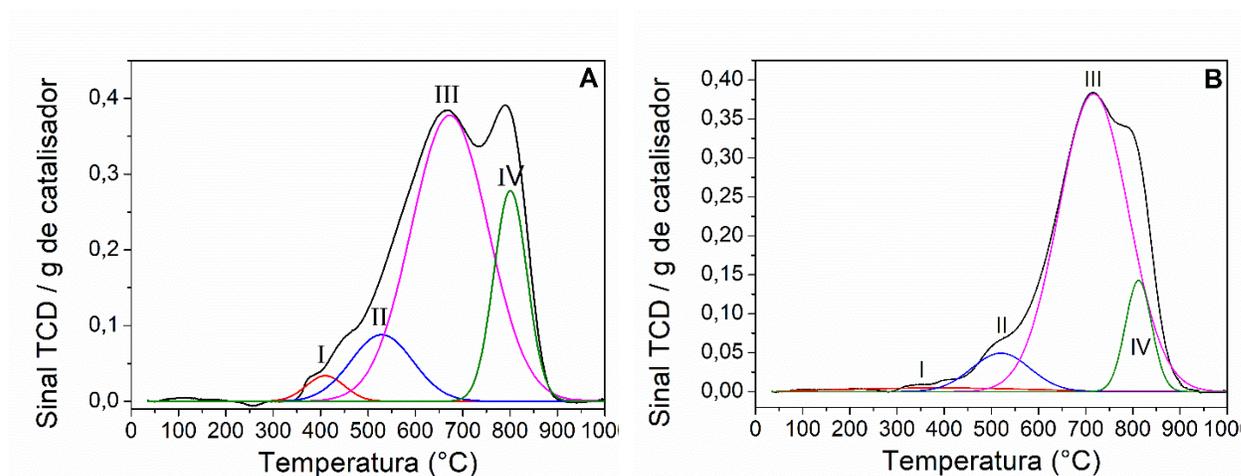
Foi constatado que o método todo-em-um proporcionou menor tamanho de cristal de Ni ao catalisador em detrimento ao catalisador preparado por impregnação à umidade incipiente, promovendo maior dispersão da fase ativa. Isto pode ser justificado pela presença de álcool polivinílico (PVA) na preparação da suspensão do método todo-em-um, que pode formar um complexo quelante com as partículas de níquel (ALI, 2014; ALI *et al.*, 2021; KAZEMNEJADI; SARDARIAN, 2016; ZHUANG *et al.*, 2019). Além disso, o PVA é degradado a temperaturas inferiores a 500°C (ALI, 2014; ALI *et al.*, 2021; KAZEMNEJADI; SARDARIAN, 2016), sendo eliminado na etapa de calcinação. Isto proporciona uma melhor distribuição das partículas metálicas sobre a superfície do catalisador, ou seja, maior dispersão da fase ativa (RIBEIRO *et al.*, 2023).

Também foi possível observar uma maior área metálica do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ em relação ao catalisador $\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$, que apresenta maior aglomeração de partículas metálicas. Isto acarreta a menor disponibilidade de espécies de Ni e, conseqüentemente, menor área metálica. Adicionalmente, a menor disponibilidade de espécies de NiO reduzíveis pode justificar a menor fração reduzida do catalisador $\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$. Comparando os tamanhos de cristais de Ni obtidos pelas técnicas de DRX e quimissorção de CO, notou-se que ambos apresentaram o mesmo comportamento, mostrando cristais de Ni menores para o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$. No entanto, foram observados valores diferentes para os cristais metálicos do catalisador preparado pelo método de impregnação à umidade incipiente. Isto pode ter ocorrido devido às características inerentes de cada técnica. Enquanto a quimissorção estima um valor médio do diâmetro de cristal

metálico das espécies presentes na amostra, a difração de raios-X considera um tipo de espécie determinada pelo pico de reflexão de maior intensidade.

A fim de investigar os tipos de espécies do óxido metálico presentes nos catalisadores e suas interações com o suporte catalítico, bem como a redutibilidade dos catalisadores, foi realizada a redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores. Os perfis de RTP dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{IS-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ são mostrados na Figura 25.

Figura 25 – Perfis de RTP dos catalisadores (a) $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e (b) $\text{Ni}_{\text{IS-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$



Fonte: O Autor (2023).

Foi possível observar a existência de quatro espécies redutíveis em ambos os catalisadores, que apresentam variadas interações metal-suporte. Segundo alguns autores (BIAN *et al.*, 2021; MO *et al.*, 2019; SHIN *et al.*, 2018), as espécies do tipo I representam partículas de NiO com interação fraca com o suporte catalítico, enquanto que as espécies do tipo II fazem referência a espécies com interação metal-suporte moderada. Já a espécie do tipo III, pode estar relacionada às espécies do óxido metálico com forte interação metal-suporte. Por último, as espécies do tipo IV podem ser atribuídas às espécies de NiAl_2O_4 , que são mais difíceis de serem reduzidas, necessitando de temperaturas muito elevadas.

A Tabela 15 mostra a temperatura máxima de redução, assim como a fração em percentual de cada espécie presente nos catalisadores. A redutibilidade de ambos os catalisadores também está apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 - Temperatura máxima de redução, fração das espécies reduzíveis e redutibilidade dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$

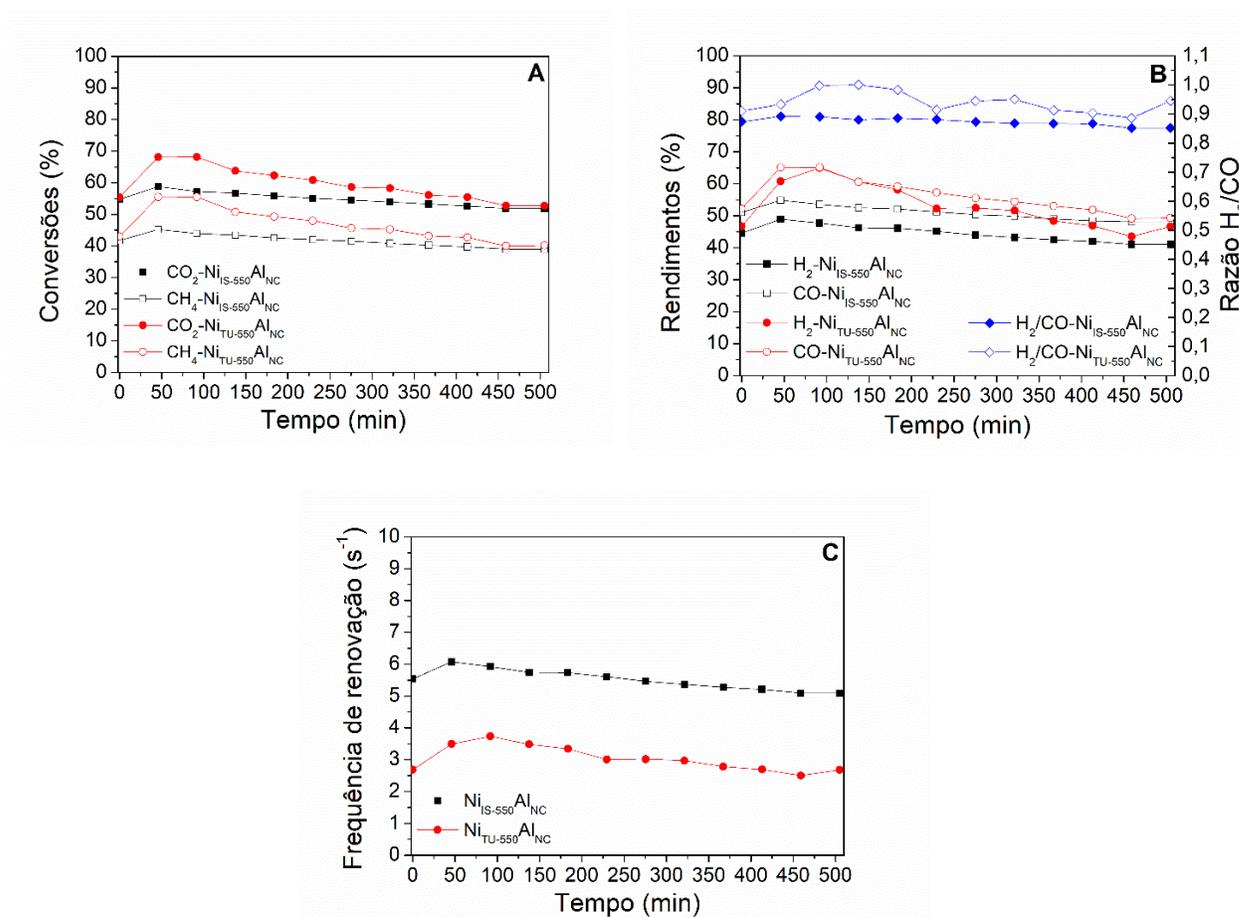
Catalisador	Temperatura máxima (°C)				Fração da área total (%)				Redutibilidade (%)
	Espécies				Espécies				
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	
$\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$	410	529	673	800	2,9	12,1	64,5	20,5	92,1
$\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$	390	520	716	812	2,4	8,5	78,2	10,9	102,2

Fonte: O Autor (2023).

Foi possível notar o aumento da quantidade de espécies de NiO com interação mais forte com o suporte para ambos os catalisadores. Entretanto, o catalisador preparado pelo método todo-em-um apresentou maior formação de aluminato de níquel, indicando maior interação metal-suporte para este catalisador. Isto é corroborado pelo menor tamanho de cristal apresentado pelo catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$, gerando maior dispersão da fase ativa, conforme observado nos resultados de DRX e quimissorção de CO. Além disso, a interação metal-suporte mais forte apresentada pelo catalisador preparado pelo método todo-em-um está coerente com a fração de espécies reduzidas obtida após a reoxidação deste catalisador, indicando maior dificuldade para redução do óxido de níquel a níquel metálico.

Com o intuito de avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$, estes foram testados na reação de reforma seca do metano, conforme descrito na seção 3.4.2. As reações foram realizadas à pressão atmosférica, nas temperaturas de redução e reação de 700°C e 650°C, respectivamente, e velocidade espacial de 4.000 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹. A granulometria do catalisador foi na faixa de 100 a 200 µm. As conversões de CH₂ e CO₂, assim como os rendimentos de H₂ e CO, a razão molar H₂/CO e a frequência de renovação dos catalisadores estão mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Desempenho catalítico dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{IS-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ na RSM. (a) Conversões de CH_4 e CO_2 , (b) rendimentos de H_2 e CO e relação H_2/CO e (c) frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

Notou-se que o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ apresentou conversões de CH_4 e CO_2 mais elevadas do que o catalisador preparado por impregnação à umidade incipiente, corroborando os resultados obtidos por DRX, quimissorção de CO e RTP, que indicaram maior interação metal-suporte para o catalisador preparado pelo método todo-em-um. Esta interação entre as espécies de NiO e o suporte mais intensas indicam partículas menores de cristal metálico e, conseqüentemente, maior dispersão da fase ativa, indicando maior disponibilidade de sítios ativos. Por outro lado, os catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{IS-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ apresentaram taxa de desativação para o CH_4 nos valores de 1,8%/h e 0,9%/h, respectivamente. Segundo Aramouni *et al.*, (2018), conversões de metano mais elevadas tendem a acelerar a desativação do catalisador pela formação de coque devido à decomposição do metano. Entretanto, apesar de desativar mais rapidamente do que o catalisador

preparado por impregnação à umidade incipiente, o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ apresentou atividade bem similar ao catalisador $\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$ após 8 h de reação, aproximadamente.

A Figura 26B mostrou que o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ apresentou maior rendimento de H_2 e CO do que o catalisador $\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$, estando coerente com a atividade mais elevada apresentada pelo primeiro catalisador. Adicionalmente, a razão molar de H_2/CO obtida pelos dois catalisadores inferior à unidade indica a ocorrência da reação RWGS, que consome hidrogênio e produz monóxido de carbono. Por este motivo, a razão molar H_2/CO foi menor do que um. Contudo, foi possível observar que o catalisador preparado pelo método todo-em-um apresentou valores superiores aos obtidos pelo catalisador $\text{Ni}_{\text{PF-550Al}_{\text{NC}}}$, que pode sugerir menor atividade para a reação RWGS do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$.

A frequência de renovação dos sítios metálicos ao longo da reação de RSM estão exibidos na Figura 26C. Foi possível observar que o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ apresentou frequência de renovação dos sítios ativos inferior ao valor disposto pelo catalisador $\text{Ni}_{\text{IS-550Al}_{\text{NC}}}$, estando de acordo com a forte interação metal-suporte apresentada pelo catalisador preparado pelo método todo-em-um. De acordo com a literatura (NAZARI; ALAVI, 2020; RANJEKAR; YADAV, 2021; WANG *et al.*, 2016), a forte interação metal-suporte leva a diminuição do tamanho de cristal. Isto pode dificultar a renovação do sítio ativo, ou seja, o catalisador produzirá menos moléculas de H_2 por segundo por sítio metálico. Entretanto, a redução do tamanho do cristal metálico resulta no aumento da dispersão e, conseqüentemente, no incremento do número de sítios ativos disponíveis. Isto pode justificar o maior rendimento de H_2 apresentado pelo catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$.

Portanto, foi constatado que o método todo-em-um proporcionou interação metal-suporte mais forte ao catalisador do que a impregnação à umidade incipiente. Isto acarretou o menor tamanho de cristal metálico e, conseqüentemente, numa maior dispersão da fase ativa, proporcionando melhor desempenho catalítico frente a reação de reforma seca do metano. Por estes motivos, o método todo-em-um foi escolhido para preparar os catalisadores estudados neste trabalho.

4.1.1.4 Efeito da temperatura de redução

Após a preparação dos catalisadores suportados, os metais se encontram na forma de óxidos. Entretanto, a maioria destes catalisadores somente será ativo, para a reação de RSM, se estiver na forma metálica, quando seu número de oxidação é igual a zero. Portanto, os catalisadores metálicos

necessitam ser submetidos a um processo de redução antes de serem avaliados na reação química propriamente dita. Esta redução, geralmente, ocorre no próprio sistema reacional e é chamada de redução *in situ*. No caso dos catalisadores à base de Ni que serão usados na reação de RSM, estes se encontram na forma de óxido de níquel (NiO) e, normalmente, são submetidos ao processo de redução *in situ* de H₂, quando passarão da forma de óxido (NiO) para a forma metálica (Ni⁰). Sendo assim, a influência da temperatura de redução do catalisador à base de Ni na reação de RSM foi investigada.

O catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC} foi submetido à técnica de quimissorção de CO variando a temperatura de redução empregada nas análises. As propriedades metálicas obtidas para este catalisador reduzido a 650, 700 e 750°C estão mostradas na Tabela 16.

Tabela 16 – Propriedades metálicas do catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC} reduzido a temperaturas diferentes: 650, 700 e 750°C

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Área metálica (m ² /g de catalisador)	Dispersão (%)	Diâmetro de cristal corrigido (nm)	Fração reduzida (%)
Ni _{TU-550} Al _{NC}	650	18,8	18,8	3,6	66,4
	700	18,8	18,8	4,1	76,8
	750	12,3	12,4	6,5	79,2

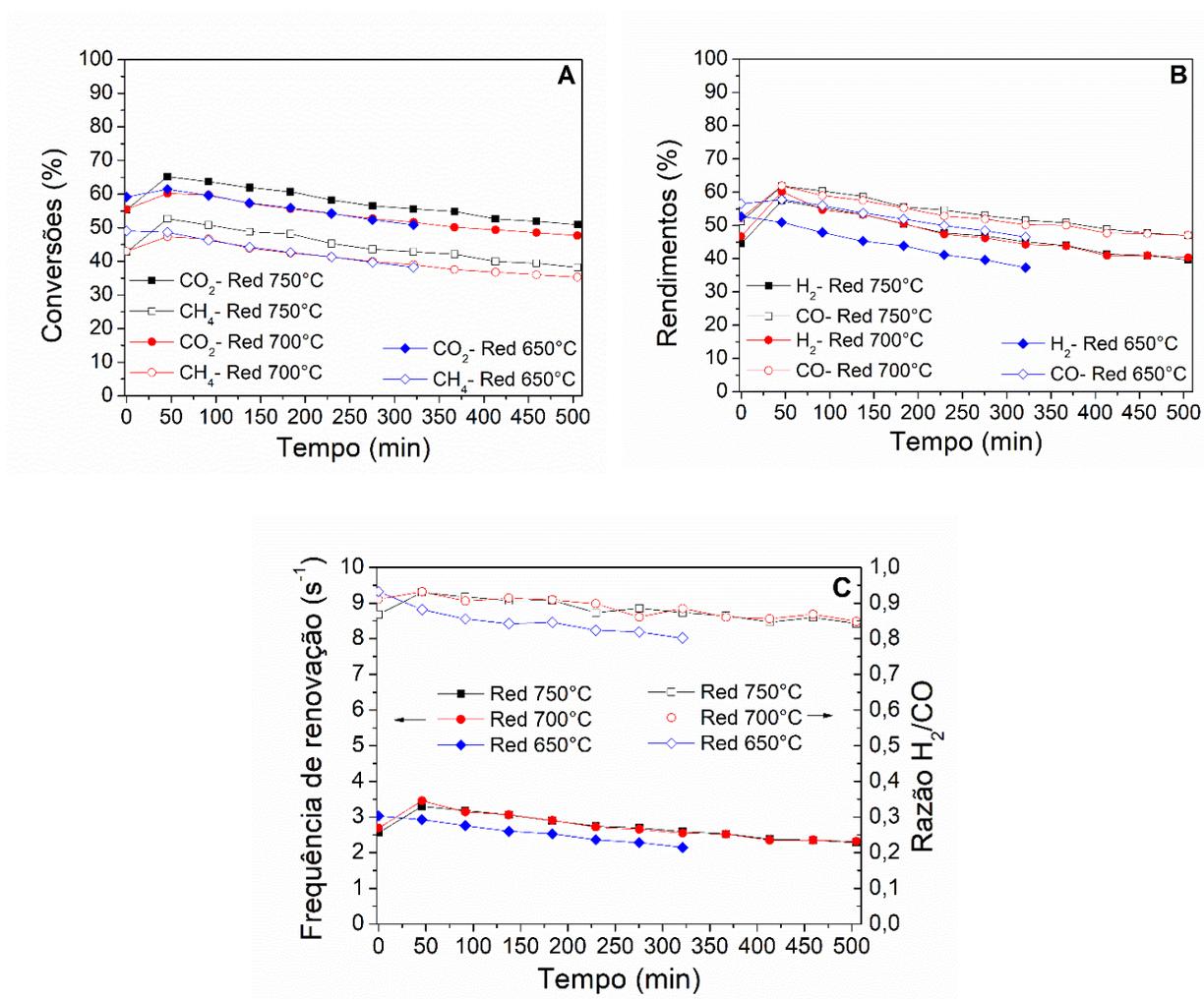
Fonte: O Autor (2023).

Foi possível notar que os catalisadores submetidos à redução a 650 e 700°C apresentaram tamanho de cristal metálico bastante similares, ao passo que o catalisador reduzido à temperatura de 750°C apresentou diâmetro de cristal de Ni maior. Isto acarretou na diminuição da dispersão do catalisador reduzido a 750°C. Segundo alguns autores (XU *et al.*, 2022b; CHOI *et al.*, 2023), o aumento da temperatura de redução pode provocar a sinterização da fase ativa, diminuindo a dispersão metálica. Por outro lado, a aglomeração das partículas de Ni leva a uma diminuição da interação metal-suporte, favorecendo a redução das espécies reduzíveis presentes no catalisador. Logo, a Tabela 16 mostra que o aumento da temperatura de redução incrementou a fração reduzida do catalisador. Entretanto, a diferença da fração reduzida dos catalisadores submetidos à temperatura de redução de 700 e 750°C não foi significativa, enquanto o catalisador reduzido a

650°C apresentou uma diminuição de aproximadamente 10 % na fração reduzida em relação ao catalisador reduzido à temperatura intermediária.

Portanto, a influência da temperatura de redução (650, 700 e 750°C) do catalisador Ni_{TU}-550Al_{NC} aplicado na reação de RSM pode ser observada na Figura 27, que apresenta as conversões de CH₄ e CO₂, os rendimentos de H₂ e CO, a relação H₂/CO e a frequência de renovação do catalisador ao longo do tempo. As reações foram realizadas à pressão atmosférica, na temperatura de reação de 650°C e velocidade espacial de 4.000 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹. A granulometria do catalisador foi na faixa de 100 a 200 µm.

Figura 27 - Desempenho catalítico do catalisador Ni_{TU}-550Al_{NC} na RSM reduzido a 650, 700 e 750°C. (a) Conversões de CH₄ e CO₂, (b) rendimentos de H₂ e (c) frequência de renovação e CO e relação H₂/CO



Fonte: O Autor (2023).

Foi observado na Figura 27A que o catalisador reduzido a 750°C apresentou conversões de metano e monóxido de carbono ligeiramente superiores aos catalisadores reduzidos a 650 e 700°C , que apresentaram conversões praticamente idênticas. Isto pode estar relacionado com a maior quantidade de espécies reduzidas proporcionadas pela redução à temperatura mais elevada. Também foram notadas taxas de desativação para o metano bem similares, apresentando os valores de $1,8\%/h$, $1,4\%/h$ e $1,7\%/h$ para os catalisadores reduzidos a 650 , 700 e 750°C , respectivamente.

Por outro lado, os catalisadores reduzidos à temperatura intermediária e mais elevada apresentaram rendimentos de H_2 e CO , bem como razão H_2/CO praticamente idênticos, ao passo que o catalisador reduzido à temperatura mais baixa apresentou valores inferiores para estes três parâmetros. Isto sugere que a dispersão mais elevada do catalisador reduzido a 700°C pode compensar a atividade ligeiramente superior do catalisador reduzido a 750°C . Além disso, os valores da relação H_2/CO inferiores à unidade sugere a ocorrência da reação RWGS, indicando que as temperaturas de redução de 700 e 750°C proporcionaram seletividade similar para esta reação ao catalisador, enquanto a redução a 650°C aumentou a seletividade do catalisador para a reação RWGS.

Os rendimentos de H_2 bastante similares dos catalisadores reduzidos a 700 e 750°C é corroborado pela frequência de renovação do sítio metálico bastante semelhante para estas condições operacionais. Contudo, o catalisador reduzido a 650°C apresentou menor produção de moléculas de hidrogênio por sítio metálico por segundo do que os catalisadores reduzidos a temperaturas mais elevadas, podendo ser justificado pela menor quantidade de espécies de NiO reduzidas, conforme observado na quimissorção de CO dos catalisadores.

Finalmente, observou-se que a redução a 750°C pode ter provocado a sinterização da fase ativa, conforme verificado pela quimissorção de CO . Já o catalisador reduzido a 650°C , apresentou melhor dispersão, porém, menor fração reduzida, prejudicando o desempenho catalítico na reação de RSM. Portanto, devido ao fato da redução a 700°C ter proporcionado maior dispersão e fração reduzida, além de proporcionar bom desempenho catalítico na reação de reforma seca do metano, esta temperatura foi escolhida para a realização de todos os testes catalíticos do presente trabalho.

4.1.2 Estudo da formulação dos catalisadores

De acordo com a literatura (ARAMOUNI *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2023; RANJEKAR; YADAV, 2021; SACH; REINA, 2022; YADAV *et al.*, 2022), os catalisadores utilizados na

reforma seca do metano devem apresentar boa atividade e estabilidade, já que devido a algumas reações paralelas, como a decomposição do metano e a reação de Boudouard, principais responsáveis pela deposição de carbono, pode ocorrer a desativação do catalisador. Além da formação de coque, os catalisadores podem desativar devido à sinterização da fase ativa. Desta forma, a busca de catalisadores que apresentem algumas propriedades, como forte interação metal-suporte e elevada dispersão, que minimizem estes fatores consiste na grande lacuna desta reação. Já foi visto neste trabalho que estas propriedades podem ser modificadas através de tratamentos térmicos ou até mesmo pela preparação do catalisador.

A modificação da formulação dos catalisadores também pode influenciar nas suas propriedades físico-químicas de maneira de garantir o aprimoramento do desempenho do catalisador na reação de reforma seca do metano. Estas modificações podem ser realizadas por meio da adição de algum óxido ao suporte, como a céria (CeO_2), ou pela utilização de metais nobres como fase ativa, bem como a aplicação de catalisadores bimetálicos (ARAMOUNI *et al.*, 2018; RANJEKAR; YADAV, 2021).

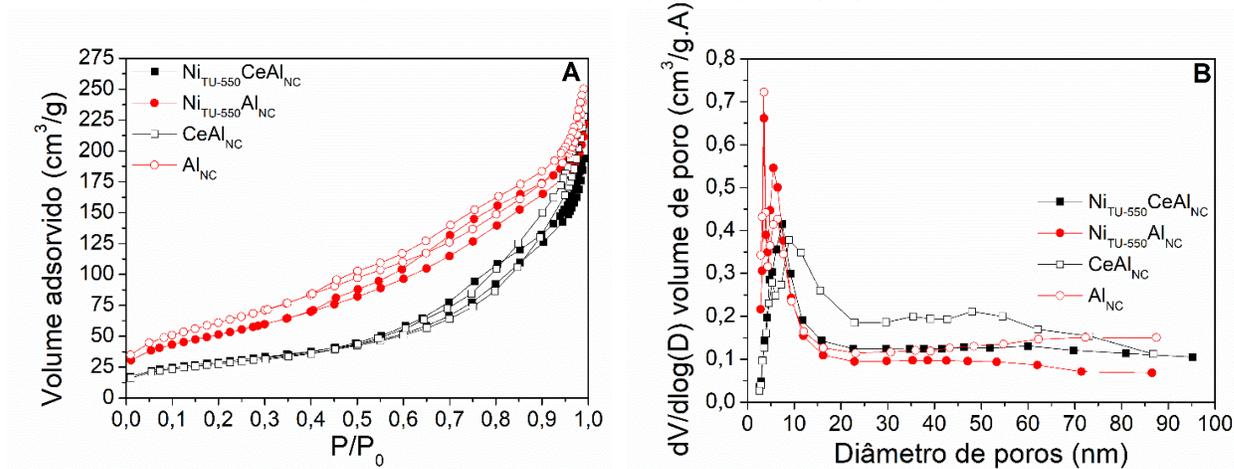
Portanto, esta seção vai apresentar o estudo feito sobre a formulação do catalisador aplicado na RSM. Inicialmente, o efeito da adição de céria ao suporte alumina do catalisador à base de níquel nas propriedades e desempenho catalíticos foi investigado. Em seguida, a utilização de metal nobre, ródio (Rh), como fase ativa do catalisador, assim como a aplicação de um catalisador bimetálico (níquel e ródio), foi comparada com o catalisador à base de Ni, bastante empregado nas indústrias.

4.1.2.1 Efeito do suporte catalítico

A modificação do suporte catalítico pode afetar a interação que este vai apresentar com a fase ativa do catalisador, bem como a dispersão metálica (ABDULLAH; ABD GHANI; VO, 2017; PATEL *et al.*, 2021). Entretanto, a basicidade do suporte consiste em uma característica interessante quando se trata da deposição de carbono. Esta propriedade pode ser alterada pela adição de um óxido ao suporte, como os óxidos de terras-raras (DAMASKINOS *et al.*, 2021; MO *et al.*, 2019; SUN; MAO; YU, 2015). Logo, a adição de óxido de cério ao catalisador à base de Ni suportado em alumina foi investigada. Os suportes foram denominados de Al_{NC} e CeAl_{NC} , enquanto os catalisadores foram chamados de $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$.

As propriedades texturais dos suportes e dos catalisadores foram estudadas pela fisissorção de N_2 , cujas isotermas e distribuição de poros estão dispostos na Figura 28.

Figura 28 – (a) Isotermas de fisissorção de N₂ e (b) distribuição do tamanho de poros dos suportes Al_{NC} e CeAl_{NC} e dos catalisadores Ni_{TU-550}Al_{NC} e Ni_{TU-550}CeAl_{NC}



Fonte: O Autor (2023).

Conforme observado na Figura 28A, os suportes e seus respectivos catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV, referentes a materiais mesoporosos. Além disso, todas as amostras possuem histerese do tipo H4, características de materiais complexos com micro e mesoporos (ERTL *et al.*, 2008). A existência de micro e mesoporos nas amostras foi comprovada pela distribuição de poros apresentada na Figura 28B, sendo observados os poros entre 2 e 15 nm, aproximadamente. As propriedades texturais dos suportes e seus respectivos catalisadores estão dispostas na Tabela 17. Verificou-se que a adição de céria ao suporte alumina reduziu consideravelmente a área superficial, entretanto, o volume de poros do suporte modificado praticamente foi o mesmo que o suporte não modificado. Esta redução significativa da área superficial do suporte modificado com céria pode ser justificada pelo elevado raio atômico do cério, que foi disperso sobre a superfície da alumina não modificada. Por outro lado, o diâmetro de poros do suporte modificado aumentou após a adição de céria ao suporte. Isto pode estar relacionado com a diminuição da profundidade dos poros, devido ao incremento da céria ao suporte alumina. Adicionalmente, a redução da área superficial dos catalisadores ocorreu devido à adição do óxido de Ni aos suportes Al_{NC} e CeAl_{NC}. Também foi possível observar uma redução do volume e do diâmetro de poros, que pode ser justificado do bloqueio parcial dos poros pela adição do precursor da fase ativa.

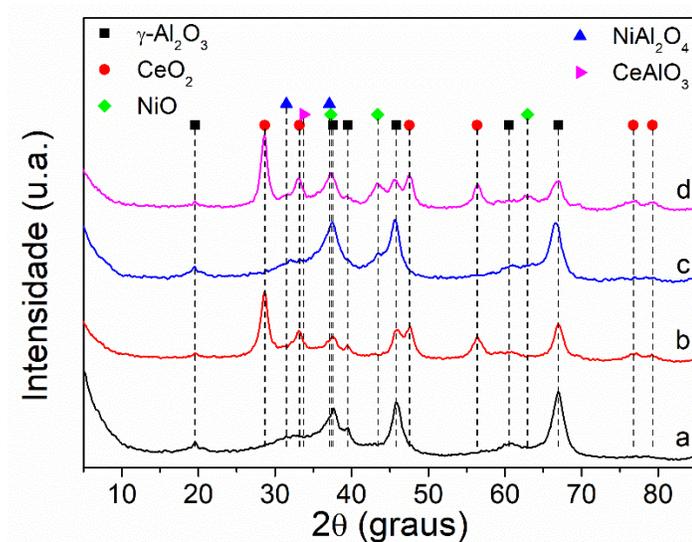
Tabela 17 – Propriedades texturais dos suportes Al_{NC} e CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro médio de poros (nm)
Al_{NC}	223	0,36	6,6
CeAl_{NC}	114	0,33	9,0
$\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$	187	0,34	6,3
$\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$	101	0,29	8,6

Fonte: O Autor (2023).

A cristalinidade dos suportes e seus respectivos catalisadores, assim como o cálculo do tamanho do cristal de Ni, foi estudada pela técnica de difração de raios-X. Os espectros de DRX para os suportes Al_{NC} , CeAl_{NC} e seus respectivos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Espectros de DRX dos suportes (a) Al_{NC} e (b) CeAl_{NC} e dos catalisadores (c) $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e (d) $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$



Fonte: O Autor (2023).

A identificação das espécies de γ - Al_2O_3 foi realizada pela carta cristalográfica ICSD 241495. Verificou-se a presença destas espécies em todas as amostras, que apresentaram picos de reflexão, com seus respectivos planos cristalinos, em $2\theta = 19,6^\circ$ (1 1 1), $37,4^\circ$ (1 1 3), $39,4^\circ$ (2 2 2), $45,7^\circ$ (4 0 0), $60,6^\circ$ (2 4 2) e $66,6^\circ$ (4 0 4). O incremento do óxido de cério ao suporte provocou a diminuição da intensidade dos picos de gama-alumina do suporte modificado e seu respectivo catalisador, sugerindo uma modificação da cristalinidade destas amostras (DAMYANOVA *et al.*, 2017). Os picos de difração das espécies de CeO_2 com estrutura do tipo fluoreto foram identificados pela carta cristalográfica ICSD 155604 e estão representados em $2\theta = 28,7^\circ$, $33,2^\circ$, $47,5^\circ$, $56,4^\circ$, $76,7^\circ$ e $79,3^\circ$, que se referem aos planos cristalinos (1 1 1), (0 2 0), (2 2 0), (1 3 1), (1 3 3) e (4 2 0), respectivamente. A presença de aluminato de céria (CeAlO_3) não pôde ser confirmada por esta técnica, já que esta espécie possui ângulo de reflexão de Bragg em $2\theta = 33,7^\circ$, referente ao plano cristalino (1 1 2), o qual é sobreposto pelo pico de CeO_2 em $2\theta = 33,2^\circ$. A carta cristalográfica utilizada para a identificação de aluminato de céria foi a ICSD 236141.

Por outro lado, ambos os catalisadores apresentaram picos referentes às espécies de NiO, identificados pela carta cristalográfica ICSD 92127, encontrados nos ângulos de reflexão de Bragg $2\theta = 37,2^\circ$, $43,4^\circ$, $62,9^\circ$, que representam os planos cristalinos (1 0 1), (1 -1 2) e (2 1 0), respectivamente. Foi observado que a adição da céria ao suporte acarretou no aumento da intensidade do pico de NiO e, conseqüentemente, o estreitamento do mesmo, indicando o aumento do tamanho de cristal do óxido metálico no catalisador suportado em CeAl_{NC} (KAMONSUANGKASEM *et al.*, 2017). Isto é corroborado pelos valores do diâmetro de cristal de Ni obtidos através da aplicação da equação de Scherrer, conforme mostrado na Tabela 18. A presença das espécies de aluminato de níquel (NiAl_2O_4), de acordo com a carta cristalográfica ICSD 8415, não foi confirmada com exatidão devido ao fato destas espécies apresentarem ângulos de reflexão de Bragg em $2\theta = 37,1^\circ$ e $45,1^\circ$, referentes aos planos cristalinos (1 1 3) e (0 4 0), respectivamente. Estes picos foram sobrepostos pelos ângulos de reflexão de Bragg $2\theta = 37,2^\circ$ e $45,7^\circ$, que são atrelados às espécies de NiO e a gama-alumina, respectivamente.

A dispersão da fase ativa do catalisador, bem como a área metálica e o diâmetro de cristal de Ni também podem ser determinados por quimissorção de CO. Adicionalmente, a reoxidação dos catalisadores realizada após a análise de quimissorção de CO é capaz de fornecer a fração reduzida do catalisador. As propriedades metálicas dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 – Propriedades metálicas dos catalisadores Ni_{TU-550}Al_{NC} e Ni_{TU-550}CeAl_{NC}

Catalisador	Área metálica (m ² /g de catalisador)	Dispersão (%)	Diâmetro de cristal corrigido (nm)	Fração reduzida (%)	Diâmetro de cristal obtido por DRX (nm)
Ni _{TU-550} Al _{NC}	18,8	18,8	4,1	76,8	4,0
Ni _{TU-550} CeAl _{NC}	12,6	12,6	7,9	98,5	4,9

Fonte: O Autor (2023).

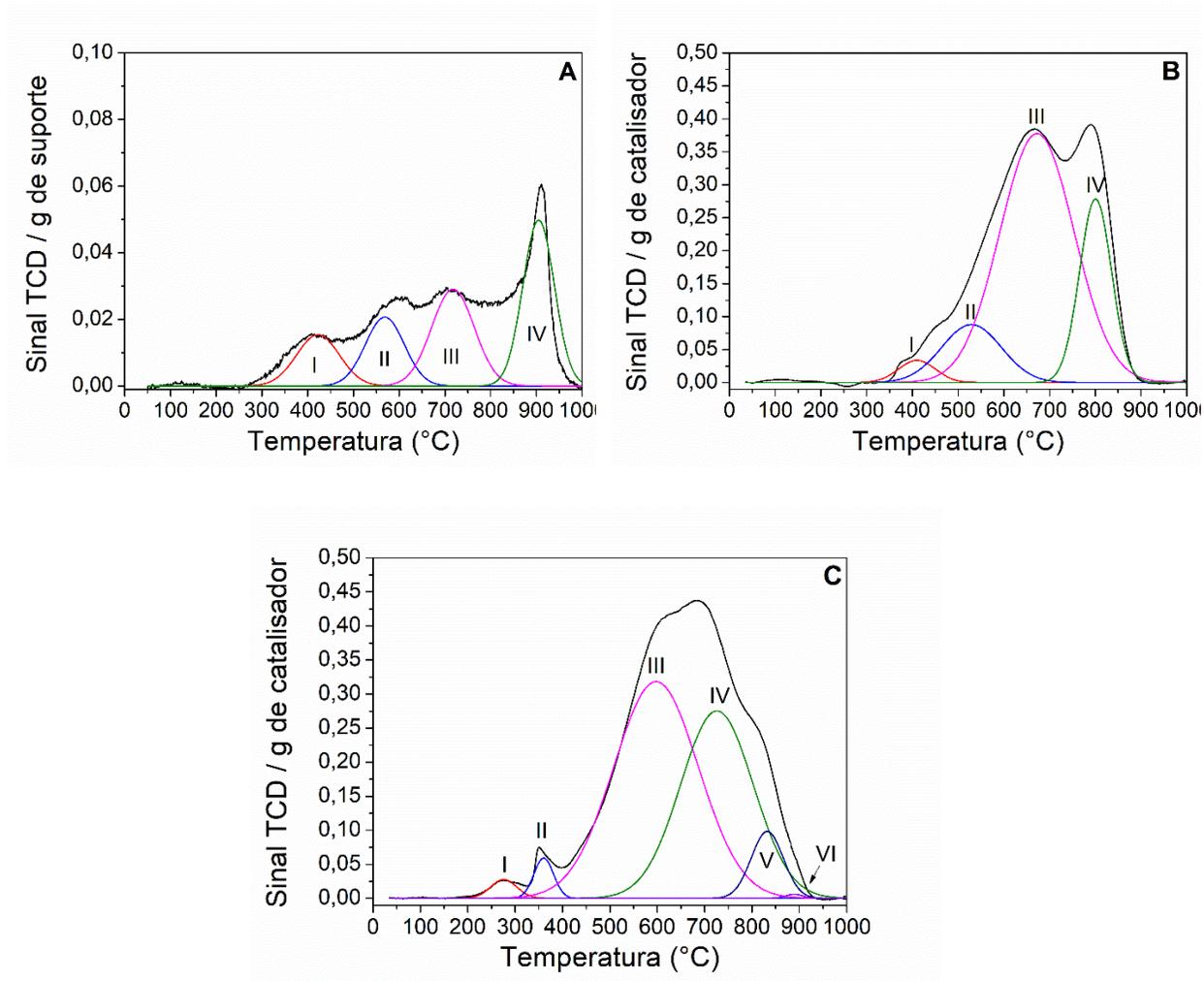
Foi observado que a adição de céria ao suporte catalítico proporcionou o aumento do tamanho dos cristais de níquel, diminuindo a dispersão da fase ativa. Isto pode estar relacionado com a menor área superficial do suporte CeAl_{NC}, conforme observado nos resultados de fisissorção de N₂, levando a uma menor disponibilidade de superfície para a dispersão das partículas de Ni, proporcionando a aglomeração das mesmas. Entretanto, ainda assim, a dispersão apresentada pelo catalisador Ni_{TU-550}CeAl_{NC} é considerada alta, conforme reportado na literatura (XU *et al.*, 2022a; MA *et al.*, 2019). Em contrapartida, este catalisador apresentou fração reduzida mais elevada do que o catalisador Ni_{TU-550}Al_{NC}. Isto poderia ser justificado pela menor interação metal-suporte do catalisador suportado em CeAl_{NC}, favorecendo a redução das espécies de NiO presentes no catalisador. Entretanto, a céria presente no suporte catalítico também sofre redução, conforme observado na Figura 30, contribuindo com o consumo de hidrogênio na redução do catalisador.

Apesar deste consumo ser baixo, como pode ser notado na Figura 30, isto pode contribuir no cálculo da fração reduzida do catalisador Ni_{TU-550}CeAl_{NC}. Além disso, notou-se a mesma tendência dos diâmetros de cristal metálico obtidos pelas técnicas de quimissorção de CO e DRX. Contudo, a quimissorção de CO forneceu um valor de diâmetro de cristal superior ao obtido por DRX. Conforme discutido anteriormente, a quimissorção fornece um valor médio do tamanho de cristal das espécies presentes no catalisador, enquanto a difração de raios-X considera um tipo de espécie, referente ao pico de maior intensidade.

A interação metal-suporte apresentada pelo catalisador está relacionada com as espécies reduzíveis presentes neste material, que pode ser investigada pela redução à temperatura programada de H₂. Logo, a partir desta técnica, as espécies reduzíveis, bem como as interações

metal-suporte e redutibilidade do suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}}_{\text{NC}}$ foram investigadas.

Figura 30 – Perfis de RTP do suporte (a) CeAl_{NC} e dos catalisadores (b) $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}}_{\text{NC}}$ e (c) $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}}_{\text{NC}}$



Fonte: O Autor (2023).

Verificou-se a presença de quatro espécies redutíveis no suporte CeAl_{NC} na Figura 30A. Resultados similares foram reportados na literatura (BOZDAĞ; SEZGI; DOĞU, 2022; STROUD *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2021). As espécies do tipo I, compreendidas na faixa de temperatura entre 300 e 450°C pode ser atribuída à redução de oxigênio adsorvido na superfície da CeO_2 . O segundo pico de redução, compreendido entre 500 e 630°C, pode estar relacionado a espécies de céria com interação moderada com o suporte. Com relação às espécies do tipo III, observadas na

faixa de temperatura de 650 a 800°C, estas podem ser associadas a espécies de CeO₂ que apresentam forte interação com a alumina. Por último, as espécies do tipo IV, presentes na faixa de temperatura entre 850 e 950°C, podem estar atreladas a espécies de aluminato de céria (CeAlO₃), que são mais difíceis de serem reduzidas. A Tabela 19 mostra a deconvolução dos picos das espécies reduzíveis do suporte CeAl_{NC}. Foi observado o aumento da quantidade de espécies com interação mais forte com o suporte, favorecido por tratamentos térmicos a elevada temperatura. Isto pode ser explicado pela calcinação à temperatura elevada (750°C) a que este suporte foi submetido. Além disso, foi observada uma baixa redutibilidade do suporte CeAl_{NC}, indicando a manutenção do cério na forma de óxido após a redução do catalisador, favorecendo a remoção de carbono depositado na superfície do catalisador durante a RSM.

Conforme observado na Figura 30B e já discutido na seção 4.1.1.3 (Efeito da preparação do catalisador), foi observado a presença 4 espécies de NiO. As espécies do tipo I, II e III podem ser atribuídas a espécies de NiO com interações fraca, moderada e forte com o suporte catalítico, respectivamente, enquanto as espécies do tipo IV podem estar relacionadas com aluminato de níquel (BIAN *et al.*, 2021; MO *et al.*, 2019; SHIN *et al.*, 2018).

Com relação ao catalisador Ni_{TU-550}CeAl_{NC}, foi observada a presença de seis espécies reduzíveis (BIAN *et al.*, 2021; MO *et al.*, 2019; SHIN *et al.*, 2018; ŚWIRK *et al.*, 2021a). A espécie do tipo I pode ser atribuída a espécies de NiO fracamente adsorvidas no suporte. As espécies dos tipos II e III podem estar relacionadas a espécies de NiO com interações moderadas com o suporte catalítico. Com relação à espécie do tipo IV, esta pode ser atribuída a cristais de NiO fortemente adsorvidos na céria-alumina. Já a espécie do tipo V pode ser atrelada à formação de aluminato de Ni. Finalmente, a espécie do tipo VI pode ser atribuída à presença de aluminato de cério (CeAlO₃) no catalisador.

O teor percentual das espécies reduzíveis presentes em ambos os catalisadores está apresentado na Tabela 19. Verificou-se que a adição da céria proporcionou a diminuição da temperatura de redução das espécies reduzíveis do catalisador Ni_{TU-550}CeAl_{NC}, constatado pelas temperaturas máximas de redução. Isto pode ser explicado pela menor interação metal-suporte proporcionada pela adição de céria ao suporte, favorecendo a redução das espécies a temperaturas mais baixas.

Tabela 19 - Temperatura máxima de redução, fração das espécies reduzíveis e redutibilidade do suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$

	Amostra			
	Espécie	CeAl_{NC}	$\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$	$\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$
Temperatura máxima (°C)	I	422	410	275
	II	568	529	360
	III	718	673	597
	IV	905	800	726
	V	-	-	832
	VI	-	-	890
Fração da área total (%)	I	15,4	2,9	1,4
	II	18,8	12,1	2,2
	III	29,1	64,5	51,8
	IV	36,7	20,5	38,4
	V	-	-	6,0
	VI	-	-	0,2
Redutibilidade (%)		11,9	92,1	108,9

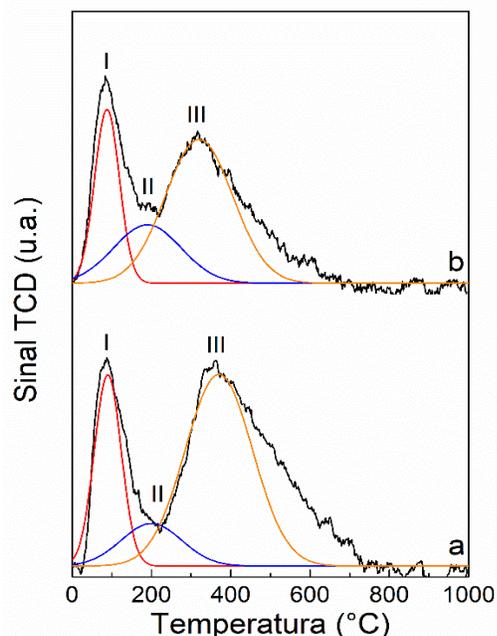
Fonte: O Autor (2023).

Também foi observado na Tabela 3.13 que a diminuição da interação metal-suporte leva ao aumento do tamanho de cristal metálico e, conseqüentemente, redução da dispersão da fase ativa, corroborando os resultados obtidos por DRX e quimissorção de CO. Por outro lado, a dispersão do catalisador suportado em céria-alumina ainda é considerada elevada e compatível com a reação de reforma seca do metano. Ademais, o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ apresentou maior formação de espécies de NiO com interação metal-suporte moderada e forte e menor presença de aluminato de

níquel, enquanto o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ apresentou maior formação de espécies de NiO com forte interação com a alumina e de aluminato de Ni, indicando maior interação entre as espécies redutíveis deste catalisador em detrimento ao catalisador suportado em CeAl_{NC} . Finalmente, a redutibilidade apresentada pelo catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ foi superior ao valor disposto pelo catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$, que está coerente com os resultados supracitados.

Segundo a literatura (ARAMOUNI *et al.*, 2018; LE *et al.*, 2020; PATEL *et al.*, 2021; ŚWIRK *et al.*, 2021a, 2021b; YADAV *et al.*, 2022), a basicidade dos catalisadores pode diminuir a formação de carbono sobre a superfície do catalisador durante a reforma seca do metano, que consiste em uma das principais causas da desativação do catalisador. A basicidade pode ser modificada através de modificações no suporte catalítico, como a adição de céria ao suporte alumina. Portanto, a basicidade dos suportes Al_{NC} e CeAl_{NC} foi investigada pela dessorção à temperatura programada de CO_2 (DTP- CO_2), cujos resultados estão apresentados na Figura 31.

Figura 31 – Perfis de DTP de CO_2 dos suportes (a) Al_{NC} e (b) CeAl_{NC}



Fonte: O Autor (2023).

Notou-se que a presença de três picos que estão relacionados com a força dos sítios básicos presentes nos suportes catalíticos, conforme reportado na literatura (LE *et al.*, 2020; PATEL *et al.*, 2021; ŚWIRK *et al.*, 2021b, 2021a; YADAV *et al.*, 2022). O pico apresentado entre 20 e 150°C pode ser atribuído à presença de grupos hidroxila, que são sítios básicos de Bronsted, constituindo

sítios fracos. O segundo pico, compreendido entre 150 e 250°C, pode estar relacionado a sítios básicos com força moderada, referentes aos sítios básicos de Lewis. Já o terceiro pico, apresentado entre 250 e 500°C, pode ser associado a sítios básicos fortes devido à presença de íons oxigênio na superfície do suporte. A distribuição percentual dos sítios básicos, bem como o consumo de CO₂ por grama de amostra estão apresentados na Tabela 20. Foi possível observar que a adição de céria ao suporte aumentou a basicidade do suporte, corroborado pelo maior consumo de CO₂ da amostra CeAl_{NC}. Também foi possível notar que ambos os suportes apresentaram teor de sítios básicos fracos equivalentes. Já o suporte CeAl_{NC} apresentou maior presença de sítios básicos de força moderada, enquanto a alumina apresentou teor de sítios básicos fortes mais elevado. De acordo com Świrk *et al.*, (2021a), os sítios básicos fortes levam à forte adsorção de moléculas de CO₂, incrementando a deposição de carbono. Em contrapartida, a presença de sítios básicos fracos e com força moderada favorecem à eliminação de coque, resultando na maior atividade e estabilidade do catalisador utilizado na reforma seca do metano (RANJEKAR; YADAV, 2021).

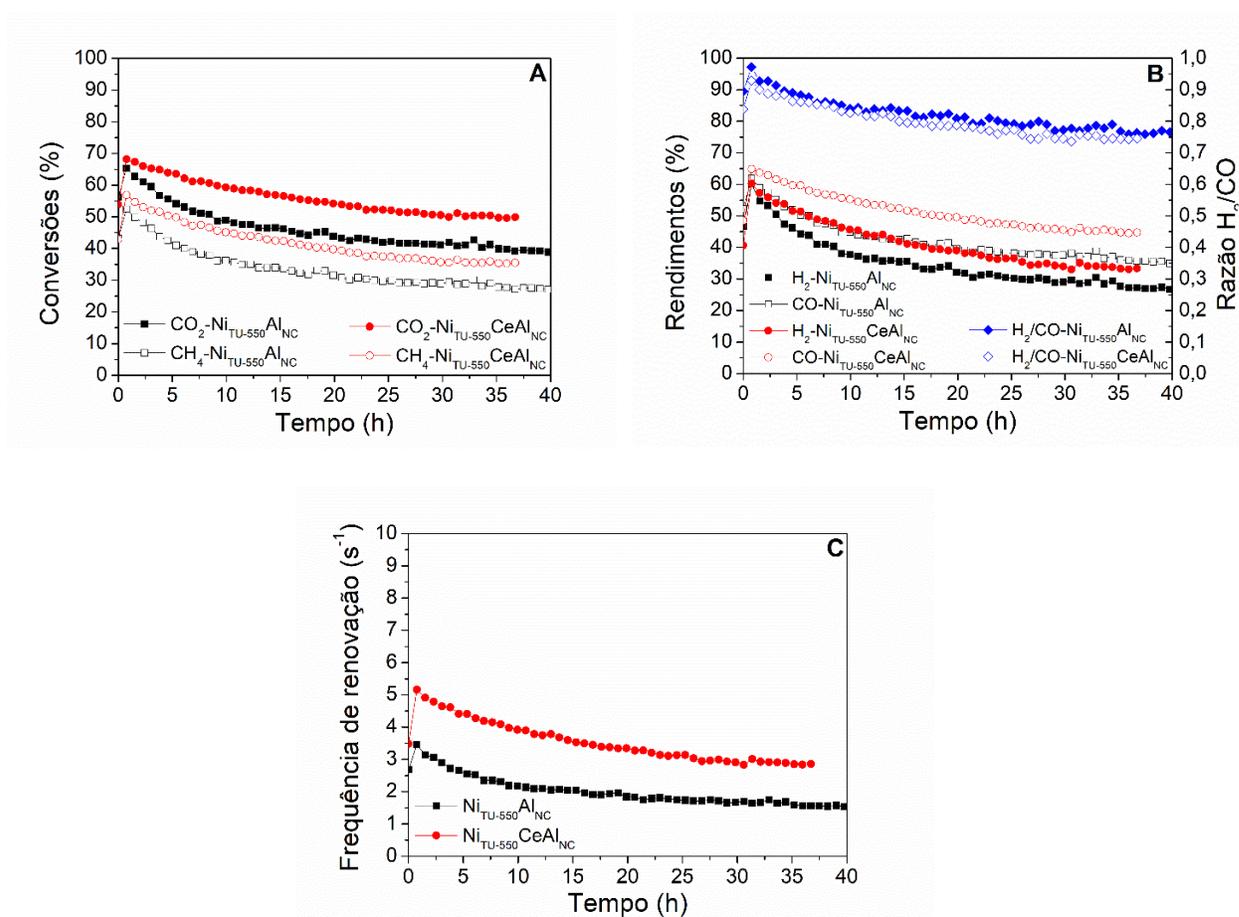
Tabela 20 – Basicidade dos suportes Al_{NC} e CeAl_{NC}

Suporte	Consumo de CO ₂	Distribuição dos sítios básicos (%)		
		I	II	III
Al _{NC}		24,9	12,5	62,6
CeAl _{NC}		24,1	21,8	54,1

Fonte: O Autor (2023).

Com o intuito de investigar a atividade e a estabilidade dos catalisadores Ni_{TU-550}Al_{NC} e Ni_{TU-550}CeAl_{NC}, estes foram submetidos a reação de reforma seca do metano por longos períodos. As reações foram realizadas à pressão atmosférica, nas temperaturas de redução e reação de 700°C e 650°C, respectivamente, e velocidade espacial de 4.000 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹. A granulometria do catalisador foi na faixa de 100 a 200 µm. As conversões de metano e dióxido de carbono e os rendimentos de H₂ e CO, bem como a razão molar H₂/CO e a frequência de renovação dos catalisadores estão apresentados na Figura 32.

Figura 32 - Desempenho catalítico dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ na RSM. (a) Conversões de CH_4 e CO_2 , (b) rendimentos de H_2 e CO e relação H_2/CO e (c) frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

Foi verificado que o catalisador modificado com a céria apresentou conversões de CH_2 e CO_2 10%, superiores às conversões apresentadas pelo catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$. Conforme foi discutido nos resultados de quimissorção de CO , ambos os catalisadores apresentaram dispersão elevada. Contudo, os cristais de Ni do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{Al}_{\text{NC}}$ se mostraram mais dispersos, provavelmente devido a maior área superficial específica do suporte, que por sua vez, contrasta com a atividade mais baixa disposta por este catalisador. Isto pode ser justificado pela maior basicidade do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ proporcionada pela adição de CeO_2 ao suporte alumina, além de apresentar maior quantidade de sítios básicos fracos e moderados. De acordo com alguns autores (PATEL *et al.*, 2021; YADAV *et al.*, 2022), o aumento da basicidade do catalisador proporciona uma maior disponibilidade de vacâncias de oxigênio que facilitam a remoção do carbono

depositado pelas reações paralelas de decomposição do metano e de Boudouard. Isto acarreta no aumento da disponibilidade dos sítios ativos, incrementando a atividade e estabilidade dos catalisadores. Além disso, os catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ e $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ apresentaram taxas de desativação para o metano nos valores de 0,7%/h e 0,6%/h, respectivamente, após mais de 30 h de reação. Segundo Aramouni *et al.*, (2018), conversões mais elevadas de CH_4 tendem a provocar desativação mais acelerada, no entanto, taxas de desativação bem parecidas para os catalisadores foram obtidas, sugerindo melhor estabilidade do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$.

Também foi observado que o catalisador com a presença de céria, apresentou maiores rendimentos de H_2 e CO, que está em concordância com a atividade superior disposta pelo catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$. Adicionalmente, notou-se que a relação molar H_2/CO apresentada para ambos os catalisadores foi inferior à unidade, indicando a ocorrência da reação reversa de *Water-Gas-Shift*, que produz CO e consome H_2 . Também foi notado que ambos os catalisadores apresentaram valores da razão H_2/CO bastante similares, sugerindo seletividades parecidas destes catalisadores para a reação RWGS.

Na Figura 32C, observou-se que o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ apresentou frequência de renovação superior ao catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$, sugerindo maior produção de moléculas de hidrogênio por sítio metálico por segundo, concordando com o rendimento de H_2 mais elevado do catalisador modificado pela céria. Isto também está coerente com a interação metal-suporte mais fraca apresentada pelo catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$, favorecendo a adsorção do metano e posterior liberação das moléculas de hidrogênio.

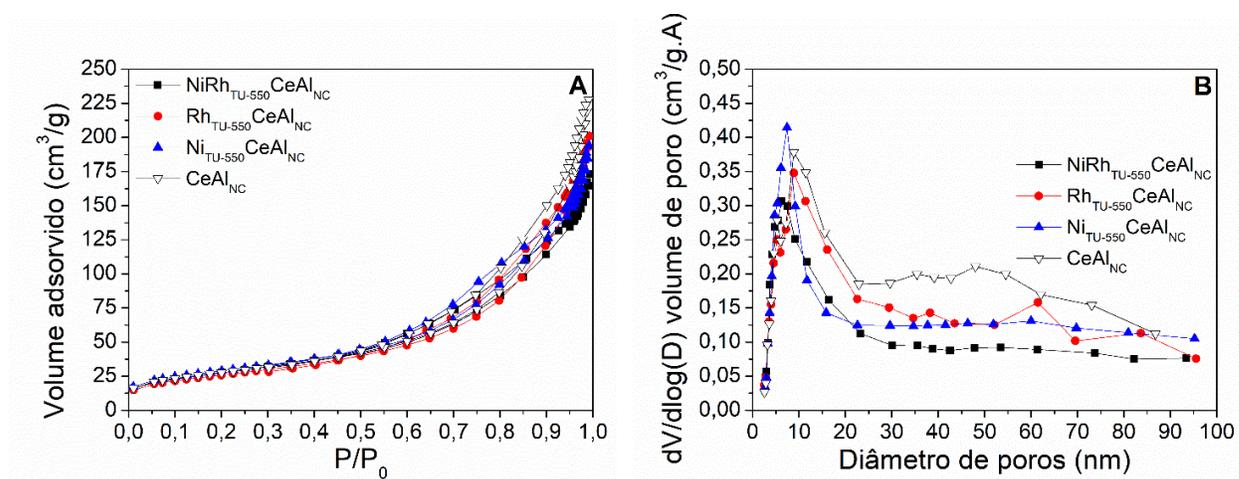
Portanto, foi possível notar que o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ apresentou interação metal-suporte mais fraca do que catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$, indicando menor dispersão da fase metálica. Entretanto, a dispersão apresentada pelo catalisador modificado com céria foi considerada elevada e adequada para a aplicação na RSM. Além disso, foi visto que este catalisador apresentou atividade e estabilidade superiores ao catalisador suportado em alumina. Logo, o suporte catalítico modificado com óxido de cério apresentou propriedades relevantes na aplicação de catalisadores de RSM, como o aumento da basicidade. Desta forma, o suporte CeAl_{NC} foi escolhido para preparar os demais catalisadores estudados neste trabalho.

4.1.2.2 Efeito da fase ativa

Os catalisadores à base de níquel são os mais utilizados na reação da reforma seca do metano, pois apresentam boa atividade para esta reação. Contudo, estes catalisadores apresentam baixa resistência à desativação, que ocorre devido à formação de carbono e sinterização da fase ativa, principalmente. Isto pode ser aprimorado através da modificação de interação metal-suporte, como por meio de tratamentos térmicos, preparação do catalisador e modificações do suporte catalítico, conforme já foi abordado neste trabalho. Porém, estas alterações das propriedades físico-químicas também podem ser realizadas através da variação da fase ativa do catalisador, como a utilização de metais nobres ou a aplicação de catalisadores bimetálicos. Logo, as propriedades físico-químicas e o desempenho dos catalisadores à base de Ni, Rh e bimetálicos (combinação do níquel com o ródio) na RSM foram investigados. Os catalisadores foram denominados de $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$.

Primeiramente, as propriedades texturais do suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ foram investigadas pela fisissorção de N_2 . As isotermas e a distribuição de poros das amostras estão exibidas na Figura 33.

Figura 33 – (a) Isotermas de fisissorção de N_2 e (b) distribuição do tamanho de poros do suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$



Fonte: O Autor (2023).

Foi possível verificar que todos os materiais apresentaram isotermas do tipo IV, que se referem a materiais mesoporos, com histerese do tipo H1, indicando faixa estreita de mesoporos e a presença de microporos (ERTL *et al.*, 2008). Isto é corroborado pela distribuição de poros

observada na Figura 33B, que mostra poros compreendidos na faixa de 2 a 20 nm. A área superficial específica, determinada pelo método BET, e o volume e diâmetro de poros, estimados pelo método BJH, do suporte e dos catalisadores estão representados na Tabela 21. A diminuição da área superficial dos catalisadores pode ser atribuída à adição dos metais precursores das fases ativas. Também foi observado que a adição da fase ativa não proporcionou o bloqueio parcial dos poros dos catalisadores à base de Ni e Rh, já que apresentaram volume de poros bastante similares ao valor disposto pelo suporte. Por outro lado, o catalisador bimetálico mostrou uma redução suave no volume de poros, que pode ter ocorrido pelo bloqueio parcial dos poros. Em contrapartida, o diâmetro de poros dos catalisadores contendo Ni praticamente permaneceu inalterado, ao passo que o catalisador à base de ródio apresentou um leve aumento no tamanho dos poros. A abertura dos poros do catalisador $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ pode ter ocorrido devido à elevada energia livre do metal nobre.

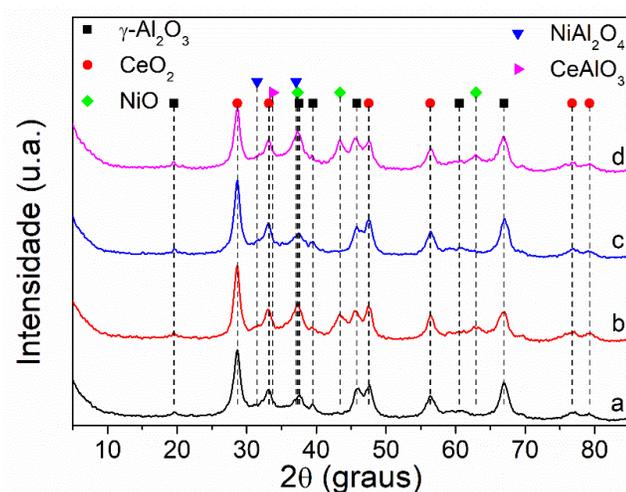
Tabela 21 – Propriedades texturais do suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	Volume de poros (cm^3/g)	Diâmetro médio de poros (nm)
CeAl_{NC}	114	0,33	9,0
$\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$	101	0,29	8,6
$\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$	94	0,30	9,7
$\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$	100	0,25	8,5

Fonte: O Autor (2023).

A cristalinidade do suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ foi avaliada pela difração de raios-X, cujos espectros estão apresentados na Figura 34.

Figura 34 – Espectros de DRX dos suportes (a) CeAl_{NC} e dos catalisadores (b) $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, (c) $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e (d) $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$



Fonte: O Autor (2023).

Foi possível confirmar a existência de espécies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em todas as amostras, com o auxílio da carta cristalográfica ICSD 291495. Os picos referentes à gama-alumina e os seus respectivos planos cristalinos foram identificados em $2\theta = 19,6^\circ$ (1 1 1), $37,4^\circ$ (1 1 3), $39,4^\circ$ (2 2 2), $45,7^\circ$ (4 0 0), $60,6^\circ$ (2 4 2) e $66,6^\circ$ (4 0 4). Também foi verificada a presença das espécies de CeO_2 com estrutura do tipo fluoreto em todas as amostras, identificadas pela carta cristalográfica ICSD 155604. Os picos de reflexão referentes a estas espécies estão representados em $2\theta = 28,7^\circ$, $33,2^\circ$, $47,5^\circ$, $56,4^\circ$, $76,7^\circ$ e $79,3^\circ$, que são característicos dos planos cristalinos (1 1 1), (0 2 0), (2 2 0), (1 3 1), (1 3 3) e (4 2 0), respectivamente. O catalisador bimetálico apresentou uma diminuição da intensidade do pico da céria, indicando que a presença de Rh e Ni podem ter provocado a diminuição da cristalinidade do CeO_2 . Em contrapartida, a presença de espécies de aluminato de cério (CeAlO_3) (ICSD 236141) no suporte e nos catalisadores não pôde ser confirmada devido ao fato desta espécie apresentar ângulo de reflexão de Bragg em $2\theta = 33,7^\circ$, característico do plano cristalino (1 1 2), que é sobreposto pela espécie de CeO_2 representada no ângulo de reflexão de Bragg $2\theta = 33,2^\circ$.

As espécies de óxido de ródio (Rh_2O_3) não foram identificadas devido ao baixo teor deste metal presente nos catalisadores $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, 0,5% m/m. Substâncias em pequenas quantidades não podem ser determinadas por difração de raios-X devido à sensibilidade do equipamento. Já as espécies de NiO foram identificadas nos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ pela carta cristalográfica ICSD 92127. Estas espécies estão representadas nos

ângulos de reflexão de Bragg $2\theta = 37,2^\circ$, $43,4^\circ$ e $62,9^\circ$, que são atribuídos aos planos cristalinos (1 0 1), (1 -1 2) e (2 1 0), respectivamente. Verificou-se que o catalisador bimetálico apresentou um estreitamento dos picos referentes ao NiO, sugerindo o aumento do tamanho de cristal de Ni. Isto indica o enfraquecimento da interação metal-suporte, que pode resultar na diminuição da dispersão metálica. O diâmetro dos cristais de Ni calculados pela equação de Scherrer a partir dos espectros de DRX estão apresentados na Tabela 22. Entretanto, os valores obtidos para o tamanho de cristal de níquel foram muito parecidos para ambos os catalisadores Ni_{TU-550}CeAl_{NC} e NiRh_{TU-550}CeAl_{NC}.

Por último, não foi possível confirmar a existência das espécies de NiAl₂O₄ nas amostras com exatidão, pois o aluminato de Ni apresenta ângulos de reflexão de Bragg em $2\theta = 37,1^\circ$ e $45,1^\circ$, referentes aos planos cristalinos (1 1 3) e (0 4 0), respectivamente, enquanto os ângulos de reflexão de Bragg $2\theta = 32,7^\circ$ e $45,1^\circ$ representam espécies de óxido de níquel e gama-alumina, respectivamente.

O diâmetro de cristal metálico, assim como a dispersão e área metálica dos catalisadores Ni_{TU-550}CeAl_{NC}, Rh_{TU-550}CeAl_{NC} e NiRh_{TU-550}CeAl_{NC} foram estudados pela quimissorção de CO. A fração reduzida dos catalisadores após a reoxidação dos mesmos também foi investigada. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 22.

Tabela 22 – Propriedades metálicas dos catalisadores Ni_{TU-550}CeAl_{NC}, Rh_{TU-550}CeAl_{NC} e NiRh_{TU-550}CeAl_{NC}

Catalisador	Área metálica (m ² /g de catalisador)	Dispersão (%)	Diâmetro de cristal corrigido (nm)	Fração reduzida (%)	Diâmetro de cristal obtido por DRX (nm)
Ni _{TU-550} CeAl _{NC}	12,6	12,6	7,9	98,5	4,9
Rh _{TU-550} CeAl _{NC}	1,9	87,3	0,3	32,7	-
NiRh _{TU-550} CeAl _{NC}	17,1	16,8	2,1	97,3	5,1

Fonte: O Autor (2023).

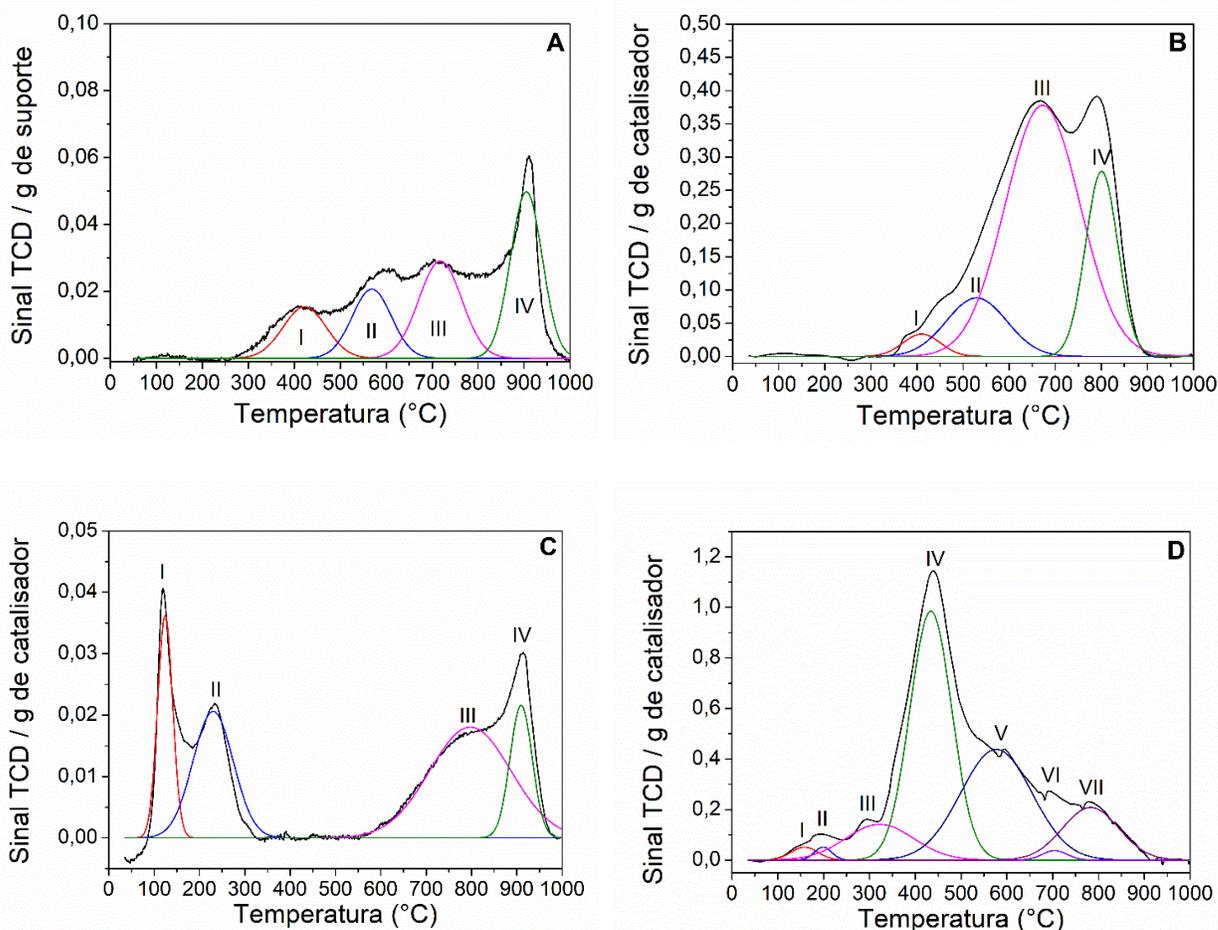
Verificou-se que o catalisador à base de ródio apresentou diâmetro de cristal muito pequeno, podendo ser justificado pela elevada energia livre deste metal nobre, proporcionando um grande espalhamento do metal pela superfície do catalisador. Isto pode ser corroborado pela elevadíssima

dispersão apresentada pelo catalisador $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$. Por outro lado, a área metálica apresentada por este catalisador é muito baixa, que pode ser justificada pelo baixo teor de ródio presente no catalisador (0,5% m/m). Já o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ apresentou tamanho de cristal de Ni considerado adequado para aplicação na RSM, apresentando também boas dispersões e áreas metálicas. Com relação ao catalisador $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, este apresentou a diminuição do tamanho de cristal de Ni devido à presença de ródio que proporcionou um melhor espalhamento das partículas de níquel, sendo corroborado pelo aumento da dispersão do catalisador bimetálico em comparação com o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$. Também foi observado o aumento da área metálica do catalisador. Em contrapartida, ambos os catalisadores contendo níquel apresentaram fração reduzida bastante similares, podendo ser explicada pela dispersão exibida por ambos os catalisadores, sugerindo forte interação metal-suporte e, conseqüentemente, dificultando a redução da fase ativa. Por outro lado, o catalisador $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ apresentou baixa fração reduzida. Isto pode ter ocorrido, possivelmente, devido a parte do ródio presente no catalisador já se encontrar na fase metálica.

As espécies reduzíveis presentes no suporte CeAl_{NC} e nos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, bem como a interação metal-suporte presente nas amostras foram investigadas pela redução à temperatura programada de H_2 , cujos perfis de temperatura estão apresentados na Figura 35.

As espécies presentes no suporte CeAl_{NC} e no catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ já foram discutidos na seção 4.1.2.1 (Efeito do suporte catalítico). O suporte CeAl_{NC} apresentou quatro espécies reduzíveis, onde as espécies do tipo I se referem à redução de oxigênio adsorvido na superfície da céria, as espécies do tipo II caracterizam espécies de CeO_2 com interação moderada, as do tipo III são relacionadas a espécies de CeO_2 fortemente adsorvidas na alumina e as espécies do tipo IV representam aluminato de céria (BOZDAĞ; SEZGI; DOĞU, 2022; STROUD *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2021). Em contrapartida, o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ exibiu a ocorrência de seis espécies reduzíveis (BIAN *et al.*, 2021; MO *et al.*, 2019; SHIN *et al.*, 2018; ŚWIRK *et al.*, 2021a). A primeira espécie faz referência a espécies de NiO fracamente adsorvidas no suporte, ao passo que as espécies do tipo II e III podem ser atribuídas a espécies de NiO com interação metal-suporte moderada. As espécies do tipo IV e V estão relacionadas com espécies de NiO fortemente adsorvias no suporte e NiAl_2O_4 , respectivamente. Por último, as espécies do tipo VI podem se referir a espécies de CeAlO_3 .

Figura 35 – Perfis de RTP. (a) suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores (b) $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, (c) $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e (d) $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$



Fonte: O Autor (2023).

Com relação ao catalisador $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, verificou-se a existência de quatro espécies redutíveis. Segundo Haneda *et al.*, (2008), o pico que aparece em torno de 100°C, referente a espécie I, pode ser atribuído à redução do óxido de ródio (Rh_2O_3), que por apresentar elevada energia livre, sofre redução a temperatura baixa. No trabalho desenvolvido por Haneda *et al.*, (2008), verificou-se que o ródio diminuiu a temperatura de redução do óxido de cério. Desta forma, a espécie do tipo II, que reduzida em torno de 230°C, pode ser associada a espécies de CeO_2 fracamente adsorvidas ao suporte. Com relação as espécies III e IV, estas podem se referir a espécies de CeO_2 fortemente adsorvidas ao suporte e a espécies de CeAlO_3 , respectivamente (BOZDAĞ; SEZGI; DOĞU, 2022; STROUD *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2021).

A Figura 35d mostrou a presença de sete espécies reduzíveis no catalisador bimetálico, que foram identificadas com base na literatura (BIAN *et al.*, 2021; HANEDA *et al.*, 2008; STROUD *et al.*, 2018; ŚWIRK *et al.*, 2021a; ZHANG *et al.*, 2021). A espécie do tipo I pode ser associada à redução de óxido de ródio (Rh_2O_3), enquanto a espécie do tipo II pode fazer referência a espécies de NiO com fraca interação metal-suporte. As espécies dos tipos III e IV podem estar relacionadas com espécies de NiO que apresentem interação moderada com o suporte CeAl_{NC} , ao passo que a espécie do tipo V pode ser atribuída às espécies de NiO fortemente adsorvidas na superfície do suporte. Com relação as espécies dos tipos VI e VII, estas podem ser associadas às espécies de aluminatos de níquel e cério, respectivamente.

As frações percentuais das espécies reduzíveis presentes no suporte CeAl_{NC} e nos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, assim como a temperatura máxima de redução destas espécies e a redutibilidade das amostras estão representadas na Tabela 23.

Verificou-se que os dois catalisadores à base de Ni apresentaram maior formação de espécies de NiO fortemente adsorvidas no suporte catalítico, entretanto, quantidades distintas foram observadas. A presença do ródio no catalisador bimetálico acarretou na diminuição das temperaturas de redução das espécies presentes neste catalisador, constatado pelas temperaturas máximas de redução. Além disso, também foi observado que a adição de ródio ao catalisador incrementou a formação de partículas de NiO com interação metal-suporte moderada e diminuiu a formação de aluminato de Ni. Com relação ao catalisador monometálico contendo o metal nobre como fase ativa, notou-se que o ródio promoveu a diminuição da temperatura de redução das espécies de céria fracamente adsorvidas no suporte. Adicionalmente, todos os catalisadores apresentaram redutibilidade superior a 100%, que pode ser justificada pela redução da fase ativa dos catalisadores associada à redução de uma pequena fração da céria presente no suporte, sendo corroborado pela baixa redutibilidade do suporte CeAl_{NC} . Isto indica que grande parte do cério permanece na forma de óxido após a redução do catalisador, que poderá favorecer a eliminação de carbono durante a reação de reforma seca do metano.

Tabela 23 - Temperatura máxima de redução, fração das espécies reduzíveis e redutibilidade do suporte CeAl_{NC} e dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$

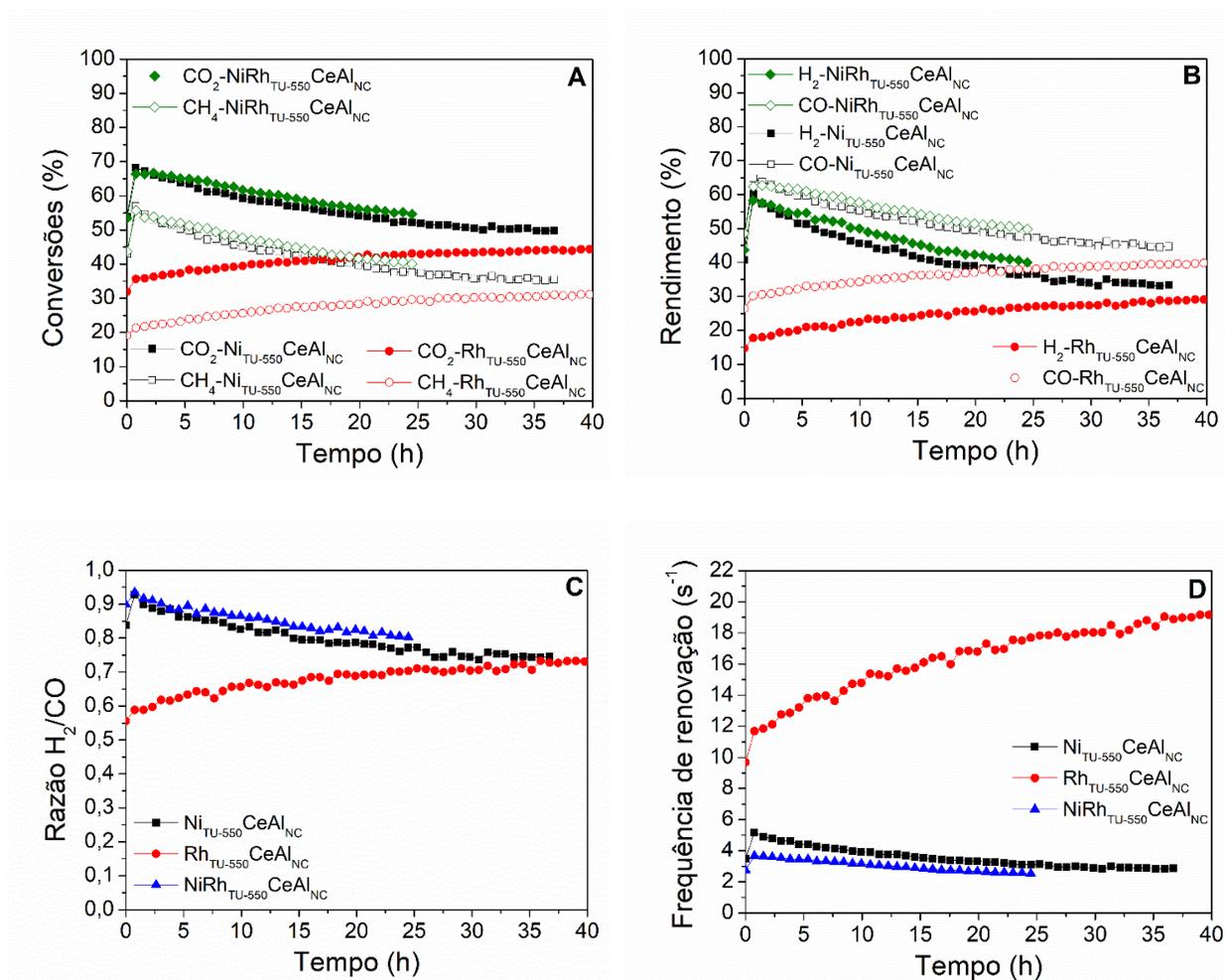
	Amostras				
	Espécie	CeAl_{NC}	$\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$	$\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$	$\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$
Temperatura máxima (°C)	I	422	275	124	158
	II	568	360	234	198
	III	718	597	797	322
	IV	905	726	909	434
	V	-	832	-	577
	VI	-	890	-	704
	VII	-	-	-	783
Fração da área total (%)	I	15,4	1,4	16,5	1,4
	II	18,8	2,2	25,2	0,9
	III	29,1	51,8	43,8	9,9
	IV	36,7	38,4	14,5	42,5
	V	-	6,0	-	32,3
	VI	-	0,2	-	1,0
	VII	-	-	-	12,0
Redutibilidade (%)		11,9	108,9	111,8	111,6

Fonte: O Autor (2023).

Os catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ foram aplicados na reação de reforma seca do metano para avaliar a atividade e estabilidade dos catalisadores. As reações foram realizadas à pressão atmosférica, nas temperaturas de redução e reação de 700°C e 650°C, respectivamente, e velocidade espacial de 4.000 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹. A granulometria do

catalisador foi na faixa de 100 a 200 μm . As conversões de CH_4 e CO_2 , os rendimentos de H_2 e CO , a relação molar H_2/CO e a frequência de renovação dos catalisadores estão apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Desempenho catalítico dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ na RSM. (a) conversões de CH_4 e CO_2 , (b) rendimentos de H_2 e CO , (c) relação H_2/CO e (d) frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

Foi possível observar que os catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ apresentaram conversões de CH_4 e CO_2 bastante similares, enquanto o catalisador $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ apresentou conversões mais baixas, especialmente, nas horas iniciais da reação. Verificou-se também comportamentos distintos para os catalisadores contendo Ni em relação ao catalisador monometálico à base de ródio. Enquanto os catalisadores à base de Ni apresentaram conversões mais elevadas no início da reação e, em sequência, apresentou um decaimento da atividade, o

catalisador $\text{Rh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ apresentou o aumento das conversões de metano e dióxido de carbono ao longo do tempo. Isto pode ser justificado pela desativação dos catalisadores à base de Ni devido a deposição de carbono, que é característica deste tipo de catalisador. Em contrapartida, o ródio se encontra altamente disperso no catalisador, conforme constatado pelos resultados de quimissorção de CO, minimizando a formação de coque e, conseqüentemente, incrementando a sua atividade. Apesar disto, as conversões para os catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ foram superiores às conversões dispostas pelo catalisador $\text{Rh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ após mais de 20 h de reação, indicando maior atividade para os catalisadores contendo Ni.

O comportamento que os três catalisadores apresentaram para as conversões de CH_4 e CO_2 também foi observado para os rendimentos de H_2 e CO (Figura 36B). Devido a maior atividade dos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$, estes apresentaram rendimentos de hidrogênio e monóxido de carbono bastante similares, com uma leve superioridade para o catalisador bimetálico. A Figura 36C mostra a relação H_2/CO ao longo de tempo, apresentando valores inferiores à unidade, indicando a ocorrência da reação RWGS. Também foi notado o decaimento desta razão para os catalisadores que contém níquel, ao passo que o catalisador $\text{Rh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ apresentou o incremento da razão molar de H_2/CO ao longo do tempo. Entretanto, o valor máximo deste parâmetro disposto pelo catalisador à base de ródio foi de 0,75, aproximadamente.

Com relação a frequência de renovação dos catalisadores, o catalisador $\text{Rh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ apresentou valores muito superiores aos catalisadores contendo Ni. Isto pode ser justificado pela elevada energia livre do ródio, que favorece uma grande dispersão do metal juntamente com a facilidade de quebrar as ligações C-H, aumentando a produção de hidrogênio por sítios ativos por segundo. Por outro lado, os catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ apresentaram frequência de renovação bem similares, com uma leve superioridade para o catalisador monometálico. Isto pode estar relacionado com a menor dispersão do catalisador monometálico, sugerindo interação metal-suporte mais fraca e, conseqüentemente, favorecendo a produção de moléculas de hidrogênio por sítio ativo. Contudo, a maior dispersão metálica do catalisador bimetálico, resulta no aumento da disponibilidade de sítios, que, aparentemente, pode ter compensado a menor frequência de renovação deste catalisador, já que este apresentou rendimento de H_2 ligeiramente superior ao catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$.

Foi observado que o catalisador $\text{Rh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ apresentou elevada dispersão metálica em detrimento aos catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$. No entanto, apresentou menor atividade do que os catalisadores que continham níquel, apesar de serem mais resistentes à desativação. Analisando os catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$, verificou-se maior dispersão para o catalisador bimetálico e, conseqüentemente, maior interação metal-suporte. Porém, a atividade e estabilidade obtidas para estes catalisadores foram bem parecidas. Portanto, devido a estas constatações, aliadas ao fato de catalisadores à base de ródio são bastante caros, o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ foi escolhido para a realização dos estudos dos efeitos da difusão interna e externa, bem como para aplicação nos sistemas estruturados.

4.1.3 Efeito das limitações difusionais

Os reatores convencionais, como os reatores de leito fixo e de lama, apresentam algumas dificuldades quando aplicados em processos que necessitem de um controle da temperatura mais elaborado, como no caso da reforma seca do metano. Esta reação é altamente endotérmica, necessitando de elevadas temperaturas e, conseqüentemente, melhor controle da temperatura. Os reatores de leito fixo apresentam limitações de difusão interna, que podem ser minimizadas através da redução do tamanho da partícula do catalisador. Entretanto, isto acarreta no aumento da perda de carga do sistema reacional e dificulta o controle da temperatura no leito catalítico, gerando a necessidade da utilização de um diluente (ALMEIDA *et al.*, 2011; ALMEIDA *et al.*, 2013).

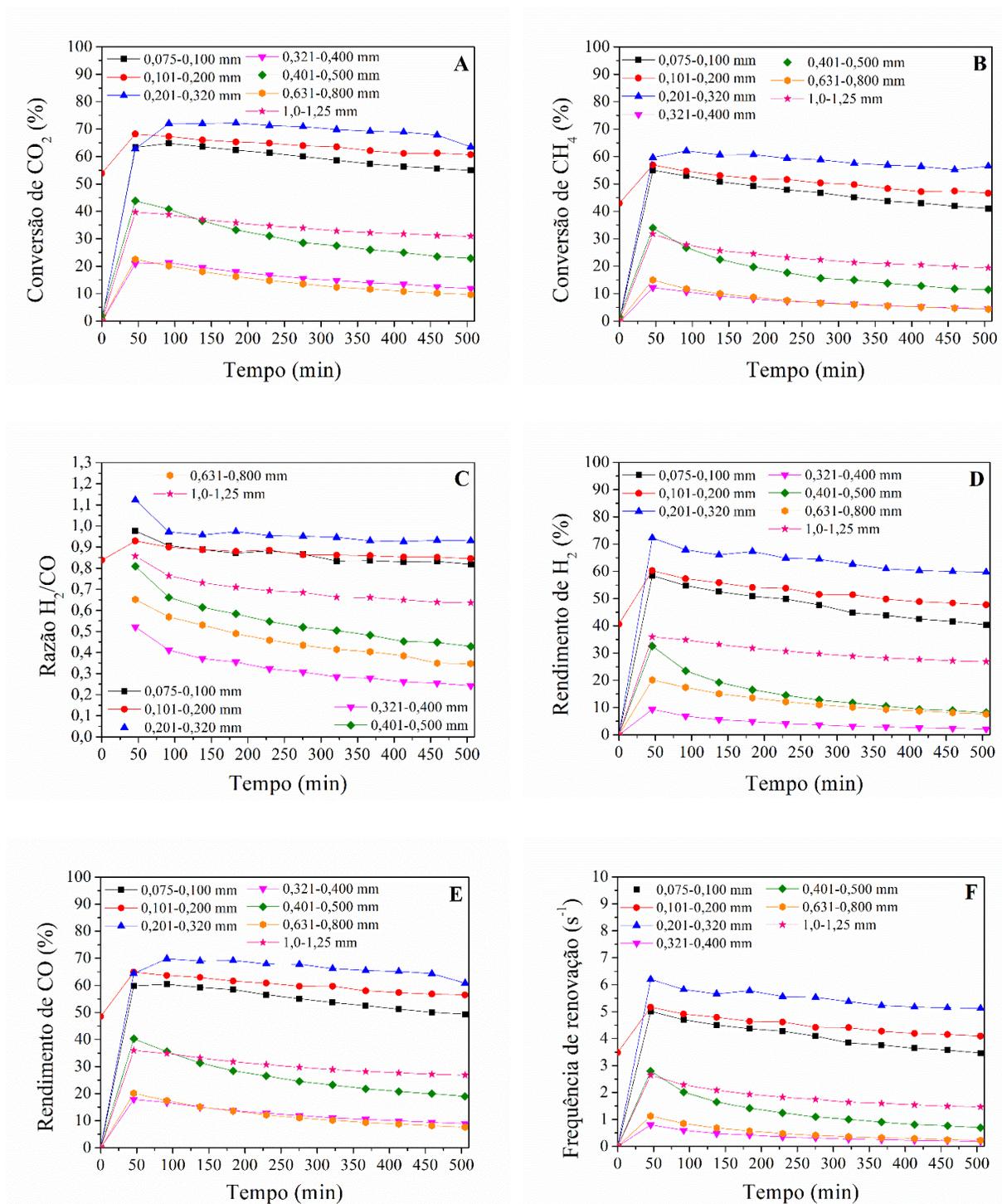
Limitações de difusão externa das partículas de catalisador em pó também estão presentes nos reatores convencionais, podendo ser minimizadas pela diminuição do leito catalítico. No entanto, a turbulência do leito é diminuída, levando a uma redução da atividade catalítica. Além disso, no caso da reforma seca do metano utilizando catalisador à base de Ni, ocorre grande formação de carbono durante o seu processo, que dificulta a difusão externa dos reagentes. A deposição de coque durante a reação de RSM acarreta a formação de caminhos preferenciais e no aumento da perda de carga, diminuindo a atividade catalítica e, conseqüentemente, reduzindo o rendimento da reação.

Portanto, foram realizados testes catalíticos com o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ para avaliar os efeitos da difusão interna e externa do catalisador em pó de leito fixo na reação de reforma seca do metano. Para avaliar a influência da difusão interna do leito, variou-se o tamanho das partículas de catalisador, mantendo a massa e a velocidade espacial constantes. Os tamanhos de partícula

estudados foram entre 0,75 e 0,100 mm; 0,101 e 0,200 mm; 0,201 e 0,320 mm; 0,321 e 0,400 mm; 0,401 e 0,500 mm; 0,630 e 0,800 mm e 1,0 e 1,25 mm. Os resultados dos testes catalíticos em termos de conversões de CH_4 e CO_2 , rendimentos de H_2 e CO , bem como a relação molar H_2/CO e frequência de renovação para os variados tamanhos de partícula do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ estão apresentados na Figura 37. Todas as reações foram realizadas com adição do diluente carbetto de silício (SiC).

Foi possível observar nas Figuras 37A e B, que os catalisadores com partículas inferiores a 0,320 mm apresentaram as conversões para CO_2 e CH_4 mais elevadas, respectivamente, enquanto os catalisadores com partícula acima de 0,320 mm apresentaram conversões bastante inferiores. Isto indica que os sítios ativos dos poros internos das partículas acima de 0,320 mm são menos acessíveis do que os sítios dos poros internos das partículas menores que 0,320 mm, proporcionando maior limitação à difusão interna dos reagentes. Por outro lado, observando os catalisadores com partículas inferiores a 0,320 mm, verificou-se que as partículas entre 0,200 e 0,320 mm proporcionaram maiores conversões de CH_4 e CO_2 do que os catalisadores com partículas entre 0,100 e 0,200 mm e 0,075 e 0,100 mm. Isto pode ter ocorrido devido a maior perda de carga proporcionada pela diminuição do tamanho de partícula.

Figura 37 – Efeito da difusão interna do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ na reação de RSM. Conversões de (a) CO_2 e (b) CH_4 , (c) relação H_2/CO , rendimentos de (d) H_2 e (e) CO , e (f) frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

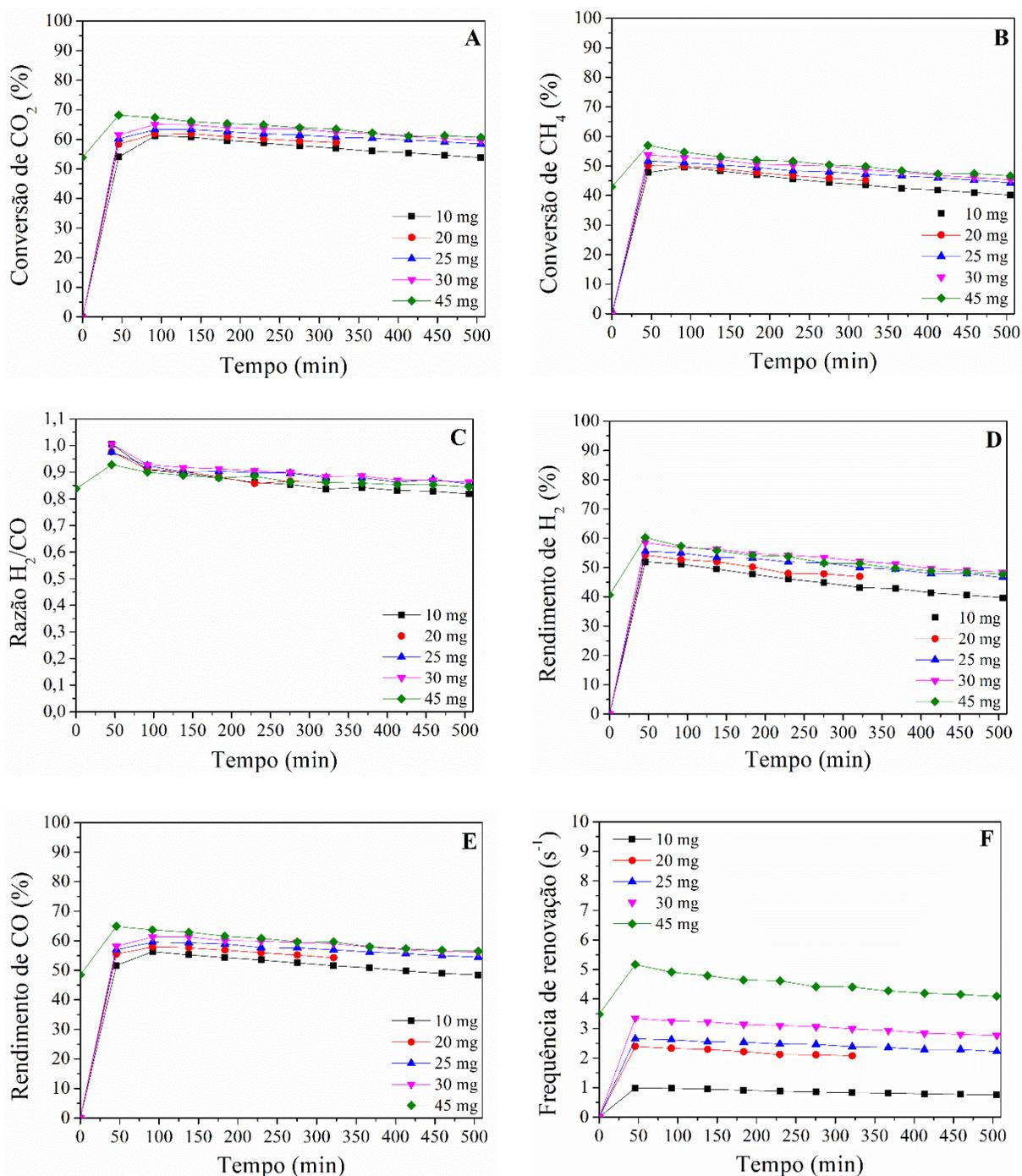
O mesmo comportamento foi observado para os rendimentos de H_2 e CO , para a relação H_2/CO e para a frequência de renovação. A atividade mais elevada dos catalisadores com partículas inferiores a 0,320 mm, proporcionou maiores rendimentos de H_2 e CO , sendo justificada pela maior acessibilidade dos sítios metálicos e ao próprio suporte, já que a adsorção do CO_2 ocorre no suporte catalítico. A maior relação H_2/CO dispostas pelas partículas menores que 0,320 mm sugerem uma menor seletividade para a reação RWGS. Finalmente, a maior acessibilidade dos sítios ativos nas partículas com granulometria inferior a 0,320 mm acarretou a maior produção de H_2 por sítio metálico por segundo, ou seja, incrementou a frequência de renovação.

Foi constatado que as limitações de difusão nos poros da partícula do catalisador aplicado na RSM podem ser minimizadas quando partículas inferiores a 0,320 mm são empregadas. Entretanto, as partículas inferiores a 0,200 mm apresentaram atividade mais baixa decorrente do aumento da perda de carga, característico de sistemas com partículas muito pequenas. Portanto, as partículas de catalisador com tamanho entre 0,200 e 0,320 mm minimizaram as limitações de difusão interna do catalisador, promovendo melhor desempenho catalítico frente a reação de reforma seca do metano.

Com intuito de investigar o efeito da difusão externa no desempenho catalítico, diferentes massas de catalisador $Ni_{TU-550}CeAl_{NC}$ foram testadas na RSM, mantendo a velocidade espacial constante e utilizando o mesmo tamanho de partícula do catalisador em todos os testes. As massas estudadas foram 10, 20, 25, 30 e 45 mg de catalisador, sendo utilizado o diluente carbetto de silício em todos os testes. A Figura 38 exibe as conversões de CH_4 e CO_2 , os rendimentos de H_2 e CO , a relação H_2/CO e a frequência de renovação obtidas nestes testes catalíticos.

Verificou-se nas Figuras 38A e B, que a diminuição da massa de catalisador e, conseqüentemente, a redução da altura do leito catalítico, acarretou a diminuição das conversões de CH_4 e CO_2 apresentadas pelo catalisador $Ni_{TU-550}CeAl_{NC}$, indicando a diminuição da turbulência no leito catalítico. O decréscimo da altura do leito catalítico pode levar a uma diminuição da perda de carga, sendo interessante para os sistemas com catalisadores convencionais, no entanto, a turbulência no meio reacional sofre um decréscimo. Isto resulta na redução da eficiência da mistura entre os reagentes e o catalisador, diminuindo a atividade catalítica.

Figura 38 – Efeito da difusão externa do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ na reação de RSM. Conversões de (a) CO_2 e (b) CH_4 , (c) relação H_2/CO , rendimentos de (d) H_2 e (e) CO , e (f) frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

Os rendimentos de H_2 e CO , bem como a relação H_2/CO e a frequência de renovação apresentaram a mesma tendência observada para as conversões de CH_4 e CO_2 . As conversões mais

elevadas apresentadas pela maior carga de catalisador acarretaram rendimentos de H_2 e CO superiores aos dispostos pelos sistemas com cargas menores, devido a maior turbulência presente no leito catalítico. A relação H_2/CO do sistema com 45 mg de catalisador apresentou valores superiores aos demais sistemas. Adicionalmente, a mistura reagente/catalisador mais eficiente proporcionou frequência de renovação mais elevada para o sistema com maior carga de catalisador.

Portanto, foi observado que a maior turbulência promovida pelo sistema com carga de catalisador mais elevada proporcionou boa difusão externa aos reagentes, aprimorando o desempenho do catalisador $Ni_{TU-550}CeAl_{NC}$ na reação de reforma seca do metano. A fim de minimizar as limitações de transferência de massa e calor, bem como estudar a intensificação do processo na RSM, o catalisador $Ni_{TU-550}CeAl_{NC}$ foi aplicado aos sistemas estruturados do tipo monólito e espuma, variando o conteúdo em sólidos da suspensão de recobrimento, a espessura da camada de catalisador, o diâmetro dos canais, a porosidade das espumas e a influência da condutividade térmica dos substratos metálicos no controle da temperatura do leito catalítico.

4.2 CATALISADORES ESTRUTURADOS

No capítulo anterior, foram estudados diversos catalisadores em pó à base de Ni aplicados na reforma seca do metano, onde foram realizadas investigações acerca do tratamento térmico dos suportes e catalisadores, método de preparação dos catalisadores, temperatura de redução, formulação dos catalisadores e os efeitos difusionais dos catalisadores na RSM. Logo, foi constatado que o catalisador à base de Ni suportado em céria-alumina ($CeAl_{NC}$) apresentou as melhores propriedades físico-químicas e melhor desempenho na reação de RSM, além de ser mais acessível do que o catalisador à base de ródio. O elevado custo do catalisador à base do metal nobre consiste na principal dificuldade da sua aplicação em escala industrial.

Porém, todos estes testes foram realizados em um sistema reacional convencional, catalisadores em pó com leito fixo. Conforme discutido anteriormente, estes catalisadores convencionais apresentam limitações de transferência de massa e calor, bem como elevada perda de carga. Estes contratempos podem ser minimizados por meio da aplicação de catalisadores estruturados, que consistem na deposição do catalisador sobre estruturas tridimensionais bem definidas, também chamadas de substratos. Para realizar o recobrimento destes substratos, é necessária a preparação de uma suspensão que apresente propriedades adequadas de forma a garantir recobrimentos uniformes e homogêneos.

Portanto, neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para a preparação da suspensão de recobrimento, assim como as caracterizações e avaliação catalítica do catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550}}\text{CeAl}_{\text{NC}}$ depositado nos substratos metálicos do tipo monólito com diferentes tamanhos de canal (M1, M2, M3 e M4) e do tipo espuma com duas porosidades distintas (E40 e E60).

4.2.1 Otimização da formulação da suspensão

Conforme visto no capítulo sobre os catalisadores em pó, a massa de catalisador utilizada nos testes catalíticos foi de 45 mg, sendo esta variada para investigar a influência da difusão externa dos gases reagentes na RSM na seção 4.1.3. A fim de obter uma comparação fidedigna entre os sistemas em pó e estruturado, os substratos metálicos foram recobertos com 35 g de catalisador, massa bem próxima à massa utilizada no sistema em pó. Adicionalmente, também foi avaliado recobrimento de 70 e 100 mg de catalisador para estudar a influência da espessura da camada catalítica na reação de RSM. Entretanto, para realizar o recobrimento de massas tão baixas foi necessário modificar o conteúdo em sólidos das suspensões, obtendo assim a suspensão mais adequada para obter recobrimentos homogêneos.

4.2.1.1 Preparação das suspensões

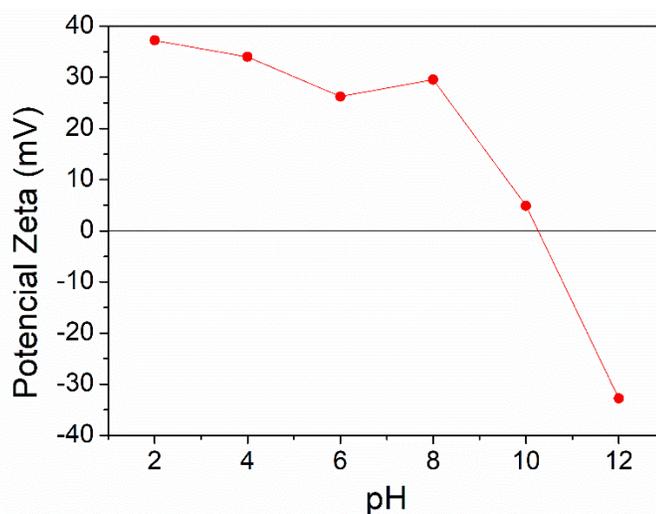
As suspensões foram preparadas pelo método todo-em-um, conforme descrito na seção 3.2.2.2, variando-se o conteúdo em sólidos em 10, 15 e 20% (Tabela 5). Para obter suspensões estáveis que proporcionem recobrimentos uniformes e homogêneos, estas precisam apresentar determinadas propriedades, como pH, tamanho da partícula do sólido e viscosidade adequados. Portanto, previamente à preparação das suspensões, o suporte CeAl_{NC} foi submetido à análise de potencial zeta e do tamanho de partícula. Adicionalmente, após a preparação das suspensões, a viscosidade destas foi avaliada. Finalizada esta parte, parte das suspensões foram secas a 120°C por 12 h e calcinadas a 550°C por 4 h com rampa de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para posterior caracterização dos sólidos obtidos.

4.2.1.1.1 Potencial Zeta

A estabilidade de uma suspensão está relacionada com o estado de aglomeração das partículas sólidas presentes na mesma. Esta aglomeração está atrelada às forças de repulsão entre estas partículas, que geram um potencial elétrico, e dependem do pH da suspensão. Este potencial pode ser determinado através da análise do potencial zeta. Como as suspensões deste trabalho foram preparadas com o suporte CeAl_{NC} , as análises do potencial zeta do suporte CeAl_{NC} para diferentes valores de pH foram realizadas, cujos resultados estão apresentados na Figura 39.

Foi possível observar que o potencial zeta do material diminuiu com o aumento do pH. Também foi verificado que o ponto isoelétrico do suporte CeAl_{NC} está em torno de 10,5. Segundo a literatura (BI *et al.*, 2022; ZAREEI; YOOZBASHIZADEH; MADAAH HOSSEINI, 2019), as suspensões se tornam mais estáveis quando valores do potencial zeta é superior a +30 mV ou inferior a -30 mV. Desta forma, notou-se que valores de pH igual a 12 ou inferior a 6 podem proporcionar maior estabilidade das suspensões preparadas com o suporte CeAl_{NC} , devido a maior repulsão entre as partículas. No entanto, como o pH igual a 12 está muito próximo do ponto isoelétrico, foi escolhido o pH igual a 4 para a preparação das suspensões. Além disso, a alumina coloidal utilizada como aditivo da suspensão apresenta potencial zeta próximo a 40 mV no pH igual a 4 (PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022).

Figura 39 – Potencial Zeta do suporte CeAl_{NC} para diferentes valores de pH



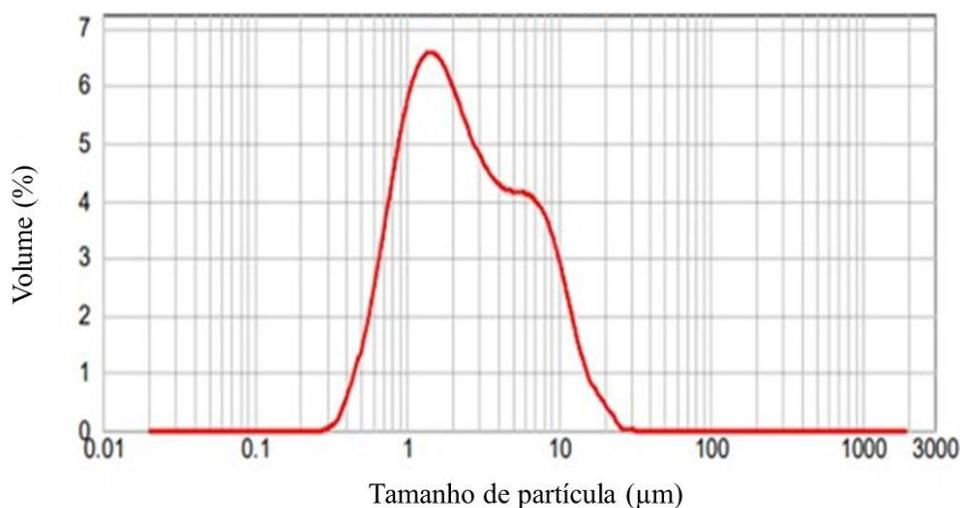
Fonte: O Autor (2023).

4.2.1.1.2 Medida do tamanho de partícula

Além do pH da suspensão, outro fator que afeta a estabilidade das suspensões consiste no tamanho das partículas do sólido. De acordo com alguns autores (BELZUNCE; CADÚS; DURÁN, 2019; DE CLEYN; HOLM; VAN DEN MOOTER, 2021), partículas de sólido superiores a 10 μm tendem a sedimentar com mais facilidade. Portanto, a análise do tamanho das partículas de CeAl_{NC} foi realizada e a distribuição obtida está apresentada na Figura 40.

Verificou-se que a distribuição do tamanho das partículas de CeAl_{NC} está compreendido entre 1 e 10 μm , com maior quantidade de partículas com 2 μm , aproximadamente. Além disso, o diâmetro de partícula $D_{4/3}$ obtido pela análise foi de 3,7 μm , que representa o diâmetro de uma esfera equivalente com volume igual ao volume médio das partículas medidas. Logo, o tamanho das partículas de CeAl_{NC} obtido é adequado para evitar a sedimentação destas na suspensão.

Figura 40 – Distribuição do tamanho das partículas do suporte CeAl_{NC}



Fonte: O Autor (2023).

4.2.1.1.3 Viscosidade das suspensões

A viscosidade das suspensões pode influenciar a homogeneidade e aderência dos recobrimentos, bem como a quantidade de recobrimentos necessários para alcançar a massa depositada desejada. Suspensões que apresentem viscosidade muito baixa tendem a promover recobrimentos mais homogêneos e aderentes, contudo, o número de recobrimentos pode se tornar elevado para deposição de massas maiores. Por outro lado, suspensões com viscosidade elevada

acarreta o aumento de massa depositada por recobrimento, no entanto, a obstrução dos canais ou poros é favorecida.

A viscosidade influencia diretamente a etapa de submersão e emersão do substrato na suspensão, bem como a etapa de eliminação do excesso de suspensão dos canais ou poros das estruturas, realizada pela sopragem e centrifugação. Na etapa de recobrimento, o substrato é submerso e emergido a velocidades entre 10 e 100 s^{-1} , enquanto que na etapa de centrifugação o suporte estruturado é submetido a velocidades entre 1000 e 3600 s^{-1} . Portanto, as suspensões do catalisador $Ni_{TU-550}CeAl_{NC}$ preparadas com os conteúdos em sólidos de 10, 15 e 20% foram submetidas a velocidades de cisalhamento próximas a 100 e 3600 s^{-1} para verificar as viscosidades das suspensões quando submetidas a velocidades semelhantes às etapas de recobrimento e centrifugação. Os resultados estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Viscosidades das suspensões do catalisador $Ni_{TU-550}CeAl_{NC}$ com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos a velocidades próximas de 100 e 3600 s^{-1}

Suspensão 10%		Suspensão 15%		Suspensão 20%	
Velocidade (s^{-1})	Viscosidade (mPa.s)	Velocidade (s^{-1})	Viscosidade (mPa.s)	Velocidade (s^{-1})	Viscosidade (mPa.s)
93,33	15,84	93,66	27,87	94,52	37,20
3333	8,35	3333	9,87	3333	11,79

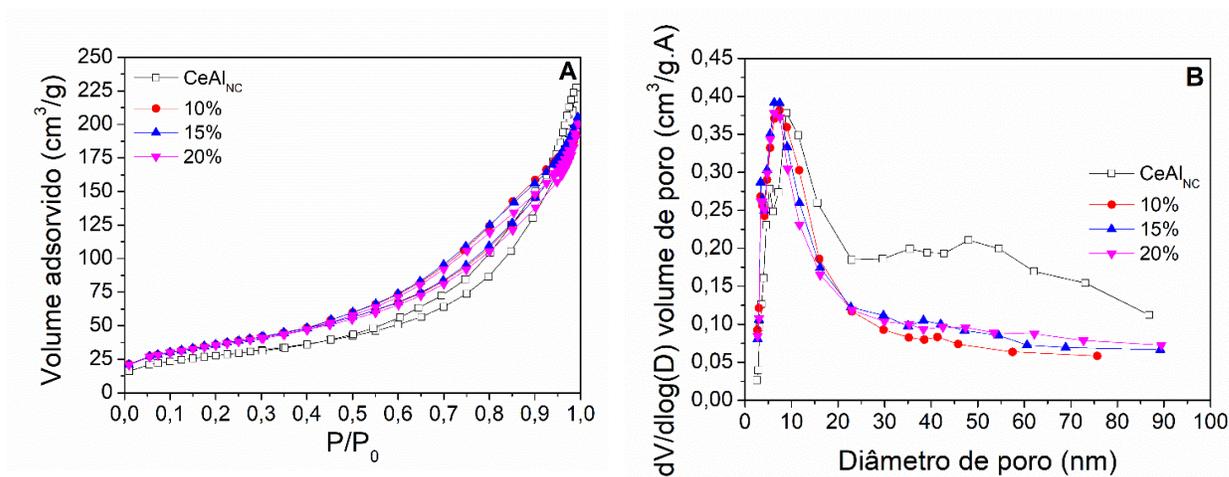
Fonte: O Autor (2023).

De acordo com alguns autores (ALMEIDA *et al.*, 2010; AVILA; MONTES; MIRÓ, 2005; PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022), a viscosidade da suspensão na faixa de 5 a 30 mPa.s é adequada para velocidades de cisalhamento próximas de 3400 s^{-1} . Como foi observado na Tabela 24, a diminuição do conteúdo em sólidos acarretou na diminuição da viscosidade, enquanto que o aumento da velocidade de cisalhamento diminuiu a viscosidade das suspensões. Entretanto, as três suspensões apresentaram valores de viscosidade na faixa recomendada pela literatura, sugerindo que são adequadas para a obtenção de recobrimentos homogêneos.

4.2.1.2 Fisissorção de N₂

As propriedades texturais das suspensões secas e calcinadas foram obtidas pela fisissorção de N₂. As isotermas de adsorção e dessorção e a distribuição de poros dos pós obtidos das suspensões com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos estão apresentados na Figura 41. A isoterma e a distribuição de poros do suporte CeAl_{NC} também estão representados na Figura 41 para efeitos de comparação.

Figura 41 – (a) Isotermas de fisissorção de N₂ e (b) distribuição de poros do suporte CeAl_{NC} e dos pós obtidos da secagem e calcinação das suspensões com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos



Fonte: O Autor (2023).

Foi possível observar que o suporte CeAl_{NC}, bem como os pós obtidos da calcinação das suspensões com 10, 15 e 20% em sólidos apresentaram isotermas do tipo 4, características de materiais mesoporosos. Adicionalmente, todas as amostras apresentaram histerese do tipo H1, que se referem a materiais complexos com estreita distribuição de mesoporos e presença de microporos (ERTL *et al.*, 2008). Isto foi corroborado pela distribuição de poros apresentada na Figura 41B, onde notou-se uma distribuição de poros entre 2 e 20 nm. A área superficial calculada pelo método BET e o volume e diâmetro de poros, determinados pelo método BJH, estão apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Propriedades texturais do suporte CeAl_{NC} e dos pós obtidos da secagem e calcinação das suspensões com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (nm)
CeAl _{NC}	114	0,33	9,0
10%	127	0,31	9,5
15%	130	0,31	9,8
20%	128	0,31	9,7

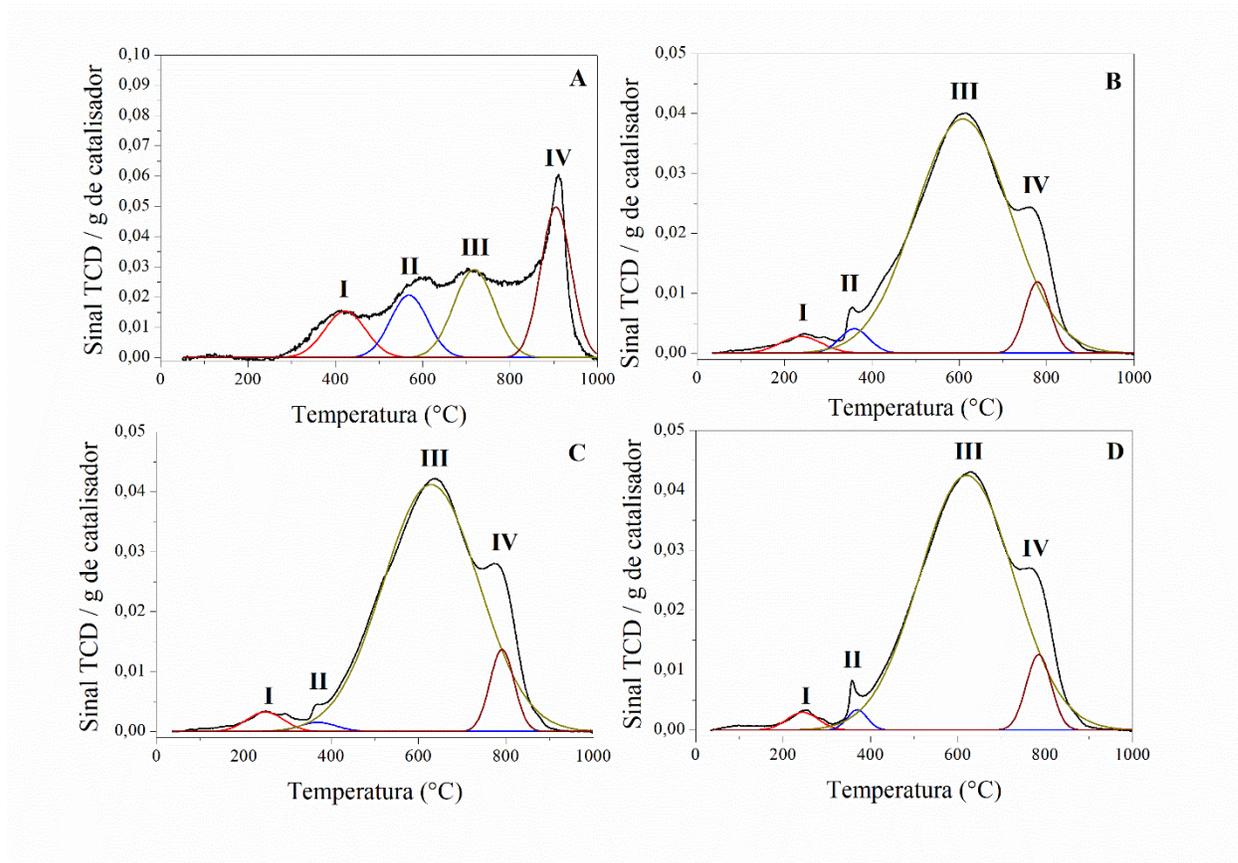
Fonte: O Autor (2023).

Verificou-se que o volume e o diâmetro de poros dos materiais foram bem semelhantes, indicando que não houve bloqueio dos poros do suporte após a impregnação da fase ativa. Em contrapartida, a área superficial dos pós obtidos das suspensões com 10, 15 e 20% em sólidos aumentou, contrariando o resultado esperado de diminuição da área superficial pela adição da fase ativa. Isto pode estar relacionado com a presença de PVA na suspensão (AMORRORTU, 2022).

4.2.1.3 Redução à temperatura programada de H₂ (RTP-H₂)

As espécies reduzíveis presentes nos suportes e nos pós provenientes das suspensões com 10, 15 e 20% em sólidos, assim como a interação destas espécies com o suporte foram investigadas pela redução à temperatura programada de H₂, cujos perfis de temperatura estão apresentados na Figura 42. Foi possível observar a existência de quatro espécies reduzíveis no suporte CeAl_{NC}, que foram identificadas com base na literatura (BOZDAĞ; SEZGI; DOĞU, 2022; STROUD *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2021). As espécies do tipo I, presente em torno de 400°C, fazem referência à redução de oxigênio adsorvido na superfície do óxido de cério, enquanto as espécies do tipo II, reduzida a 550°C aproximadamente, podem estar relacionadas com espécies de CeO₂ com interação moderada com o suporte. Com relação às espécies dos tipos III e IV, estas podem ser associadas a espécies de CeO₂ com forte interação com a alumina (redução a 700°C) e a espécies de CeAlO₃ (reduzidas a 900°C), respectivamente.

Figura 42 – Perfis de RTP do (a) suporte CeAl_{NC} e dos pós obtidos da secagem e calcinação das suspensões com (b) 10, (c) 15 e (d) 20% de conteúdos em sólidos



Fonte: O Autor (2023).

Com relação aos pós provenientes das suspensões, foi verificado que todos os pós apresentaram 4 tipos de espécies redutíveis, cuja identificação foi realizada com base no trabalho de alguns autores (BIAN *et al.*, 2021; MO *et al.*, 2019; ŚWIRK *et al.*, 2021a). A primeira espécie (I) pode ser associada a espécies de NiO fracamente adsorvidas na superfície do suporte, presentes na temperatura de 250°C . A espécie II, que aparece em torno de 380°C , pode estar relacionada com espécies de NiO com interação moderada com o suporte. Já as espécies do tipo III, reduzidas a 600°C , podem ser atreladas a espécies de NiO fortemente adsorvidas em CeAl_{NC} , enquanto as espécies do tipo IV (reduzidas a 800°C) podem estar associadas a espécies de aluminato de Ni.

As frações percentuais das espécies redutíveis, assim como a redutibilidade das amostras e o consumo de H_2 de cada análise estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Consumo de H₂, frações das espécies reduzíveis e redutibilidade do suporte CeAl_{NC} e dos pós obtidos da secagem e calcinação das suspensões com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos

Amostra	Consumo de H ₂ (cm ³ /g STP)	Fração da área total (%)				Redutibilidade (%)
		I	II	III	IV	
CeAl _{NC}	8,08	15,4	18,8	29,1	36,7	11,9
10%	62,44	2,7	2,8	86,7	7,8	110
15%	64,85	2,7	1,3	88,5	7,5	114
20%	63,95	2,1	1,5	89,4	7,0	112

Fonte: O Autor (2023).

Verificou-se que tanto o suporte quanto os pós provenientes das suspensões apresentaram uma tendência em formar maior quantidade de espécies com interação mais forte com o suporte. Também foi possível observar que as três suspensões proporcionaram grande formação de espécies de óxido de níquel fortemente adsorvidas no suporte, apresentando redutibilidades bastante semelhantes, sendo comprovado pelo consumo de H₂ em cada análise. Por outro lado, o suporte CeAl_{NC} apresentou redutibilidade muito baixa, indicando que o cério permanece na forma de óxido após a redução do catalisador. Com relação aos catalisadores obtidos das suspensões com diferentes conteúdos em sólidos, verificou-se que o teor de sólidos não influenciou a redutibilidade dos catalisadores.

4.2.1.4 Quimissorção de CO

A dispersão dos cristais metálicos, bem como o diâmetro das partículas de Ni e a área metálica dos pós obtidos das suspensões com 10, 15 e 20% em sólidos foram determinados por quimissorção de CO, cujos resultados estão dispostos na Tabela 27.

Foi observado que as três amostras apresentaram diâmetro de cristal de Ni bem similares, com uma leve diminuição do tamanho de cristal para as suspensões com 15 e 20% em sólidos. Conseqüentemente, a dispersão e a área metálica dos pós obtidos das suspensões com conteúdo em sólidos mais elevados foram maiores. No entanto, esta diferença não foi significativa, indicando

que a variação do conteúdo em sólidos da suspensão não influenciou a dispersão da fase ativa significativamente.

Tabela 27 – Propriedades metálicas dos pós obtidos da secagem e calcinação das suspensões com 10, 15 e 20% em sólidos

Amostra	Área metálica (m ² /g de amostra)	Dispersão metálica (%)	Diâmetro do cristal de Ni (nm)
10%	6,1	6,1	16,5
15%	6,6	6,6	15,4
20%	6,6	6,6	15,3

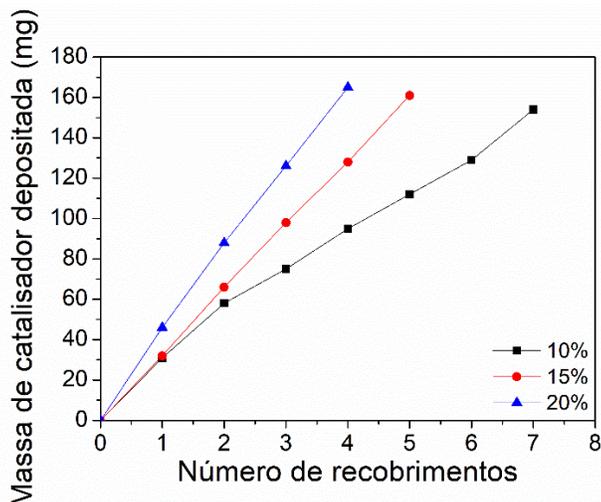
Fonte: O Autor (2023).

4.2.1.5 Recobrimento

A avaliação da qualidade do recobrimento por *washcoating* foi realizada através da deposição de catalisador sobre os monólitos do tipo M1 utilizando as suspensões com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos. Também foi avaliada a qualidade do recobrimento para diferentes superfícies metálicas, variando a densidade dos canais dos monólitos. Para este estudo, foram recobertos monólitos do tipo M1, M2, M3 e M4 com as suspensões de 10 e 20% em sólidos. A quantidade de catalisador depositado almejada para todos os monólitos foi de 150 mg, aproximadamente. A Figura 43 mostra o número de recobrimentos necessários para recobrir os monólitos do tipo M1 com a quantidade de catalisador pré-estabelecida utilizando as suspensões com 10, 15 e 20% em sólidos.

Verificou-se que o aumento do conteúdo em sólidos da suspensão proporcionou uma maior deposição de catalisador por cada recobrimento, indicando um menor número de recobrimentos para a deposição da mesma quantidade de catalisador. Isto é justificado pelo incremento da viscosidade da suspensão à medida que o conteúdo em sólidos da mesma é incrementado, conforme discutido na seção 4.2.1.1.3.

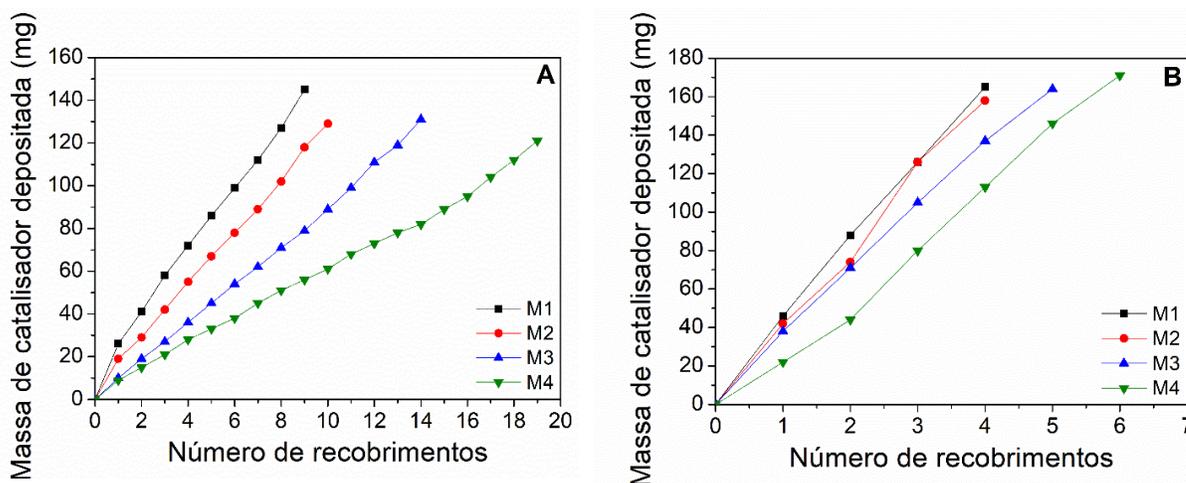
Figura 43 – Recobrimentos de monólitos M1 com as suspensões de 10, 15 e 20% em sólidos



Fonte: O Autor (2023).

A Figura 44 apresenta o número de recobrimentos necessários para depositar, aproximadamente, 150 mg de catalisador, variando a área da superfície lateral e empregando as suspensões com 10 e 20% de conteúdos em sólidos.

Figura 44 – Recobrimentos de monólitos M1, M2, M3 e M4 com as suspensões contendo (a) 10% e (b) 20% em sólidos



Fonte: O Autor (2023).

Foi possível observar, para ambas as suspensões, que o aumento da densidade de canais longitudinais dos monólitos proporcionou maior deposição de catalisador por recobrimento, necessitando de uma menor quantidade de recobrimentos para atingir a massa pré-determinada. O

aumento da densidade de canais indica o aumento do número destes no monólito, acarretando na diminuição do diâmetro do canal. Isto leva ao aumento da área de superfície lateral disponível para a deposição do catalisador, promovendo o incremento da massa de catalisador recoberta em cada recobrimento. Também foi notado que o aumento da viscosidade proporcionado pelo aumento do conteúdo em sólidos da suspensão acarretou a diminuição do número de recobrimentos necessários para depositar uma determinada massa de catalisador no mesmo tipo de estrutura.

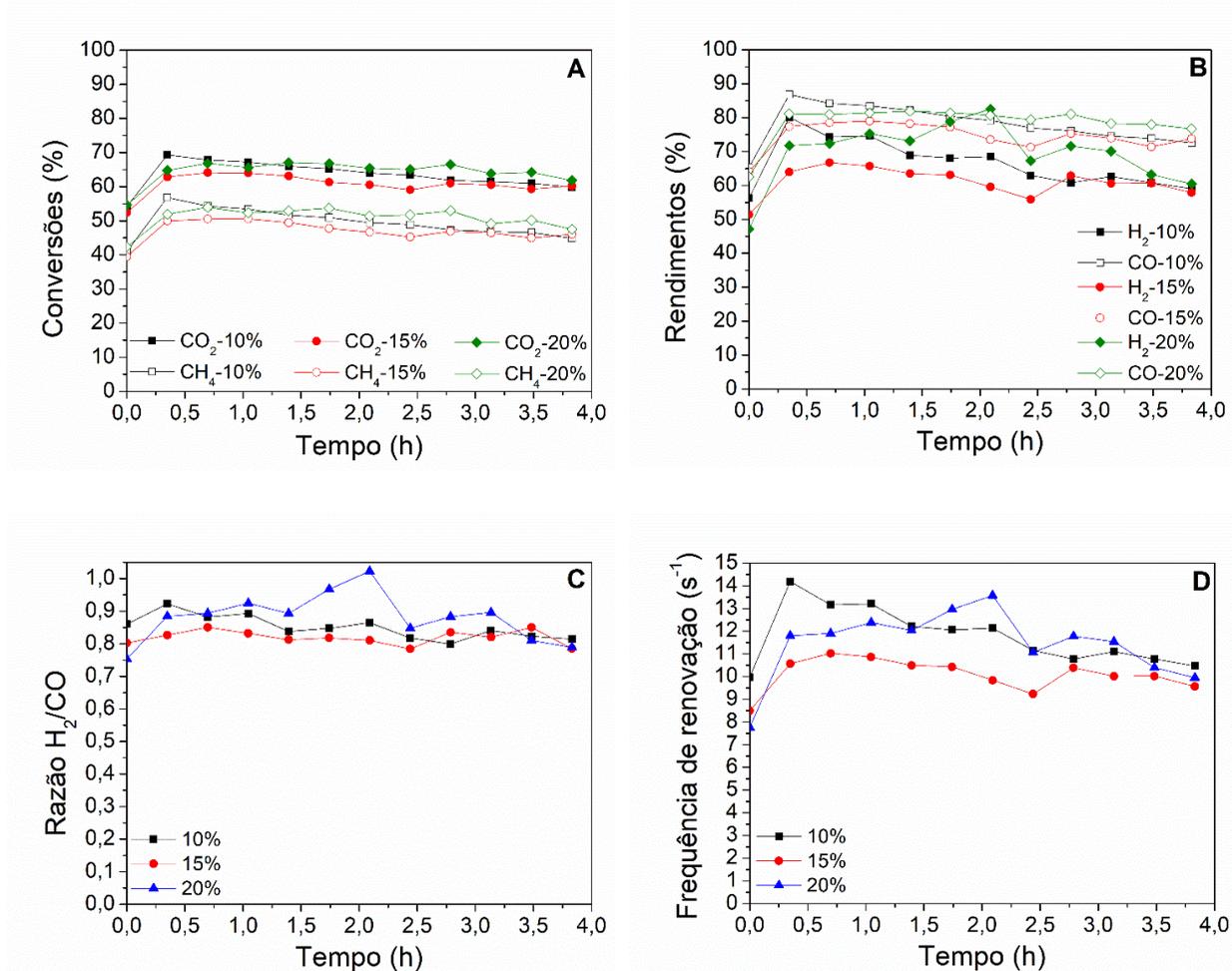
Por outro lado, um maior número de recobrimentos proporciona camadas de catalisador depositadas mais homogêneas e uniformes. Logo, a suspensão com 20% em sólidos poderia ser mais indicada se a massa depositada almejada fosse elevada, como 500 mg ou 1000 mg. No entanto, as massas de catalisador depositado nos sistemas estruturados estudadas neste trabalho foram 35, 70 e 100 mg. Portanto, a suspensão com 10% em sólidos permite um melhor controle da massa recoberta em cada recobrimento, garantindo a obtenção de catalisadores estruturados mais homogêneos.

4.2.1.6 Avaliação catalítica

Os catalisadores em pó provenientes da secagem e calcinação das suspensões com 10, 15 e 20% de conteúdos em sólidos foram aplicados na reação de reforma seca do metano à temperatura de 650°C e com velocidade espacial de 4000 mL.min⁻¹.h⁻¹. Os resultados das conversões de CH₄ e CO₂, os rendimentos de H₂ e CO, bem como a razão molar de H₂/CO e a frequência de renovação dos catalisadores provenientes das três suspensões estão apresentados na Figura 45.

Foi possível observar que os catalisadores provenientes das três suspensões apresentaram conversões de CH₄ e CO₂ bem semelhantes, com uma leve superioridade para o catalisador advindo da suspensão de 20% em sólidos. Esta pequena diferença na atividade dos catalisadores pode estar relacionada com a dispersão da fase ativa dos mesmos, apesar desta variação também ser pequena, de acordo com os resultados de quimissorção de CO. Também foi notado que as conversões de CO₂ foram superiores às conversões de CH₄, sendo justificado pela ocorrência da reação RWGS, que também consome CO₂ (ARAMOUNI *et al.*, 2018). Além disso, foi observada uma pequena desativação dos catalisadores, que pode ter ocorrido devido à deposição de carbono na superfície dos mesmos, decorrente da decomposição do metano e da reação de Boudouard.

Figura 45 – Desempenho catalítico dos catalisadores provenientes das suspensões com 10, 15 e 20% em sólidos. (a) Conversões de CH₄ e CO₂, (b) rendimentos de H₂ e CO, (c) relação H₂/CO e (d) frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

Com relação aos rendimentos de H₂ e CO, verificou-se valores parecidos para os catalisadores, com uma leve inferioridade para o catalisador obtido da suspensão do 15% em sólidos. Adicionalmente, os rendimentos de CO foram superiores aos rendimentos de H₂, evidenciando a ocorrência da reação RWGS, a qual consome hidrogênio e produz monóxido de carbono. Isto é corroborado pela razão molar de H₂/CO inferior à unidade, conforme observado na Figura 45C.

Na primeira hora de reação, observou-se uma frequência de renovação dos sítios ativos do catalisador advindo da suspensão de 10% em sólidos um pouco mais elevada do que a frequência de renovação dos demais catalisadores, que pode estar relacionada com a dispersão ligeiramente

inferior deste catalisador. Dispersões mais baixas sugerem interações metal-suporte mais fracas e, conseqüentemente, maior facilidade para quebrar as ligações C-H. Em contrapartida, interações metal-suporte mais fracas favorecem à formação de carbono, inibindo o sítio ativo e diminuindo a atividade do catalisador. Isto é corroborado pela diminuição da frequência de renovação do sítio metálico, conforme observado na Figura 45D. Após mais de 3 h de reação, notou-se produção de moléculas de hidrogênio por sítio ativo por segundo bem próxima para os três catalisadores.

4.2.2 Catalisadores estruturados

Nesta seção, serão apresentadas as caracterizações e a avaliação catalítica dos sistemas estruturados aplicados na reforma seca do metano. Catalisadores estruturados de canais longitudinais (M1, M2, M3 e M4) e de porosidade aberta (E40 e E60) foram preparados e recobertos com a suspensão de 10% em sólidos. Os monólitos M1 e M4 e as espumas E40 e E60 foram recobertos com 35, 70 e 100 mg de catalisador, enquanto os monólitos M2 e M3 foram recobertos com 100 mg.

4.2.2.1 Caracterização dos catalisadores estruturados

As propriedades dos sistemas estruturados foram investigadas através da determinação de alumina gerada no tratamento térmico, número de recobrimentos, fisissorção de N₂, redução à temperatura programada de H₂, quimissorção de CO e teste de aderência da camada catalítica.

4.2.2.1.1 Tratamento térmico dos substratos

A aderência da camada catalítica é um dos principais fatores que asseguram a boa qualidade do recobrimento do sistema estruturado. Este fator está relacionado com a afinidade entre o catalisador e o substrato metálico. Para o caso dos suportes de FeCrAl, a oxidação do alumínio para formar alumina proporciona uma maior rugosidade à superfície metálica, que vai auxiliar a fixação do catalisador ao substrato. A reação de formação da alumina a partir da oxidação do alumínio está apresentada na Equação 29.



A geração da alumina na superfície do substrato foi realizada através do tratamento térmico dos suportes metálicos, que foram submetidos a 900°C por 22 h. A quantidade de alumina formada foi calculada pela diferença da massa do substrato metálico antes e depois do tratamento térmico e

o valor médio destas diferenças para os monólitos M1, M2, M3 e M4 e as espumas E40 e E60 estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 – Quantidade de Al_2O_3 formada nos substratos metálicos após o tratamento térmico

Substrato	Massa de Al_2O_3 (g)	Área lateral do substrato (cm^2)	Massa de Al_2O_3 / área lateral do substrato (g/cm^2)
M1	$0,074 \pm 0,005$	623,91	$1,18 \times 10^{-4}$
M2	$0,060 \pm 0,004$	501,90	$1,19 \times 10^{-4}$
M3	$0,038 \pm 0,002$	315,22	$1,20 \times 10^{-4}$
M4	$0,032 \pm 0,002$	274,14	$1,17 \times 10^{-4}$
E40	$0,045 \pm 0,004$	114,90 ^a	$3,92 \times 10^{-4}$
E60	$0,040 \pm 0,020$	159,00 ^a	$2,52 \times 10^{-4}$

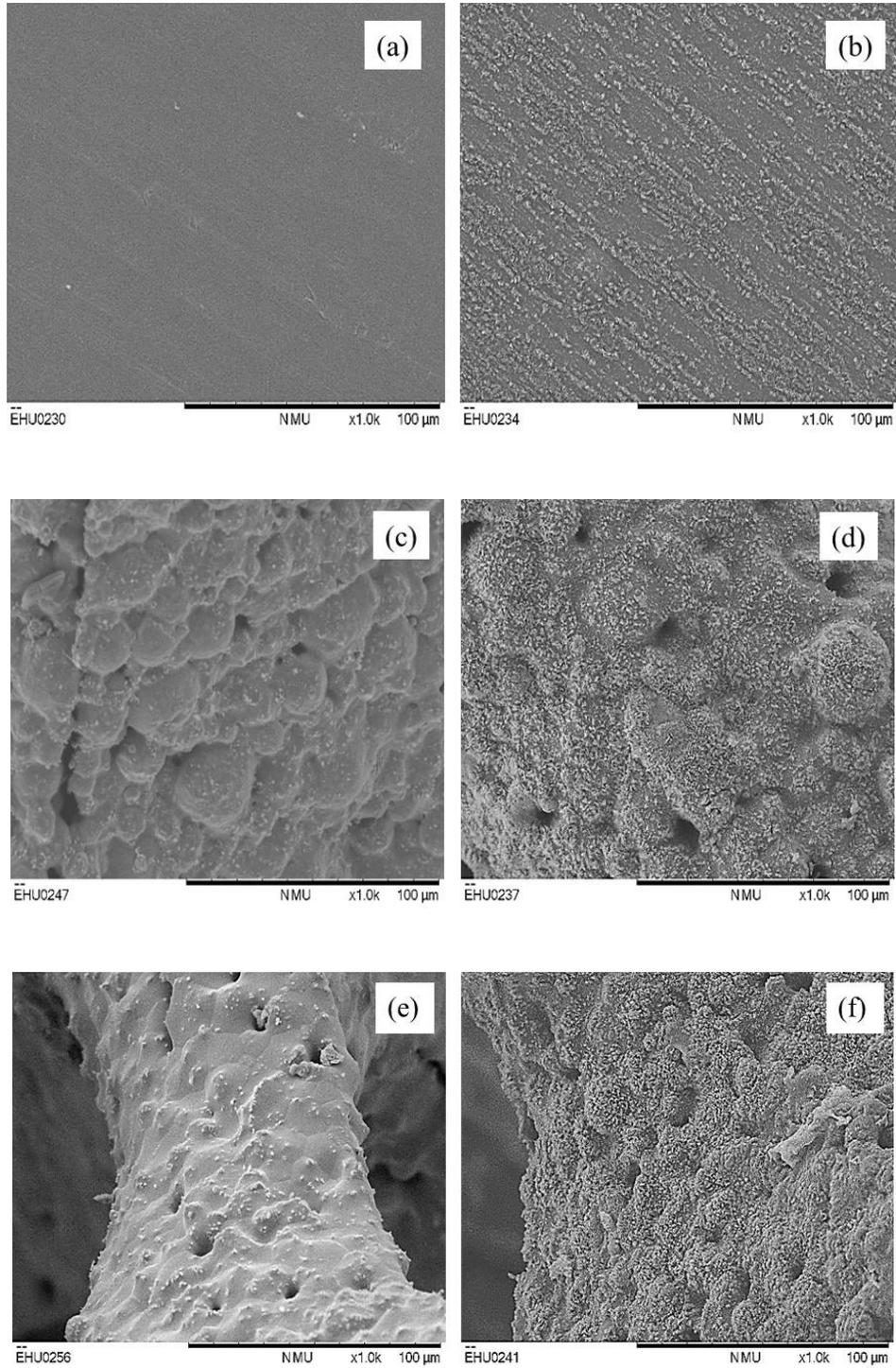
^aDados fornecidos pelo fabricante.

Fonte: O Autor (2023).

Verificou-se que a formação de alumina na superfície do substrato metálico aumentou com o decréscimo do diâmetro dos canais longitudinais. Canais longitudinais com diâmetros menores indicam maior densidade de células e, conseqüentemente, maior área lateral dos monólitos, levando à maior formação de alumina no processo de calcinação dos substratos. No entanto, verificou-se que a massa de alumina gerada por unidade de área lateral para os quatro tipos de monólitos foi praticamente a mesma, indicando que a variação de alumina formada em cada monólito ocorreu devido às diferentes áreas laterais dos substratos. Em contrapartida, a quantidade de alumina formada após a calcinação das espumas apresentou valores próximos aos monólitos M2 e M3. Entretanto, a massa de alumina gerada por unidade de área é bastante superior aos valores dispostos pelos monólitos.

A fim de verificar a rugosidade proporcionada pelo tratamento térmico, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura dos substratos de FeCrAl antes e após a calcinação dos mesmos. A Figura 46 mostra as imagens de MEV das placas de FeCrAl e das espumas E40 e E60 antes e depois do tratamento térmico a 900°C por 22 h.

Figura 46 – Imagens de MEV das placas de FeCrAl (a) antes e (b) após a calcinação e das espumas E40 (c) antes e (d) após a calcinação e E60 (e) antes e (f) após a calcinação



Fonte: O Autor (2023).

Notou-se que os três substratos apresentavam superfície lisa antes do tratamento térmico, enquanto a formação de agulhas de alumina foi observada após a calcinação de todos os suportes metálicos. Estas ranhuras na superfície dos substratos favorecem a ancoragem do catalisador na etapa de recobrimento, proporcionando maior aderência da camada catalítica. Adicionalmente, foi observado que a formação das agulhas de alumina ocorreu de maneira uniforme.

4.2.2.1.2 Recobrimento

O número de recobrimentos necessários para a obtenção dos catalisadores estruturados variou de acordo com o substrato utilizado e a massa depositada almejada. A Tabela 29 mostra o número médio de recobrimentos necessários para recobrir os monólitos M1, M2, M3 e M4 e as espumas E40 e E60 com diferentes massas de catalisador (35, 70 e 100 mg). Foram recobertas sete estruturas de cada tipo de substrato.

Foi possível observar que o aumento da densidade de células dos monólitos acarretou na diminuição do número de recobrimentos necessários para depositar uma mesma quantidade de catalisador. Isto pode ser explicado pelo incremento da área lateral proporcionado pela maior densidade de células, indicando maior superfície disponível para a deposição do catalisador, que foi corroborado pelo aumento da massa depositada por recobrimento à medida que a densidade de células aumentou. Além disso, verificou-se que o número de recobrimentos aumentou com o incremento da massa a ser depositada no mesmo tipo de estrutura. Com relação às espumas, notou-se que o número de recobrimentos para depositar uma mesma quantidade de catalisador foi inferior ao número de recobrimentos dos monólitos, apesar das espumas apresentarem área superficial menor. Isto pode ser justificado pela estrutura tortuosa das espumas, proporcionando uma melhor fixação dos catalisadores. Esta afirmação é comprovada pelo valor superior da massa depositada por recobrimento em relação aos monólitos, que apresentam área lateral bem mais elevadas.

Tabela 29 – Número médio de recobrimentos e massa depositada por recobrimento nos monólitos (M1, M2, M3 e M4) e espumas (E40 e E60) com diferentes massas de catalisador (35, 70 e 100 mg)

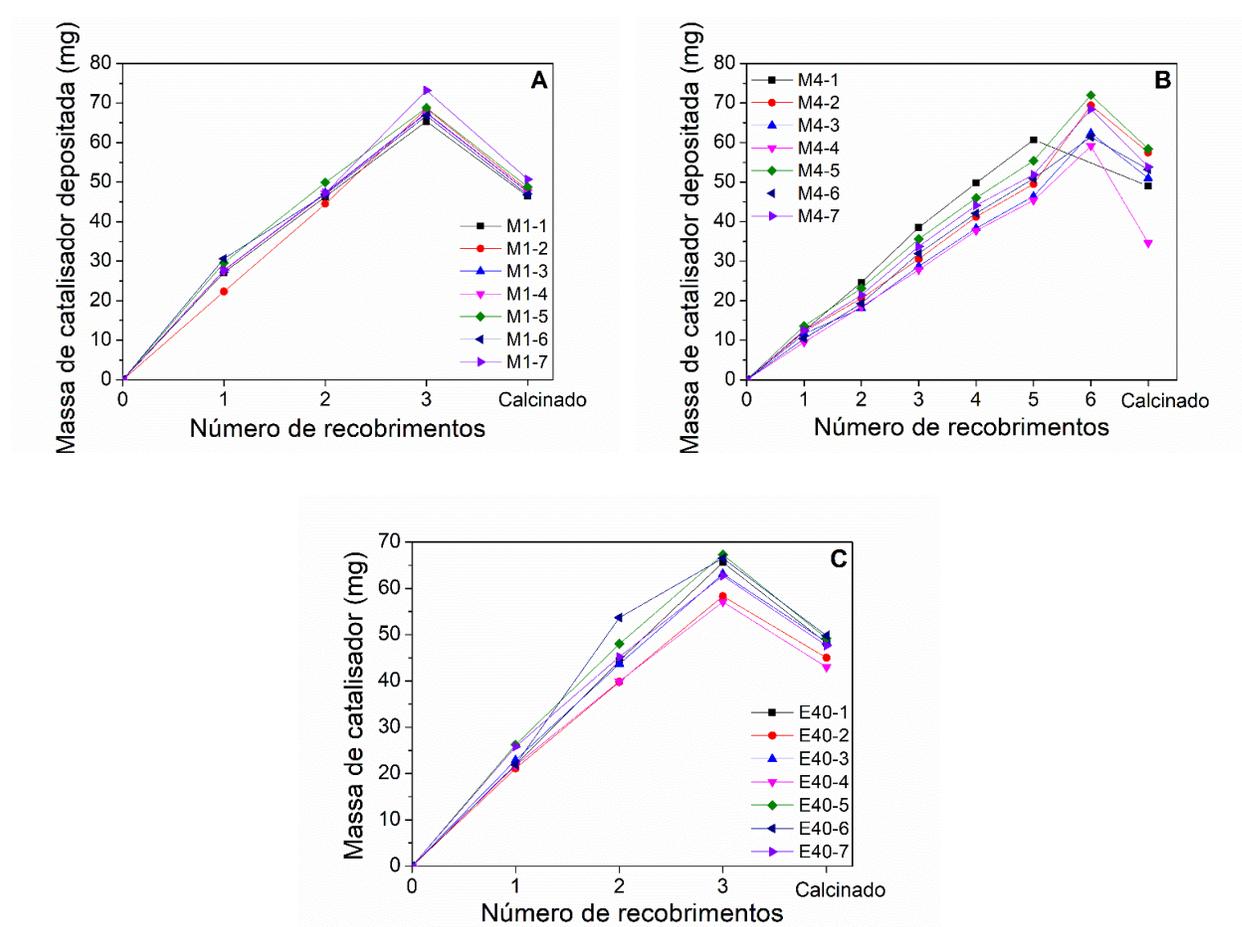
Substrato	Massa final desejada (mg)	Número de recobrimentos	Massa de catalisador / recobrimento (mg)
M1	35	3 ± 0	22,8
	70	$5,3 \pm 0,5$	15,7
	100	$8,3 \pm 0,5$	15,6
M2	100	$10,9 \pm 0,4$	11,0
M3	100	$13,3 \pm 0,8$	9,4
M4	35	$5,9 \pm 0,4$	11,1
	70	$19 \pm 0,8$	5,1
	100	20 ± 1	6,4
E40	35	3 ± 0	21,0
	70	$6,3 \pm 0,5$	15,4
	100	8 ± 1	13,1
E60	35	2 ± 0	26,3
	70	$4,7 \pm 0,5$	18,3
	100	7 ± 0	16,3

Fonte: O Autor (2023).

A fim de avaliar a reprodutibilidade do processo de recobrimento de sistemas estruturados, foram recobertos vários substratos dos tipos M1, M4 e E40 (7 de cada tipo). Este parâmetro é de extrema importância para a obtenção de catalisadores estruturados homogêneos e comparáveis. O número de recobrimentos para depositar 35 mg de catalisador nas estruturas supracitadas está representado na Figura 46.

Verificou-se que a massa de catalisador depositada em todas as estruturas foi superior a 50 mg, apesar da massa almejada ser de 35 mg. A suspensão utilizada no recobrimento contém PVA e o níquel presente na mesma está na forma de nitrato, que serão degradados na etapa de calcinação do sistema estruturado recoberto. Isto é corroborado pela perda de massa apresentada pelos catalisadores calcinados. Entretanto, as massas depositadas nos sistemas estruturados foram levemente superiores a 35 mg mesmo após a calcinação dos catalisadores. Isto poderia ser corrigido através da diminuição de um recobrimento para cada estrutura, no entanto, a massa final obtida depois da calcinação seria inferior a 35 mg, não sendo interessante.

Figura 47 – Reprodutibilidade dos recobrimentos dos substratos metálicos (a) M1, (b) M4 e (c) E40 com 35 mg de catalisador



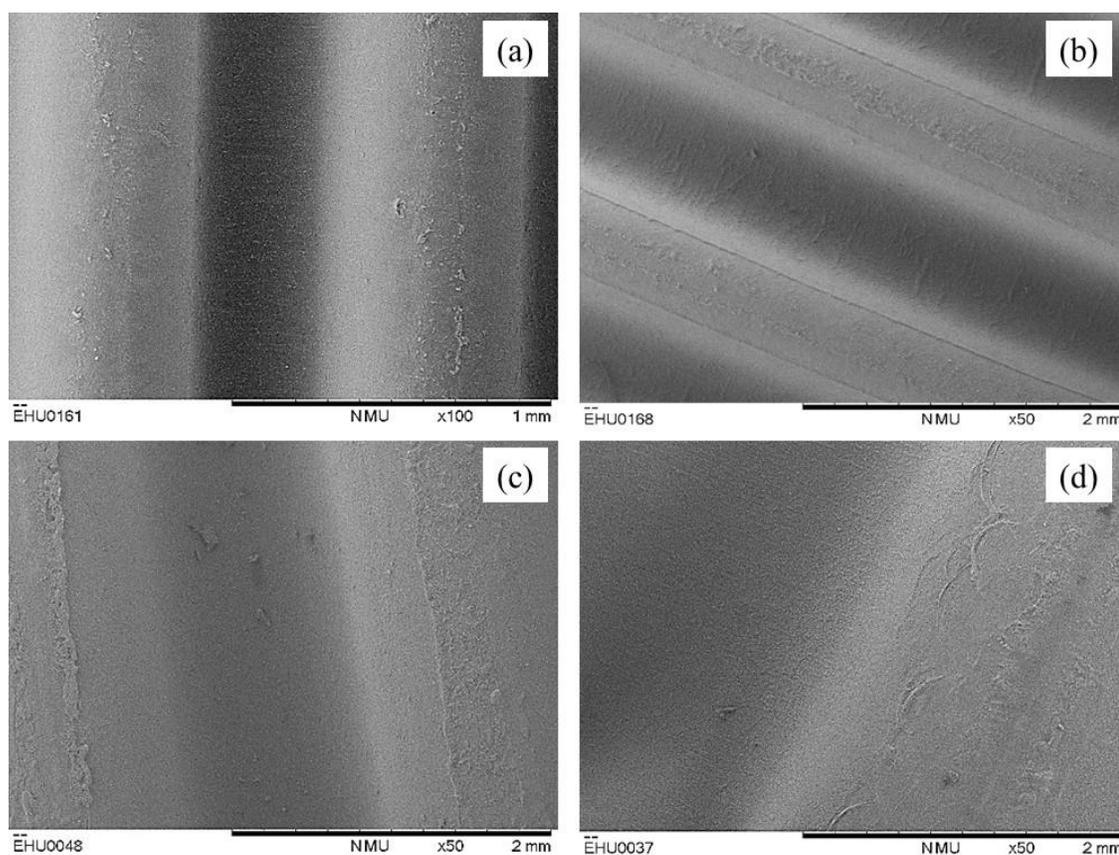
Fonte: O Autor (2023).

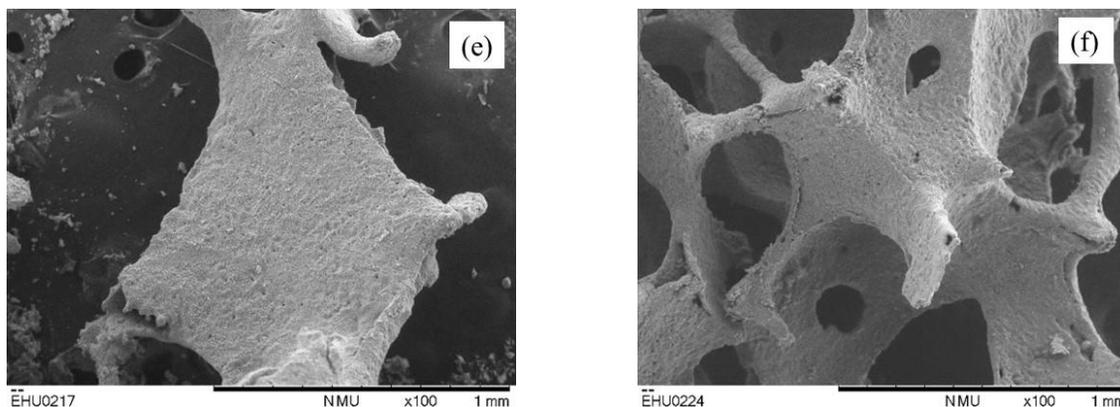
Também foi possível observar que o número de recobrimentos necessário para depositar a massa desejada foi o mesmo para as estruturas do mesmo tipo, além de apresentarem a deposição

de cargas semelhantes em cada recobrimento, evidenciando a reprodutibilidade do processo de recobrimento.

A homogeneidade dos recobrimentos dos monólitos M1, M2, M3 e M4 e das espumas E40 e E60 foi avaliada por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos substratos recobertos, que estão apresentadas na Figura 48. Notou-se uma boa distribuição da camada catalítica sobre a superfície dos substratos metálicos, evidenciando recobrimento homogêneo para todos os catalisadores estruturados. Isto confirmou que o processo de recobrimento das estruturas metálicas foi bastante adequado e satisfatório.

Figura 48 – Imagens de MEV das estruturas recobertas. (a) M1, (b) M2, (c) M3, (d) M4, (e) E40 e (f) E60





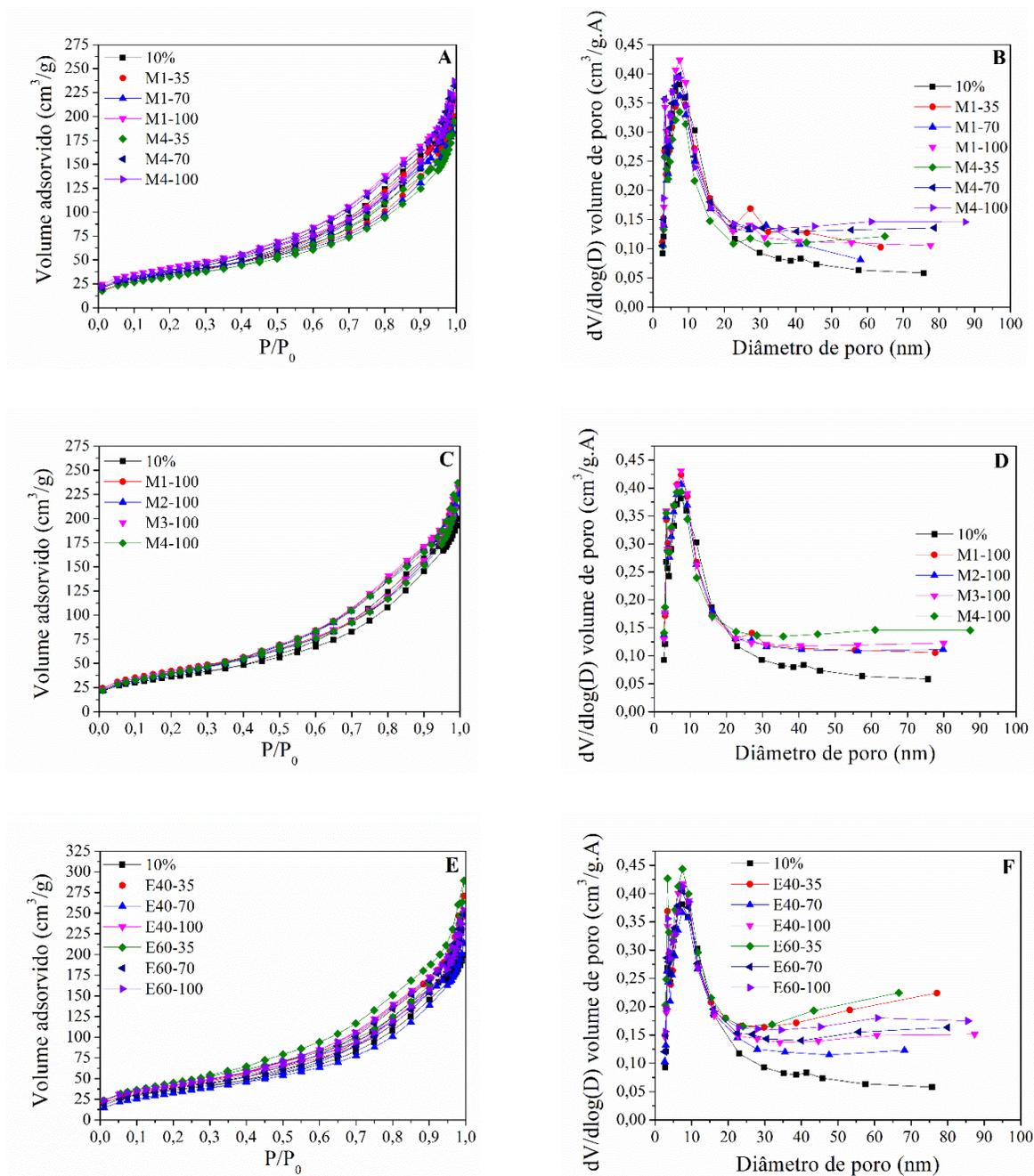
Fonte: O Autor (2023).

4.2.2.1.3 Fisissorção de N_2

As propriedades texturais dos catalisadores estruturados preparados neste trabalho foram investigadas por fisissorção de N_2 . As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e a distribuição de poros dos catalisadores estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 recobertos com 35, 70 e 100 mg de catalisador estão apresentados na Figura 49. As isotermas e a distribuição de poros do catalisador em pó obtido da suspensão 10% em sólidos também são apresentados para efeitos de comparação.

Verificou-se que todos os catalisadores estruturados preparados neste trabalho apresentaram isotermas do tipo IV, que são características de materiais mesoporosos. Adicionalmente, também foi observada histerese do tipo H1, indicando uma estreita faixa de tamanho de poros (ERTL *et al.*, 2008). Isto foi comprovado pela distribuição de poros dos materiais apresentados nas Figuras 4.35B, D e F, onde foi observada uma maior quantidade de poros com tamanho entre 2 e 20 nm. Contudo, a Figura 49F dispõe a presença de uma pequena quantidade de poros com diâmetro acima de 40 nm, que pode estar associada com a estrutura tortuosa característica das espumas. A existência desta pequena quantidade de poros acima de 40 nm também foi observada para os monólitos recobertos com 100 mg.

Figura 49 – Isotermas de fisissorção de N_2 dos (a) monólitos M1 e M4 recobertos com 35, 70 e 100 mg, (c) monólitos M1, M2, M3 e M4 recobertos com 100 mg e (e) espumas E40 e E60 recobertas com 35, 70 e 100 mg; distribuição de poros dos (b) monólitos M1 e M4 recobertos com 35, 70 e 100 mg, (d) monólitos M1, M2, M3 e M4 recobertos com 100 mg e (f) espumas E40 e E60 recobertas com 35, 70 e 100 mg



Fonte: O Autor (2023).

A Tabela 30 mostra a área superficial determinada pelo método BET, assim como o volume e o diâmetro de poros, calculados pelo método BJH, dos catalisadores estruturados em M1, M2, M3, M4, E40 e E60 com diferentes massas de catalisador depositadas.

Tabela 30 – Propriedades texturais dos catalisadores estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 com 35, 70 e 100 mg de catalisador depositado

Catalisador	S_{BET} (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poro (nm)
Pó susp. 10%	127	0,31	9,5
M1-35	129	0,33	10,3
M1-70	132	0,30	9,0
M1-100	153	0,34	9,0
M2-100	146	0,35	9,5
M3-100	150	0,36	9,6
M4-35	121	0,30	10,0
M4-70	140	0,36	10,2
M4-100	147	0,37	9,9
E40-35	150	0,42	11,2
E40-70	126	0,33	10,5
E40-100	155	0,38	9,8
E60-35	167	0,45	10,7
E60-70	144	0,38	10,7
E60-100	154	0,39	10,2

Fonte: O Autor (2023).

Notou-se que os catalisadores estruturados apresentaram área superficial bem semelhantes, sendo observado um pequeno aumento para os catalisadores recobertos com 100 mg. Isto pode estar relacionado com a presença de uma pequena quantidade de poros com tamanho acima de 40 nm, conforme visto na distribuição de poros das Figuras 4.35B, D e F. Pelo mesmo motivo, verificou-se que as espumas apresentaram área superficial levemente superior às demais estruturas. A presença destes poros maiores acarretou no leve aumento do diâmetro médio de poros destas amostras. Em contrapartida, o volume de poros dos catalisadores foi bem similar.

4.2.2.1.4 *Quimissorção de CO*

As propriedades metálicas, como diâmetro de cristal de Ni, dispersão e área metálica, dos catalisadores estruturados foram estudados por quimissorção de CO, cujos resultados estão apresentados na Tabela 31.

Como pôde ser observado na Tabela 31, todos os catalisadores estruturados apresentaram dispersão inferior ao catalisador em pó obtido da calcinação da suspensão. Isto pode ser justificado pelo fato de o catalisador depositado nos substratos estar disposto em camadas, propiciando a aglomeração de partículas de Ni nos poros e ranhuras do suporte metálico, aumentando o tamanho do cristal metálico e, conseqüentemente, diminuindo a dispersão da fase ativa. Também foi verificado que grande parte dos sistemas estruturados apresentou valores de dispersão e área metálicas bastante similares e inferiores a 4% e $4 \text{ m}^2/\text{g}$ de amostra, com exceção da espuma E60 com massa depositada de 35 mg, que apresentou valores mais próximos ao catalisador em pó. Isto pode estar relacionado com uma melhor distribuição do catalisador nos poros da espuma E60, apesar de todas as estruturas terem apresentado recobrimentos homogêneos, conforme visto na seção 4.2.2.1.2. (Recobrimento).

Adicionalmente, notou-se uma leve tendência de diminuição da dispersão metálica, acompanhada da redução da área metálica, para os sistemas estruturados de mesmo tipo com massa de catalisador depositada mais elevada. O aumento da massa depositada em uma mesma estrutura proporciona o aumento da espessura da camada catalítica, dificultando a acessibilidade dos sítios ativos presentes nas camadas mais internas e acarretando na aglomeração das partículas de Ni nos poros das camadas de catalisador, cuja porosidade aumenta com o incremento da massa depositada (AMORRORTU, 2022). Conseqüentemente, a aglomeração dos sítios metálicos promove o incremento do tamanho das partículas de Ni, resultando na diminuição da dispersão e área metálica

do catalisador. Por outro lado, este efeito da espessura da camada de catalisador para os sistemas estruturados com diferentes densidades de células e poros com a mesma massa de catalisador depositado não foi significativo.

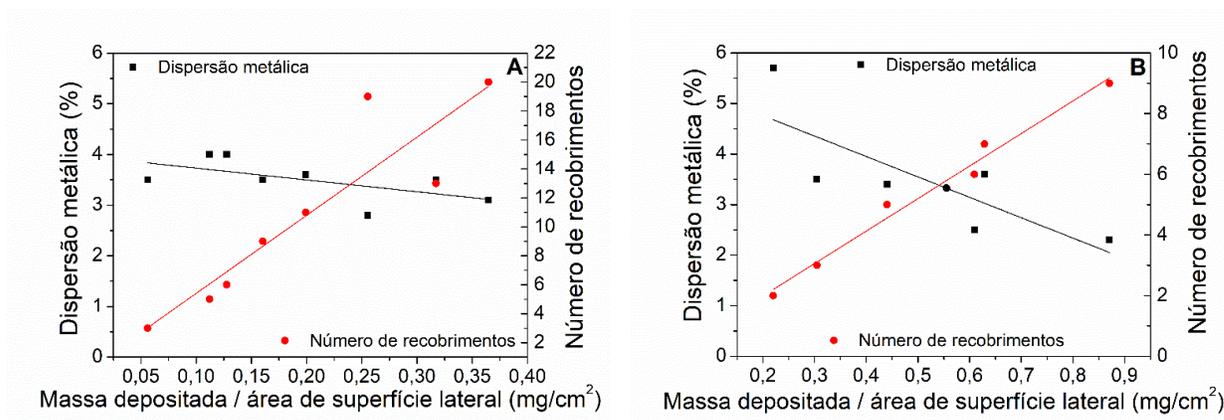
Tabela 31 – Propriedades metálicas dos catalisadores estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 com 35, 70 e 100 mg de catalisador depositado

Catalisador	Dispersão metálica (%)	Área metálica (m ² /g de amostra)	Diâmetro de Ni (nm)
Pó susp. 10%	6,1	6,1	16,5
M1-35	3,5	3,5	29,2
M1-70	4,0	3,9	25,6
M1-100	3,5	3,5	25,6
M2-100	3,6	3,5	28,5
M3-100	3,5	3,5	28,9
M4-35	4,0	4,0	25,4
M4-70	2,8	2,8	35,9
M4-100	3,1	3,1	32,3
E40-35	3,5	3,5	29,3
E40-70	2,5	2,5	41,2
E40-100	2,3	2,3	43,9
E60-35	5,7	5,7	17,7
E60-70	3,4	3,4	30,1
E60-100	3,6	3,6	28,3

Fonte: O Autor (2023).

A Figura 50 relaciona a dispersão metálica dos catalisadores com a carga específica depositada e o número de recobrimentos das estruturas. A carga específica depositada consiste na quantidade de catalisador recoberto por unidade de área da superfície lateral do substrato.

Figura 50 – Efeito da carga específica de catalisador depositada na dispersão metálica e número de recobrimentos dos sistemas estruturados do tipo (a) monólito e (b) espumas



Fonte: O Autor (2023).

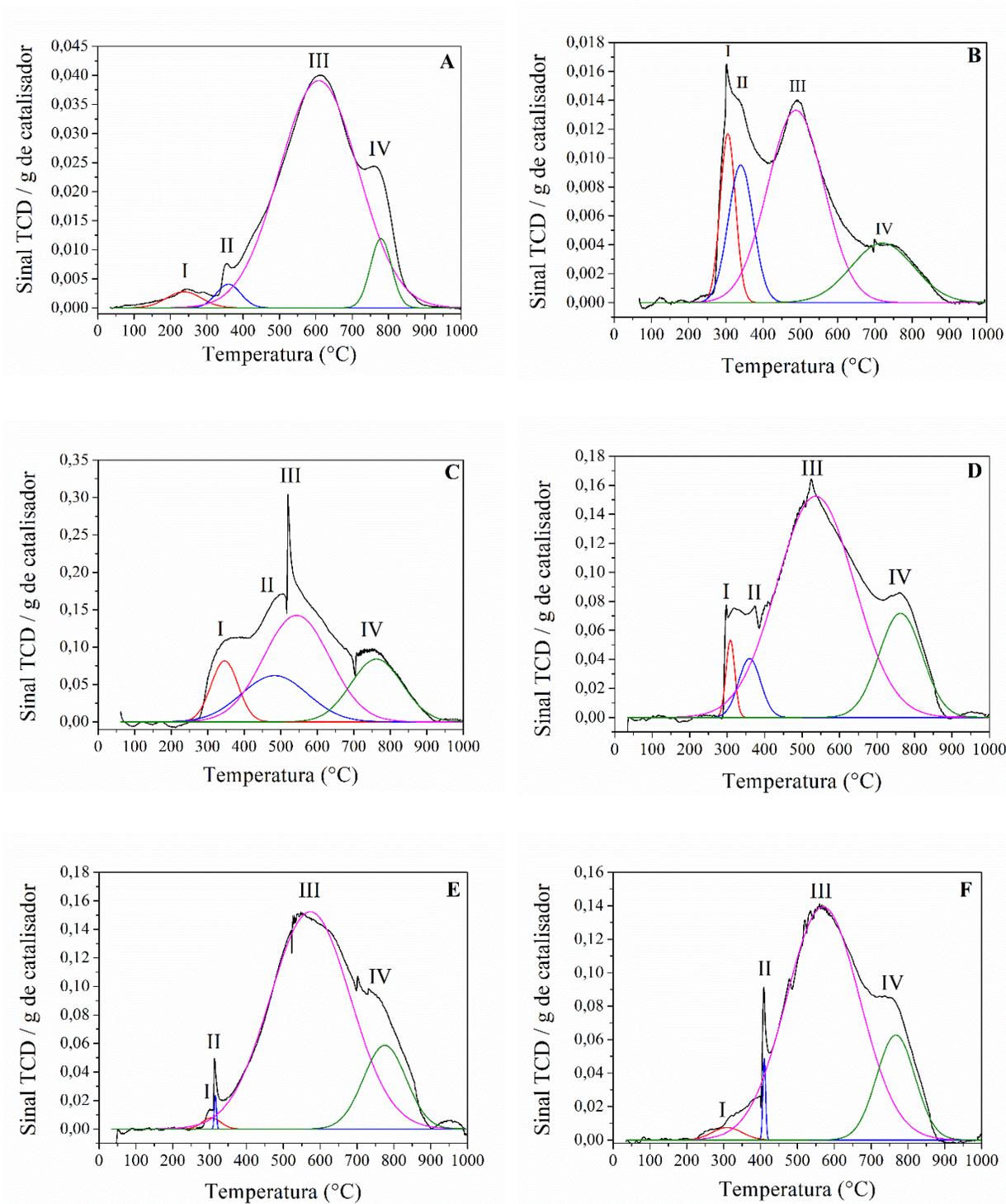
Foi possível observar que o aumento da carga específica necessitou de um maior número de recobrimentos, indicando o incremento da espessura da camada catalítica e resultando no decréscimo da dispersão dos sítios ativos para ambos os sistemas estruturados. Isto corroborou com o aumento do tamanho dos cristais de Ni, sugerindo que a espessura da camada catalítica influencia na aglomeração das partículas metálicas.

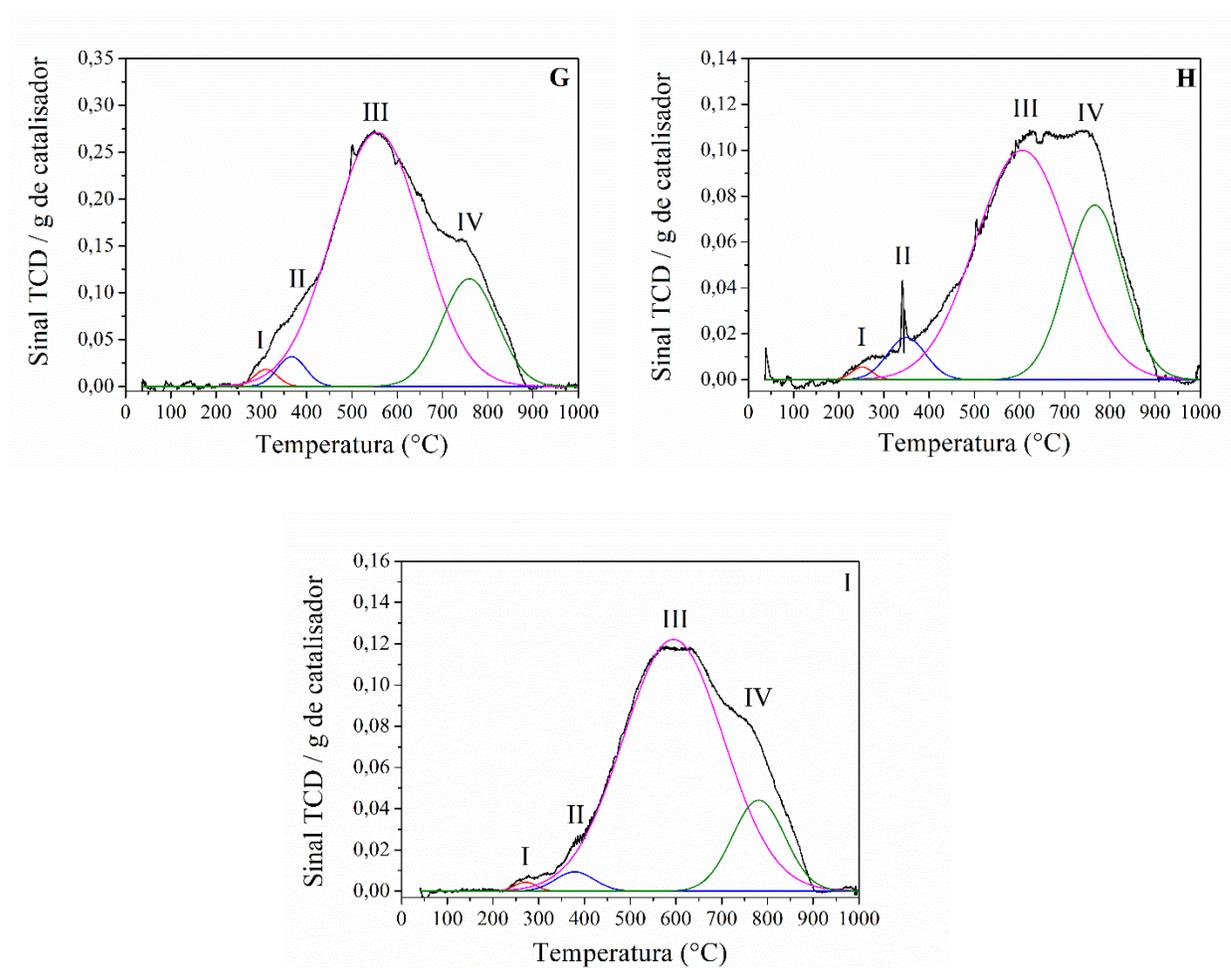
4.2.2.1.5 Redução à temperatura programada de H₂ (RTP-H₂)

A interação metal-suporte, bem como as espécies reduzíveis e a redutibilidade dos catalisadores estruturados foram investigadas pela redução à temperatura programada de H₂. Os perfis de temperatura dos monólitos e espumas estão dispostos nas Figuras 51 e 52. O perfil de RTP do catalisador em pó obtido da calcinação da suspensão de 10% em sólidos está apresentado na Figura 51 para efeitos de comparação.

Figura 51 – Perfis de RTP do (a) catalisador em pó obtido da suspensão com 10% em sólidos e dos monólitos (b) M1-35, (c) M1-70, (d) M1-100, (e) M2-100, (f) M3-100, (g) M4-35, (h) M4-70 e (i) M4-

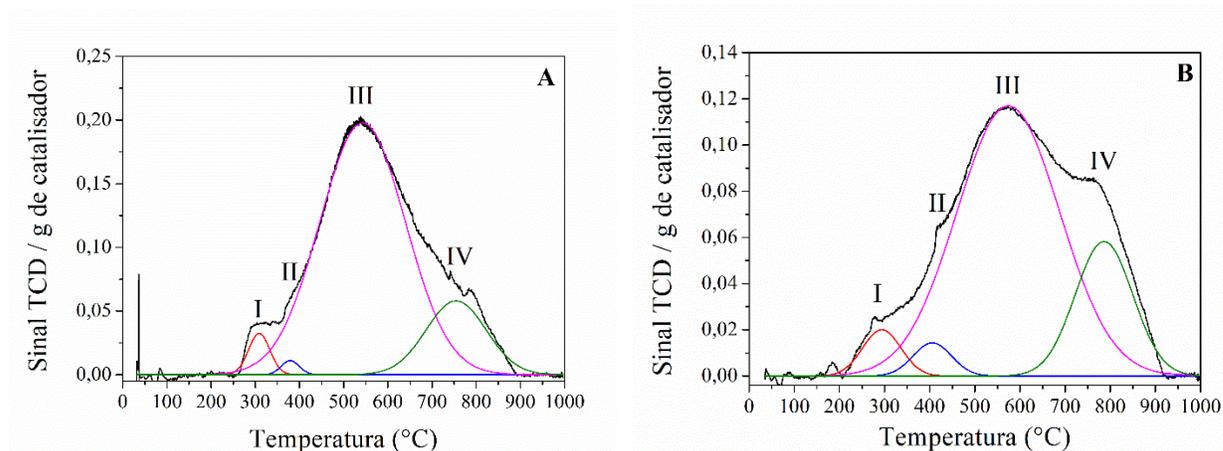
100

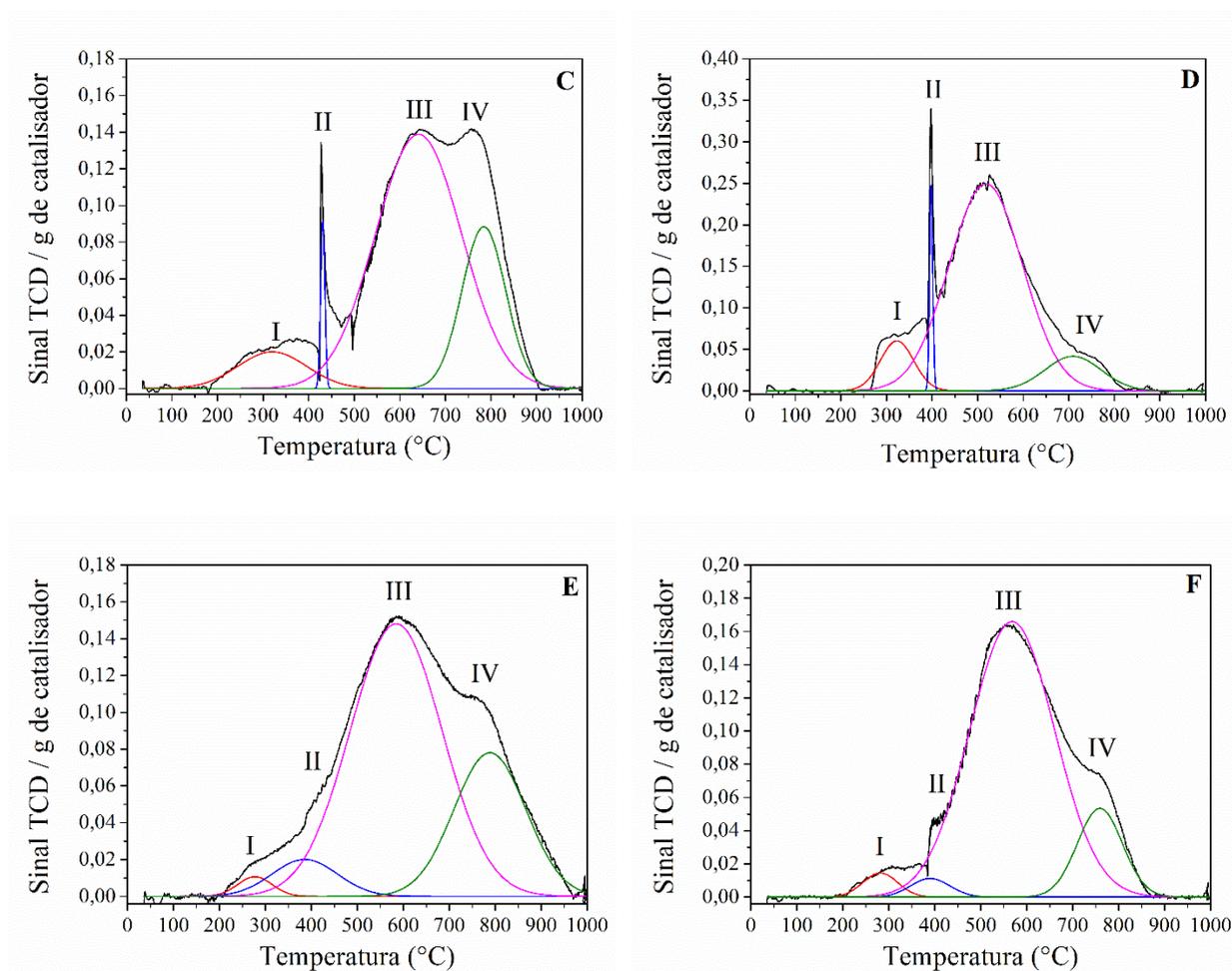




Fonte: O Autor (2023).

Figura 52 – Perfis de RTP das espumas (a) E40-35, (b) E40-70, (c) E40-100, (d) E60-35, (e) E60-70 e (f) E60-100





Fonte: O Autor (2023).

As Figuras 51 e 52 mostraram que todos os catalisadores estruturados apresentaram quatro tipos de espécies reduzíveis, que foram identificadas com base na literatura (BIAN *et al.*, 2021; MO *et al.*, 2019; ŚWIRK *et al.*, 2021a). A redução destas espécies ocorre nas faixas de temperatura de 220 a 320°C, 350 a 450°C, 540 a 650°C e 730 a 820°C. As espécies do tipo I podem estar relacionadas com cristais de NiO fracamente adsorvidos no suporte, ao passo que partículas de NiO com interação metal-suporte moderada podem ser associadas a espécie II. Em relação às espécies III e IV, estas podem ser atreladas a partículas de NiO fortemente adsorvidas na céria-alumina e formação de aluminato de níquel nos catalisadores, respectivamente. Também foi observada maior presença de espécies de NiO com forte interação metal-suporte, seguidas de NiAl_2O_4 para todos os catalisadores. Isto pode ser corroborado pela fração percentual de cada espécie para os

catalisadores, que está apresentada na Tabela 32. O consumo de hidrogênio por grama de amostra, assim como a redutibilidade dos catalisadores também são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 – Consumo de H₂ nas análises de RTP, redutibilidade e frações percentuais das espécies redutíveis presentes no catalisador em pó proveniente da suspensão de 10% em sólidos em todos os catalisadores estruturados

Catalisador	Consumo		Frações da área total (%)			
	de H ₂ (cm ³ /g STP)	Redutibilidade (%)	I	II	III	IV
Pó susp. 10%	62,44	110	2,7	2,8	86,7	7,8
M1-35	78,70	138	12,5	16,7	52,7	18,1
M1-70	67,80	119	11,0	20,4	47,0	21,6
M1-100	55,84	98	2,9	5,5	72,5	19,1
M2-100	55,22	97	2,0	1,3	82,0	16,7
M3-100	43,21	76	1,7	1,0	78,7	18,6
M4-35	60,29	106	1,3	2,8	76,1	19,8
M4-70	46,13	81	0,8	4,8	64,6	29,8
M4-100	45,36	80	0,6	2,4	81,6	15,4
E40-35	69,68	123	3,2	0,9	79,5	16,4
E40-70	51,72	91	4,6	3,3	72,1	20,0
E40-100	46,07	81	7,8	2,1	68,1	22,0
E60-35	88,99	157	8,6	3,4	78,1	9,9
E60-70	54,98	97	1,8	6,2	65,3	26,7

E60-100	53,62	94	2,9	2,5	80,8	13,8
---------	-------	----	-----	-----	------	------

Fonte: O Autor (2023).

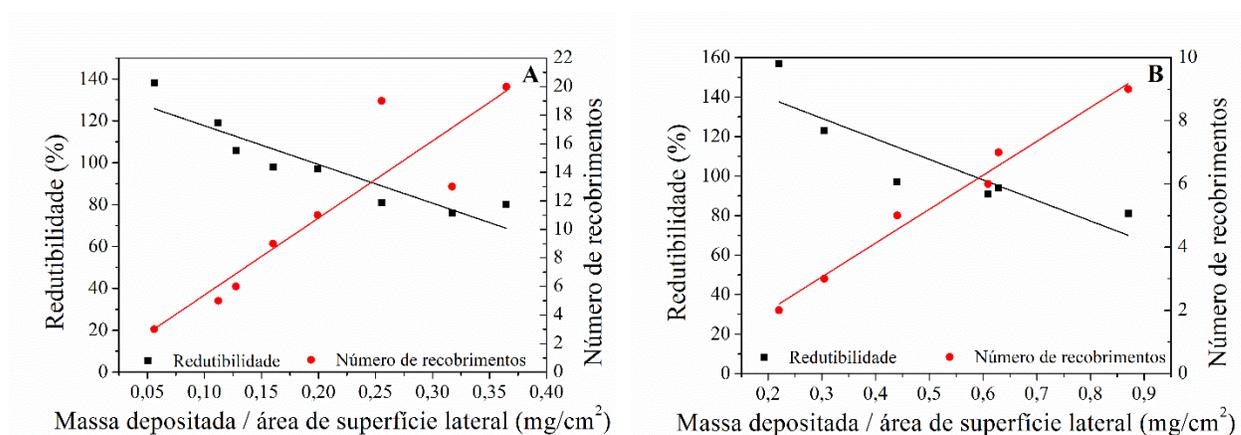
Verificou-se que alguns catalisadores apresentaram redutibilidade acima de 100%, que pode ser explicado pela redução de parte da céria presente no suporte catalítico, conforme discutido na seção 4.2.1.3. Ademais, também foi observado que o aumento da massa depositada em um mesmo tipo de estrutura acarretou a diminuição da redutibilidade do catalisador estruturado, sendo corroborado pelo menor consumo de hidrogênio nas análises de RTP e pelo aumento da temperatura de redução das amostras, conforme observado nos perfis de temperatura das Figuras 51 e 52. Comportamento semelhante foi verificado para as estruturas com densidade de canais ou poros diferentes depositados com a mesma carga de catalisador. Isto pode estar relacionado com o incremento da espessura da camada catalítica depositada nos sistemas estruturados, dificultando o acesso das moléculas de H₂ aos cristais de Ni das camadas mais internas. O aumento da espessura da camada catalítica pode ter provocado o aprisionamento de espécies de Ni, evidenciado pela maior formação das espécies de óxido de níquel com forte interação metal-suporte e de aluminato de Ni. Esta diminuição da acessibilidade às partículas de óxido de níquel pode estar relacionada com a maior formação de NiAl₂O₄ nos catalisadores estruturados em detrimento ao catalisador em pó obtido da suspensão de 10% em sólidos.

O efeito da espessura da camada catalítica na redutibilidade dos catalisadores estruturados foi comprovado pelos resultados apresentados na Figura 53, que mostra a relação da carga específica de catalisador depositada com o número de recobrimentos e a redutibilidade dos sistemas estruturados.

Foi constatado que para aumentar a carga específica de catalisador recoberto, que consiste na quantidade de catalisador depositado por unidade de área de superfície lateral, no sistema estruturado é necessário um maior número de recobrimentos, garantindo recobrimentos mais homogêneos. Em contrapartida, o empilhamento das camadas catalíticas dificulta o acesso às partículas metálicas depositadas nos primeiros recobrimentos, ou seja, que estão presentes nas camadas mais internas. Isto levou à diminuição da redutibilidade dos catalisadores com camadas mais espessas. Adicionalmente, o recobrimento dos substratos metálicos com as partículas de Ni dissolvidas na suspensão sugere a aglomeração destas devido a sua interação com o substrato metálico, que se acumulam nos poros menores formando cristais de tamanho mais elevado à

medida que o número de recobrimentos aumenta, conforme reportado por Amorrortu (2022). Isto acarreta a diminuição da redutibilidade dos sistemas estruturados, visto que somente as espécies de Ni superficiais são reduzidas. Este aumento das partículas de Ni para catalisadores com maior espessura de camada catalítica foi corroborado pelos resultados de quimissorção de CO, apresentados na seção 4.2.2.1.4.

Figura 53 – Efeito da carga específica de catalisador depositada na redutibilidade e número de recobrimentos dos sistemas estruturados do tipo (a) monólito e (b) espuma



Fonte: O Autor (2023).

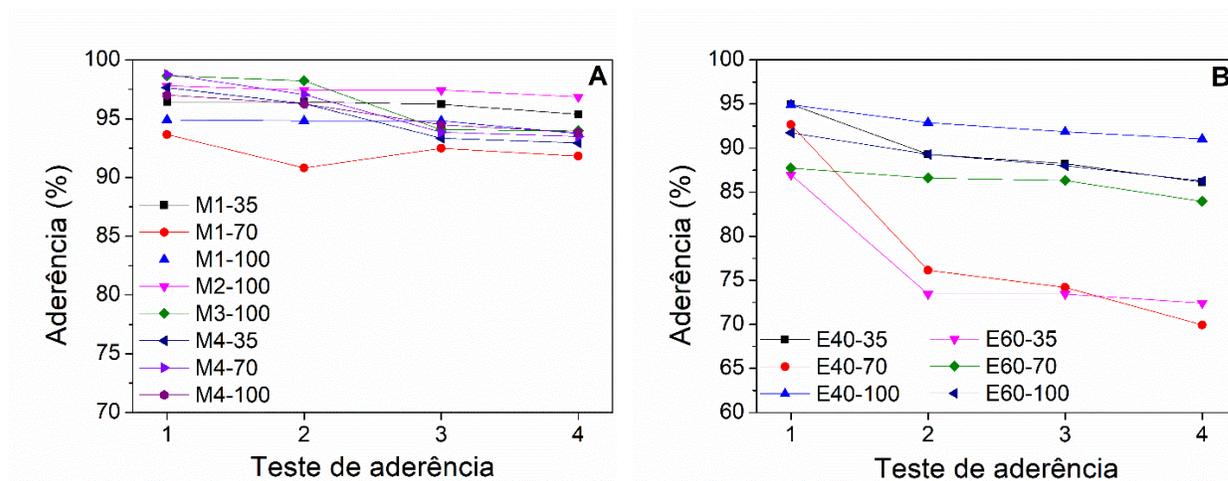
4.2.2.1.6 Teste de aderência

A aderência da camada catalítica ao substrato metálico é uma propriedade importante de estudo dos sistemas estruturados, já que o manuseio e a operação destes catalisadores podem provocar perda de massa depositada. Desta forma, foram realizados 4 testes de aderência consecutivos dos catalisadores estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 recobertos com 35, 70 e 100 mg de catalisador, cujos resultados estão dispostos na Figura 54.

Verificou-se que todos os monólitos apresentaram aderência adequada, visto que foram obtidos valores acima de 90% de aderência mesmo após 4 testes consecutivos. Isto pode ser justificado por diversos fatores. Primeiramente, a formação de agulhas de alumina na superfície do substrato de FeCrAl após a calcinação a 900°C por 22 h proporciona o aumento da rugosidade da superfície, favorecendo a fixação da camada catalítica (ALMEIDA *et al.*, 2011). Outro fator importante é a utilização de alumina coloidal na suspensão de recobrimento, que interage com a alumina presente no suporte catalítico, atuando como ligante e auxiliando a ancoragem do

catalisador ao substrato (PÉREZ-MIQUEO; SANZ; MONTES, 2022). Adicionalmente, o tamanho da partícula na etapa de preparação da suspensão também influencia a aderência do filme catalítico ao substrato (ECHAVE *et al.*, 2013). Também foi observado que a densidade de canais dos monólitos não teve influência significativa na aderência do filme catalítico. Entretanto, os monólitos M3 e M4 apresentaram aderência levemente inferior aos monólitos M1 e M2, que pode estar relacionado com a menor área de superfície lateral dos primeiros monólitos (BRUSSINO *et al.*, 2018).

Figura 54 – Teste de aderência dos (a) monólitos e (b) espumas recobertos com 35, 70 e 100 mg de catalisador



Fonte: O Autor (2023).

Com relação às espumas, foi possível observar que apresentaram aderência inferior aos monólitos, mesmo assim a perda de massa após os testes de aderência não foi significativa para grande parte das espumas. Esta aderência das espumas inferior à aderência dos monólitos pode estar relacionada com a menor área de superfície lateral das estruturas de porosidade aberta, indicando maior espessura da camada catalítica depositada para uma mesma massa de catalisador, que influencia na coesão e adesão do filme catalítico ao substrato (ALMEIDA *et al.*, 2010). Por outro lado, as espumas E40-70 e E60-35 apresentaram grande perda de massa após o primeiro teste, chegando a 70% de aderência, aproximadamente. Isto pode ser justificado pela fragilidade destas estruturas, que podem quebrar ou perder fragmentos durante o seu manuseio. Em contrapartida, verificou-se aderência praticamente idêntica após os testes seguintes para estas estruturas,

evidenciando que a perda de massa observada no primeiro teste ocorreu devido a algum motivo pontual, que pode ter sido a perda de algum fragmento.

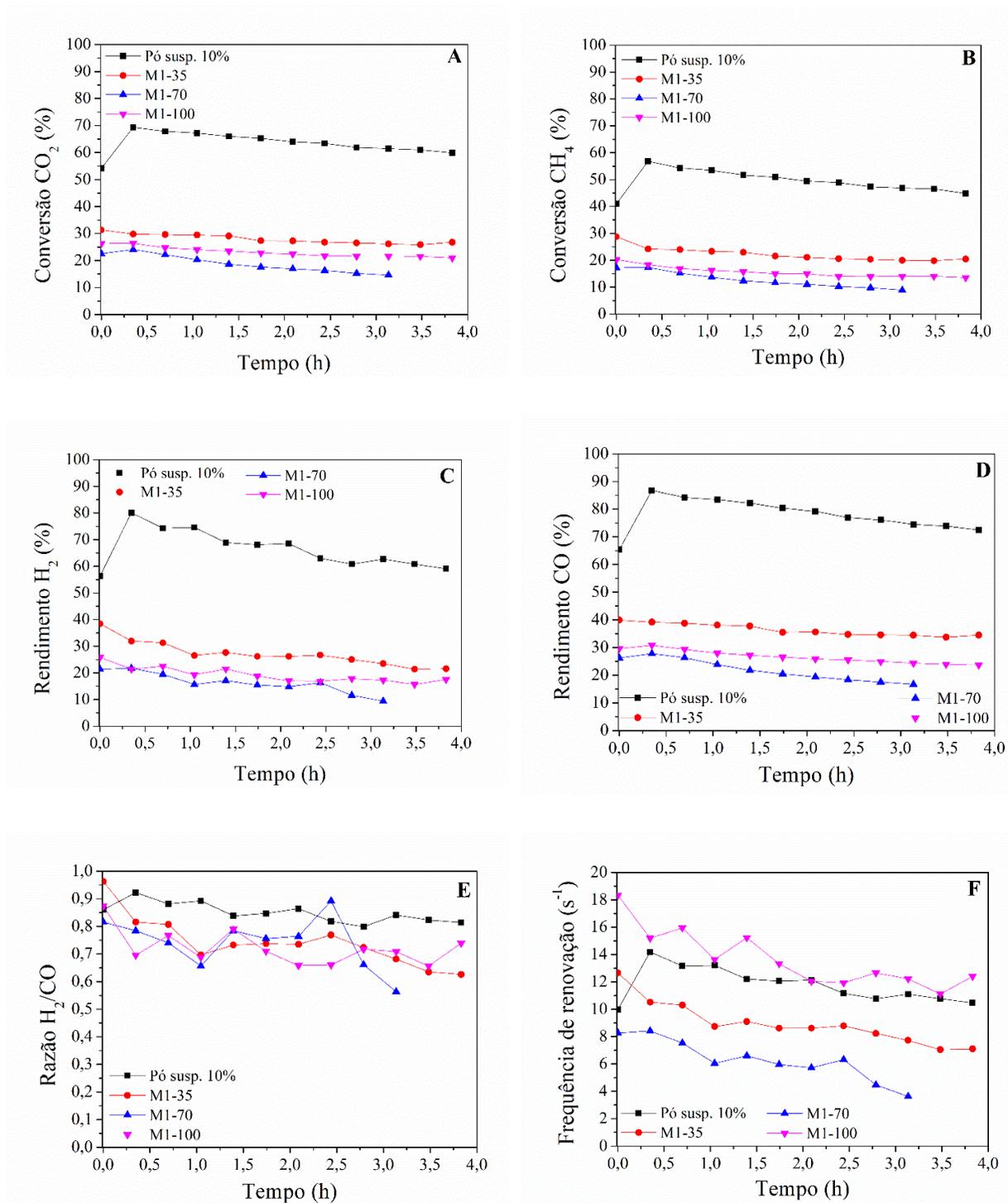
4.2.2.2 Avaliação catalítica

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos da avaliação catalítica dos catalisadores estruturados estudados neste trabalho frente a reação de reforma seca do metano realizada à temperatura de 650°C e velocidade espacial de $4000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Foram avaliados os efeitos da massa de catalisador depositado, assim como a influência do tipo de estrutura na reação de RSM. Concluindo o estudo, testes de estabilidade comparando o catalisador em pó e os catalisadores estruturados em monólito e espuma foram avaliados.

4.2.2.2.1 Efeito da carga depositada

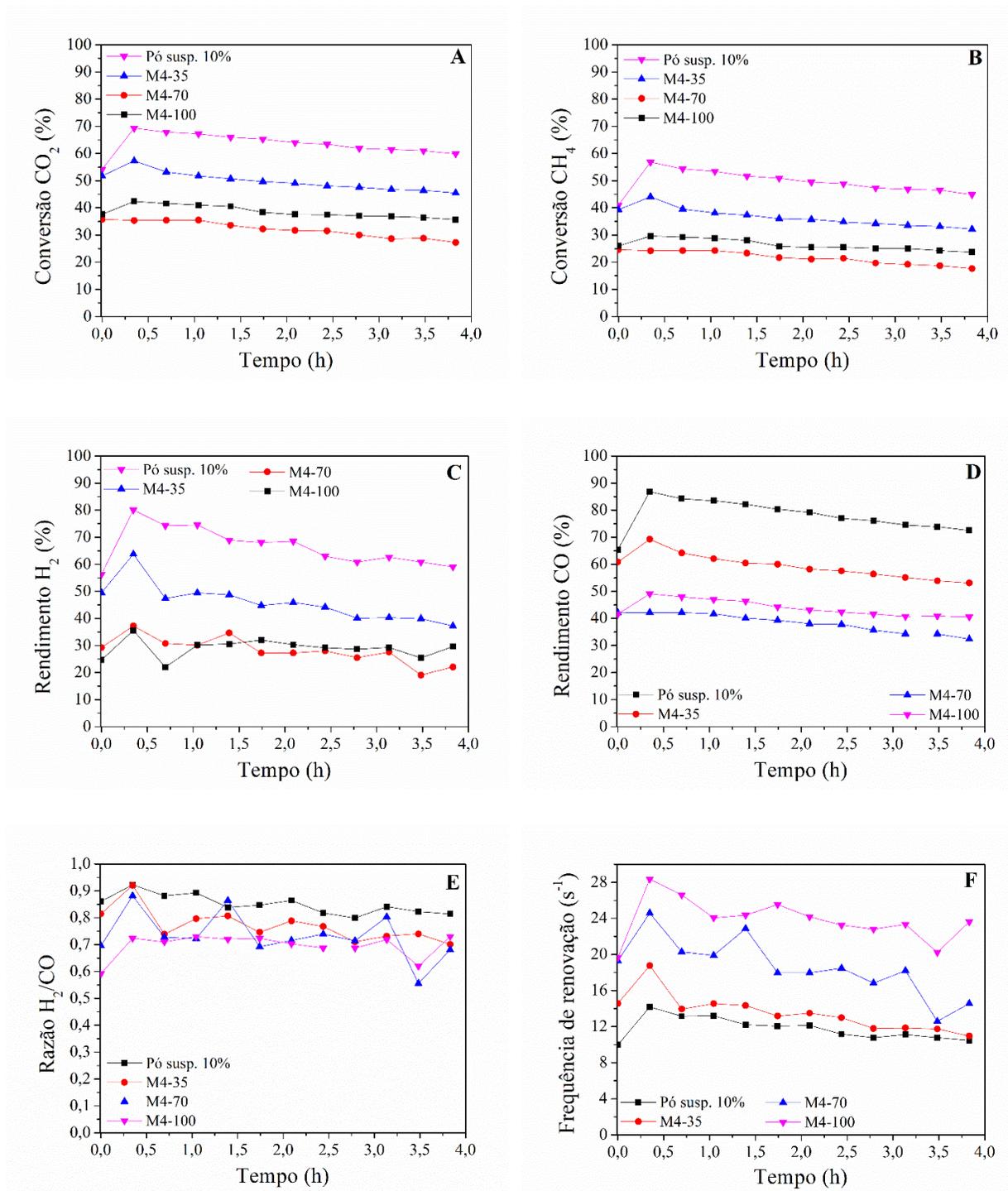
Foi investigada a influência da massa de catalisador depositada nos substratos estruturados do tipo monólito M1 e M4 e espuma E40 e E60 no desempenho dos catalisadores na RSM. As Figuras 55 e 56 apresentam os resultados catalíticos obtidos para as estruturas M1 e M4, respectivamente, em termos de conversão de CH_4 e CO_2 , rendimentos de H_2 e CO , relação H_2/CO e frequência de renovação. Os resultados do teste catalítico do catalisador em pó proveniente da suspensão com 10% em sólidos também estão dispostos para comparação dos sistemas em pó e estruturado.

Figura 55 – Desempenho catalítico do catalisador em pó e do monólito M1 recoberto com 35, 70 e 100 mg. Conversões de (a) CO_2 e (b) CH_4 , rendimentos de (c) H_2 e (d) CO , (e) razão molar H_2/CO e (f) frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

Figura 56 - Desempenho catalítico do catalisador em pó e do monólito M4 recoberto com 35, 70 e 100 mg. Conversões de (a) CO_2 e (b) CH_4 , rendimentos de (c) H_2 e (d) CO , (e) razão molar H_2/CO e (f) frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

Foi observado que o catalisador em pó apresentou valores para conversões de CH_4 e CO_2 superiores aos valores apresentados por ambos os sistemas estruturados (M1 e M4). Isto pode estar relacionado com a dispersão mais elevada do catalisador em pó em detrimento aos catalisadores estruturados, conforme observado nos resultados de quimissorção de CO. Os sistemas monolíticos apresentaram tamanho de cristal de Ni mais elevado, proporcionando menor disponibilidade de sítios ativos, resultando em menor dispersão. De acordo com a literatura, a dispersão da fase ativa está diretamente relacionada com a atividade do catalisador (ARAMOUNI *et al.*, 2018; AZANCOT *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2021). Além disso, o catalisador em pó apresentou maior redutibilidade em relação aos sistemas estruturados, tornando-se relevante pois as partículas de níquel reduzidas são as responsáveis pela quebra da ligação C-H. Adicionalmente, as partículas do catalisador em pó se encontram empacotadas nos reatores de leito fixo, que proporciona maior turbulência ao meio reacional do que os reatores que utilizam catalisadores estruturados. No caso dos monólitos, os catalisadores estão dispostos nos canais longitudinais destas estruturas, que permitem um fluxo laminar ao leito catalítico. Isto pode acarretar a diminuição da atividade do catalisador.

Devido à maior atividade apresentada pelo sistema em pó, também foram verificados rendimentos de H_2 e CO mais elevados para o catalisador convencional, bem como valores superiores da razão H_2/CO . Os valores da relação H_2/CO inferiores à unidade indicam a ocorrência da reação RWGS (ARAMOUNI *et al.*, 2018). Em contrapartida, a frequência de renovação do catalisador em pó foi inferior aos catalisadores estruturados. Isto pode ser justificado pela maior dispersão do catalisador convencional, indicando maior interação metal-suporte, que dificulta a interação do sítio ativo com os gases reagentes (RANJEKAR; YADAV, 2021). Porém, o catalisador em pó apresentou maior rendimento de hidrogênio e de monóxido de carbono. Logo, a maior disponibilidade de sítios ativos do catalisador em pó parece compensar a menor produção de hidrogênio por sítio metálico por segundo.

Avaliando os sistemas monolíticos recobertos com diferentes quantidades de catalisador, verificou-se que os sistemas estruturados recobertos com 35 mg apresentaram maiores conversões de metano e dióxido de carbono, resultando em maiores rendimentos de H_2 e CO. Isto pode ser justificado pelo mesmo motivo apresentado para a diferença de atividade entre os sistemas em pó e estruturados. O catalisador estruturado com menor massa de catalisador dispõe de uma camada catalítica menos espessa, que favoreceu a melhor dispersão dos sítios ativos. Além disso, a camada catalítica mais fina reduz a limitação da difusão interna dos gases na camada (ALMEIDA *et al.*,

2011). Conseqüentemente, os monólitos M1-35 e M4-35 apresentaram menor frequência de renovação dos sítios metálicos do que os monólitos recobertos com cargas mais elevadas, sendo explicado pela maior interação da fase ativa com o suporte, devido a maior dispersão metálica.

Por outro lado, era esperado que os sistemas M1-70 e M4-70 apresentassem atividade superior aos sistemas M1-100 e M4-100, respectivamente, pois os sistemas recobertos com 70 mg de catalisador apresentaram melhor dispersão e redutibilidade do que os sistemas recobertos com 100 mg de catalisador, conforme observado nos resultados de quimissorção de CO e redução à temperatura programada, respectivamente. Entretanto, o comportamento oposto foi observado nas Figuras 55 e 56. Além da dispersão metálica e da redutibilidade das espécies presentes no catalisador, outro fator que pode influenciar a atividade catalítica de um sistema é a temperatura global, já que a reação de reforma seca do metano é altamente endotérmica, necessitando de temperaturas elevadas. No trabalho desenvolvido por Sanz *et al.*, (2016), foi observado que a condutividade térmica dos catalisadores estruturados desempenha função importante na transferência de calor no meio reacional, afetando a temperatura global de reações com elevada endotermicidade.

As condutividades axial e radial efetivas dos monólitos M1, M2, M3 e M4, assim como das espumas E40 e E60 foram calculadas por Saragueta (2021) através das Equações 26, 27 e 28. Os valores obtidos podem ser observados na Tabela 33, juntamente com a fração de vazio e a densidade de células ou poros do sistema estruturado.

Foi possível observar que o decréscimo da densidade de canais e, conseqüentemente, o aumento da fração de vazio dos monólitos acarretaram na diminuição das condutividades axial e radial efetivas, devido à redução da área superficial lateral das estruturas. Também se verificou que as espumas exibiram condutividades axial e radial efetivas inferiores aos sistemas monolíticos. Por estes motivos, a condutividade dos sistemas estruturados pode ser um fator determinante na atividade dos catalisadores aplicados em processos que necessitam de elevadas temperaturas, como a reação de reforma seca do metano.

Tabela 33 - Densidade de células ou poros, fração de vazio, condutividade axial efetiva ($k_{e,a}$) e condutividade radial efetiva ($k_{e,r}$) para diferentes substratos metálicos

Substrato	Densidade de células ou poros (pp)	Fração de vazio	$k_{e,a}$ (W/mK)	$k_{e,r}$ (W/mK)
M1	2342	0,78	3,05	3,52
M2	1377	0,83	2,53	2,72
M3	463	0,89	1,95	1,76
M4	287	0,91	1,76	1,44
E40	40	-	-	0,4 – 0,95
E60	60	-	-	

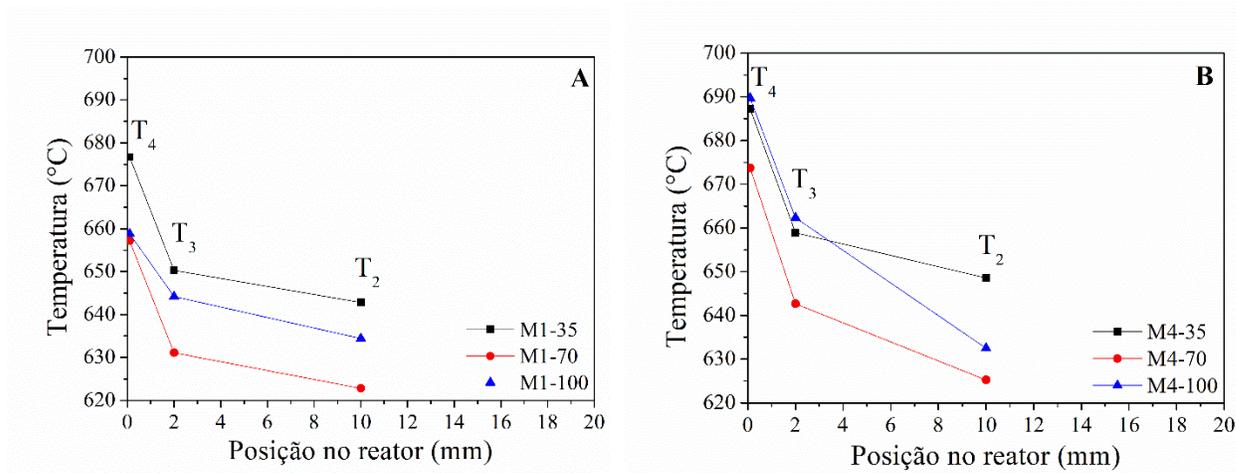
Fonte: Adaptado de Saragueta (2021); Bianchi *et al.* (2012).

Portanto, os perfis de temperatura das reações realizadas com os sistemas estruturados foram investigados e estão apresentados na Figura 57. Os perfis de temperatura dos sistemas estruturados foram obtidos através de três termopares, situados no eixo central do catalisador estruturado (T_2), na lateral do monólito (T_3) e na parede externa do forno (T_4). O controle da temperatura foi realizado na saída do sistema estruturado no eixo central com o *setpoint* de 650°C . As temperaturas apresentadas na Figura 57 representam o valor médio das temperaturas ao longo da reação.

Conforme falado anteriormente, a temperatura de reação foi ajustada para 650°C , entretanto, observou-se que a temperatura no centro dos monólitos foi inferior a ao valor pré-estabelecido. Isto pode ser justificado pelo fato da reação de RSM ser endotérmica, ou seja, consome energia. Desta forma, a temperatura encontrada no meio reacional é mais baixa do que o valor setado.

Também foi verificado que os monólitos M1 e M4 recobertos com 35 mg apresentaram maior temperatura no eixo central do catalisador, que coincide com os sistemas que apresentaram maior atividade catalítica, como foi observado nas Figuras 55 e 56. Por outro lado, ambos os monólitos recobertos com 70 mg apresentaram as temperaturas globais mais baixas, os quais também apresentaram as menores atividades para RSM. Isto evidencia que a temperatura global do meio reacional influencia diretamente na atividade do catalisador estruturado, estando em concordância com os resultados obtidos por Sanz *et al.* (2016).

Figura 57 – Perfis de temperatura das reações de RSM com os sistemas estruturados (a) M1 e (b) M4



Fonte: O Autor (2023).

A variação radial da temperatura dos sistemas estruturados M1 e M4 recobertos com 35, 70 e 100 mg de catalisador está apresentada na Tabela 34.

Tabela 34 – Temperatura média do eixo central (T₂), na lateral (T₃) e a variação da temperatura radial (ΔT) dos monólitos M1 e M4 recobertos com 35, 70 e 100 mg

Catalisador	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	ΔT^a (°C)
M1-35	642,8	650,3	7,5
M1-70	622,8	631,1	8,3
M1-100	634,4	644,2	9,8
M4-35	648,5	658,9	10,4
M4-70	625,3	642,7	17,4
M4-100	632,5	662,4	29,9

^aVariação da temperatura calculada por $\Delta T = T_3 - T_2$

Fonte: O Autor (2023).

Verificou-se que os sistemas recobertos com 35 mg apresentaram menor variação de temperatura entre o eixo central e a parede lateral dos monólitos. Esta variação aumentou à medida que a massa de catalisador depositada foi incrementada, sugerindo que a espessura da camada catalítica influencia a condutividade térmica do catalisador estruturado.

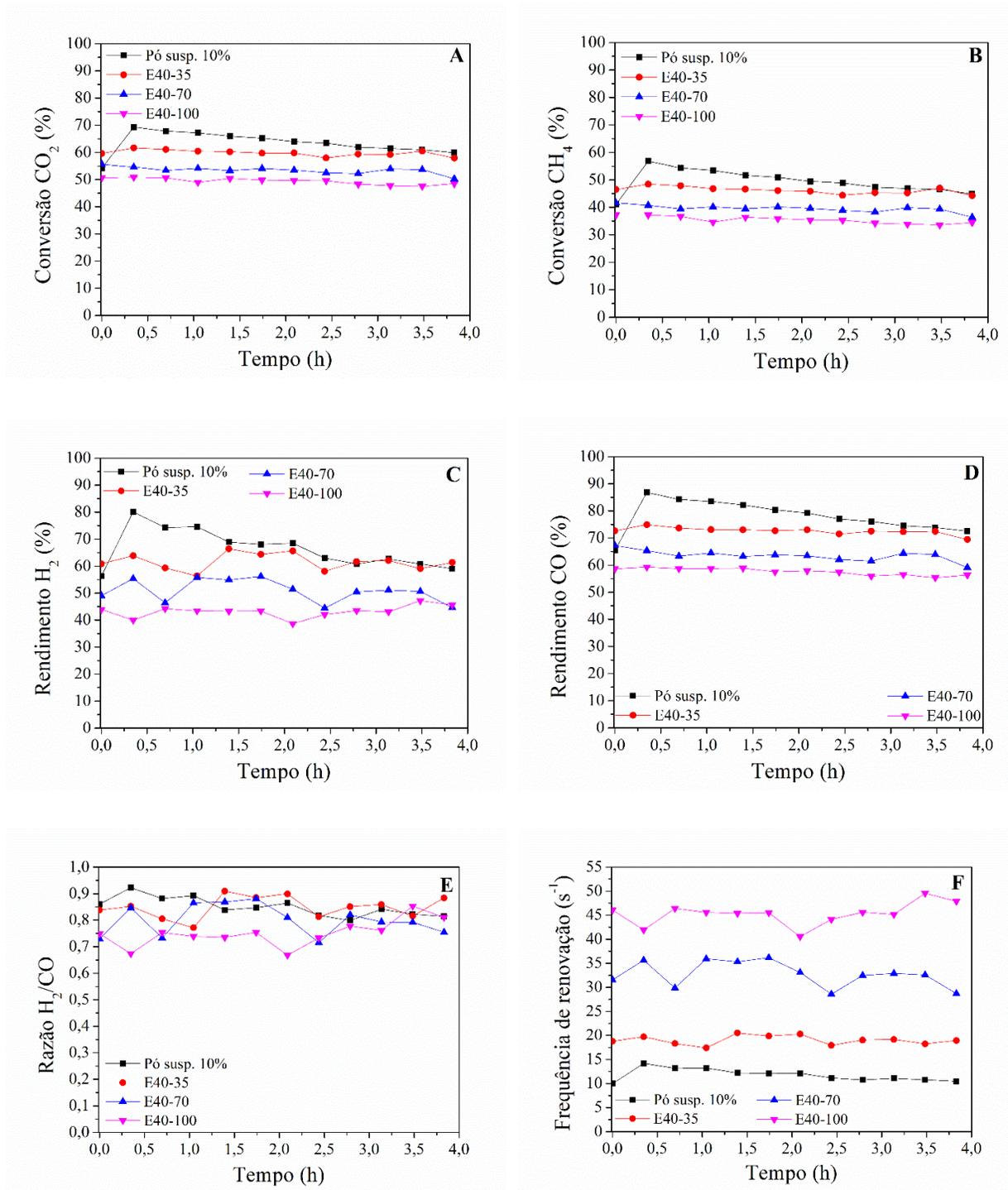
O efeito da espessura da camada catalítica dos sistemas estruturados do tipo espuma na reação de reforma seca do metano também foi investigado. Os resultados obtidos para as conversões de CH_4 e CO_2 , os rendimentos de H_2 e CO , bem como a razão molar H_2/CO e a frequência de renovação das espumas E40 e E60 recobertas com diferentes massas de catalisador estão apresentados nas Figuras 58 e 59.

Foi possível observar que, assim como os monólitos, as espumas apresentaram conversões de metano e dióxido de carbono inferiores ao sistema em pó. Em contrapartida, esta diferença de atividade foi menos significativa do que nos monólitos. Isto pode estar relacionado com a estrutura tortuosa das espumas, que proporcionam maior turbulência ao leito catalítico do que os sistemas monolíticos. Também foi verificado que a atividade do catalisador em pó foi superior à atividade das espumas recobertas com 35 mg somente nas primeiras duas horas de reação, dispondo valores bastante similares até o final do teste catalítico. Em consequência da maior atividade do catalisador em pó, também foram notados rendimentos de H_2 e CO superiores para o sistema convencional, ao passo que a relação H_2/CO foi similar para os sistemas, com uma leve superioridade para o catalisador em pó e para as espumas E40 e E60 recobertas com 35 mg.

Adicionalmente, verificou-se que o catalisador em pó apresentou frequência de renovação superior às espumas E40, devido à dispersão mais elevada do catalisador convencional, sugerindo maior interação metal-suporte. Por outro lado, a espuma E60-35 apresentou frequência de renovação ligeiramente inferior ao catalisador em pó, que pode estar relacionado com a dispersão metálica parecida destes dois catalisadores, de acordo com os resultados de quimissorção.

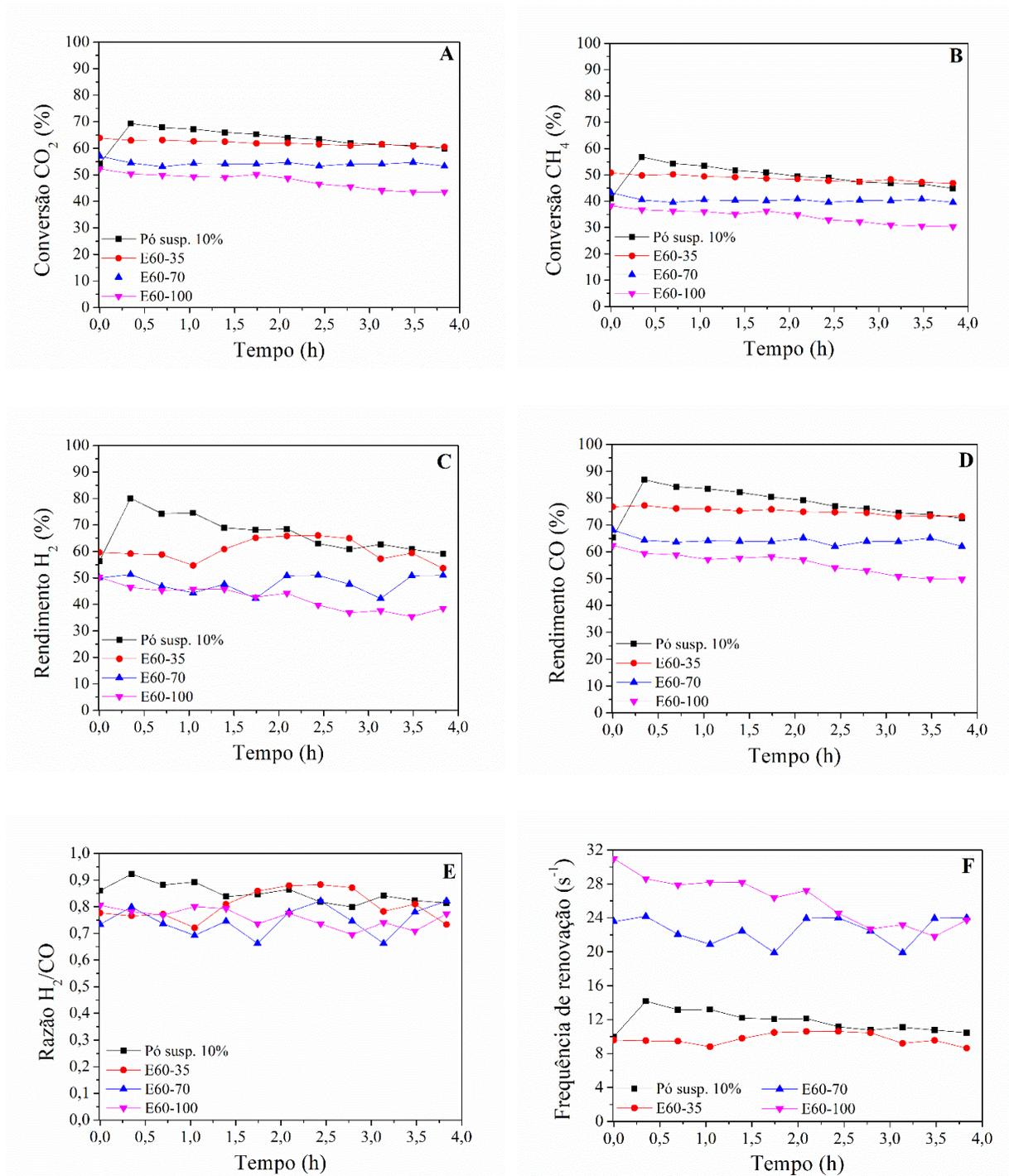
Com relação aos sistemas estruturados, observou-se a mesma tendência para ambas as espumas E40 e E60. O incremento da carga de catalisador depositado proporcionou a diminuição da atividade catalítica do sistema, que pode ser justificado pela diminuição da dispersão e da redutibilidade com o aumento da espessura da camada catalítica. A maior atividade das espumas recobertas com 35 mg de catalisador proporcionou maior rendimento de H_2 e CO , entretanto, a relação H_2/CO foi similar para os sistemas apresentados. Verificou-se também que a frequência de renovação dos sítios ativos evoluiu com o incremento da espessura da camada catalítica, sendo justificado pela menor interação das espécies de níquel superficiais com o suporte catalítico para os catalisadores com carga mais elevada. Em contrapartida, a frequência de renovação inferior do catalisador recoberto com 35 mg é compensada pela maior disponibilidade de sítios ativos, proporcionando maior rendimento de H_2 .

Figura 58 – Desempenho catalítico das espumas E40 recobertas com 35, 70 e 100 mg de catalisador. Conversões de (a) CO_2 , (b) CH_4 , rendimentos de (c) H_2 e (d) CO , (e) razão molar H_2/CO e (f) frequência de renovação de renovação



Fonte: O Autor (2023).

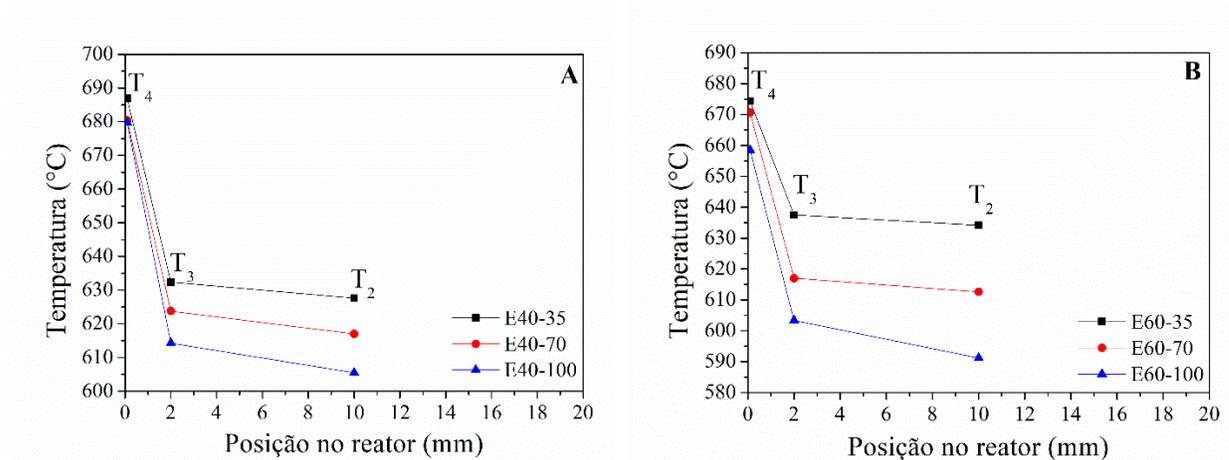
Figura 59 – Desempenho catalítico das espumas E60 recobertas com 35, 70 e 100 mg de catalisador. Conversões de (a) CO_2 , (b) CH_4 , rendimentos de (c) H_2 e (d) CO , (e) razão molar H_2/CO e (f) frequência de renovação



Fonte: O Autor (2023).

A fim de verificar se a temperatura global da reação também influencia a atividade do catalisador, assim como para os sistemas monolíticos, os perfis de temperatura da reação de RSM dos catalisadores estruturados E40 e E60 recobertos com 35, 70 e 100 mg de catalisador foram avaliados e podem ser observados na Figura 60.

Figura 60 – Perfis de temperatura das reações de RSM para espumas (a) E40 e (b) E60 recobertas com 35, 70 e 100 mg



Fonte: O Autor (2023).

Os perfis de temperatura dos sistemas estruturados em espumas permitiram constatar que os catalisadores recobertos com 35 mg apresentaram maior temperatura global do que os sistemas com massas superiores. A temperatura global mais elevada, juntamente com as dispersões e redutibilidades superiores, conferiu às espumas E40-35 e E60-35 maiores conversões de metano e dióxido de carbono, conforme observado nas Figuras 58 e 59. Adicionalmente, a temperatura global das espumas recobertas com 70 mg foi superior às espumas recobertas com 100 mg, conferindo maior atividade para as espumas E40-70 e E60-70 em detrimento aos sistemas com 100 mg de massa depositada, apesar destes sistemas terem apresentado valores de dispersão e redutibilidade bastante parecidos. Isto confirma a importância da temperatura global do leito catalítico para o desempenho do catalisador estruturado.

A variação de temperatura radial, bem como as temperaturas no centro e na superfície das espumas são dispostos na Tabela 35.

Verificou-se que o incremento da massa de catalisador depositada e, conseqüentemente, o aumento da espessura da camada catalítica, promovem o aumento da diferença de temperatura do eixo central do leito catalítico para a superfície lateral do catalisador estruturado. Isto evidencia a

influência da espessura da camada catalítica na condutividade térmica do substrato metálico, afetando a transferência de calor no sentido radial da estrutura.

Tabela 35 – Temperatura média do eixo central (T_2), na lateral (T_3) e a variação da temperatura radial (ΔT) das espumas E40 e E60 recobertos com 35, 70 e 100 mg

Catalisador	T_2 (°C)	T_3 (°C)	ΔT^a (°C)
E40-35	627,6	632,4	4,8
E40-70	617,0	623,7	6,7
E40-100	605,5	614,2	8,7
E60-35	634,2	637,5	3,3
E60-70	612,6	617,0	4,4
E60-100	591,2	603,3	12,1

^aVariação da temperatura calculada por $\Delta T = T_3 - T_2$

Fonte: O Autor (2023).

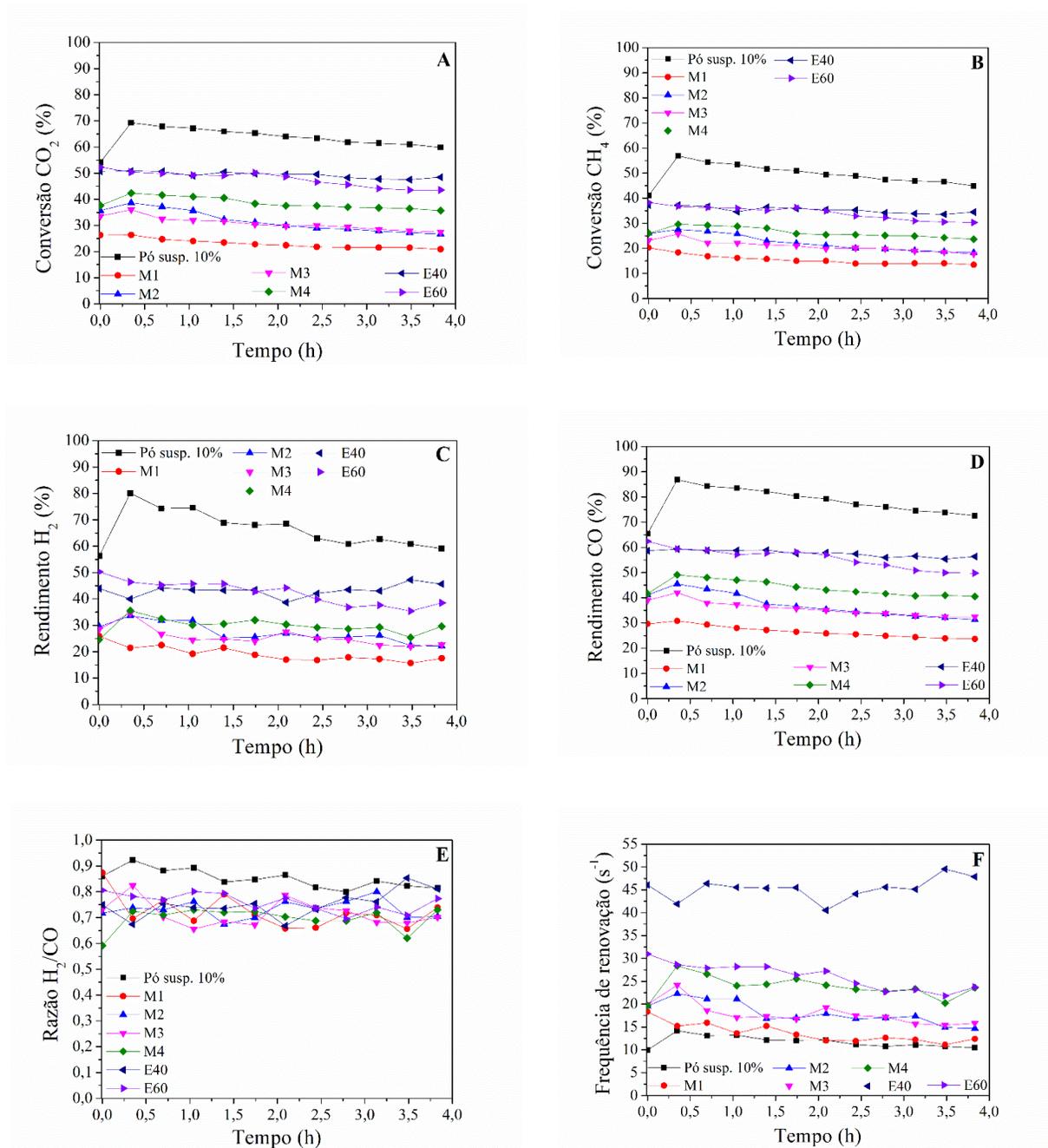
4.2.2.2.2 Comparação das estruturas

O desempenho catalítico dos diferentes sistemas monolíticos (M1, M2, M3 e M4) e das espumas E40 e E60 recobertas com 100 mg de catalisador na reação de reforma seca do metano foi avaliado e comparado com o desempenho do catalisador em pó obtido da suspensão com 10% em sólidos. As conversões de CO_2 e CH_4 , os rendimentos de H_2 e CO , assim como a razão molar H_2/CO e a frequência de renovação para os catalisadores em pó e estruturados recobertos com 100 mg de catalisador estão apresentados na Figura 61.

Foi possível observar que o catalisador em pó apresentou maiores conversões de CH_4 e CO_2 em comparação com os sistemas estruturados, que pode estar relacionado a maior dispersão e redutibilidade do catalisador convencional (SANZ *et al.*, 2016), conforme observado nos resultados de quimissorção de CO e de redução à temperatura programada. Também foi observado que as espumas E40 e E60 apresentaram atividade bem similares entre si e superiores aos sistemas monolíticos. Comparando-se os sistemas monolíticos, verificou-se que a atividade catalítica aumentou com o aumento do diâmetro do canal longitudinal, apresentando ordem crescente da

atividade $M1 < M2 \sim M3 < M4$. As conversões de metano e dióxido de carbono para os monólitos M2 e M3 foram similares.

Figura 61 - Desempenho catalítico dos sistemas estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 recobertos com 100 mg de catalisador. Conversões de (a) CO_2 , (b) CH_4 , rendimentos de (c) H_2 e (d) CO , (e) razão molar H_2/CO e (f) frequência de renovação



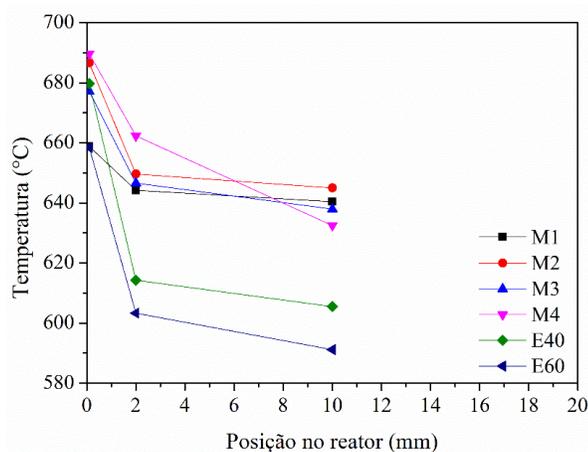
Fonte: O Autor (2023).

Devido a este comportamento da atividade catalítica para os sistemas em pó e estruturados, observou-se maiores rendimentos de H₂ e CO para o catalisador em pó, seguido das espumas e monólitos. Por outro lado, a relação molar H₂/CO obtida para os catalisadores foi bem similar, com uma leve superioridade para o catalisador em pó. Porém, todos os catalisadores apresentaram razão molar H₂/CO inferiores à unidade, indicando a ocorrência da reação RWGS (ARAMOUNI *et al.*, 2018).

Adicionalmente, notou-se que o catalisador em pó apresentou frequência de renovação inferior aos sistemas estruturados, que pode ser justificado pela maior interação metal-suporte, sendo comprovada pela maior dispersão do catalisador convencional. Em contrapartida, as espumas E40 e E60 exibiram maior frequência de renovação do que os monólitos, sugerindo que a espessura da camada catalítica superior das espumas, devido à menor área superficial destas estruturas, influenciou na produção de moléculas de H₂ por sítio metálico por segundo. Corroborando esta afirmação, observou-se que a frequência de renovação dos sítios ativos dos monólitos evoluiu com a diminuição da área lateral metálica dos sistemas monolíticos, que apresenta ordem decrescente na sequência M1 > M2 > M3 > M4. A deposição de uma mesma massa de catalisador em sistemas estruturados com menor área lateral metálica indica o aumento da espessura da camada catalítica.

Conforme discutido anteriormente, a atividade mais elevada do catalisador em pó em relação aos catalisadores estruturados pode estar associada à dispersão e redutibilidade mais elevadas para o sistema em pó, de acordo com os resultados de quimissorção e RTP. Entretanto, as dispersões e redutibilidades dos sistemas estruturados em monólitos e espumas foram bastante semelhantes, com uma leve superioridade para os sistemas estruturados de canais longitudinais. Portanto, a atividade superior das espumas em relação aos monólitos pode estar relacionada com a temperatura global da reação. Os perfis de temperatura dos sistemas estruturados estão apresentados na Figura 62.

Figura 62 – Perfis de temperatura dos sistemas estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 recobertos com 100 mg de catalisador aplicados na RSM



Fonte: O Autor (2023).

Avaliando os perfis de temperatura dos monólitos, observou-se que o catalisador M4 apresentou a maior temperatura global dentre os sistemas monolíticos, enquanto o catalisador M1 apresentou a menor temperatura global. Os catalisadores M2 e M3 exibiram temperaturas globais parecidas e entre as temperaturas obtidas para os catalisadores M1 e M4. Isto está em concordância com a atividade disposta pelos sistemas monolíticos, evidenciando que a temperatura global é um fator determinante para o desempenho catalítico deste tipo de sistema. Além disso, a fração de vazão dos monólitos aumenta com o incremento do diâmetro do canal, diminuindo a condutividade térmica do monólito, conforme observado na Tabela 3. A menor eficiência da condução de calor do monólito obriga ao forno a fornecer mais calor para garantir a operação na temperatura de controle, que neste caso é 650°C . A maior quantidade de calor fornecido proporciona o incremento da atividade catalítica do monólito. Esta afirmação corrobora a atividade superior do monólito M4. A fim de evidenciar esta diminuição da condutividade térmica com a evolução da fração de vazão, a diferença de temperatura entre o centro do sistema estruturado e a superfície lateral está mostrada na Tabela 36. Os valores obtidos para as espumas também estão representados na Tabela 36.

Tabela 36 - Temperatura média do eixo central (T_2), na lateral (T_3) e a variação da temperatura radial (ΔT) dos sistemas estruturados M1, M2, M3, M4, E40 e E60 recobertos com 100 mg

Catalisador	T_2 (°C)	T_3 (°C)	ΔT^a (°C)
M1	640,4	644,2	3,8
M2	645,0	649,6	4,6
M3	638,0	646,6	8,6
M4	632,5	662,4	29,9
E40	605,5	614,2	8,7
E60	591,2	603,3	12,1

^aVariação da temperatura calculada por $\Delta T = T_3 - T_2$

Fonte: O Autor (2023).

Foi possível observar que o aumento da fração de vazio, representado pela sequência $M1 < M2 < M3 < M4$, acarretou o incremento da diferença de temperatura entre o eixo central e a superfície lateral do monólito, corroborando a discussão anterior.

Por outro lado, notou-se na Figura 62 e na Tabela 36 que as temperaturas globais obtidas para espumas foram inferiores aos valores exibidos para os monólitos, contrastando com a atividade superior dispostas pelos sistemas estruturados de porosidade aberta. Isto constata que a temperatura global para as espumas não é um fator significativo para proporcionar o aumento da atividade catalítica apresentado por este tipo de sistema. Portanto, esta atividade mais elevada das espumas pode estar mais fortemente associada ao regime turbulento da reação promovido pela configuração deste substrato, enquanto os catalisadores monolíticos proporcionam regime laminar ao fluxo dos gases reagentes, devido à sua estrutura de canais longitudinais paralelos. A mistura dos reagentes com o catalisador estruturado em espuma mais eficiente pode aumentar a transferência de calor por convecção, aumentando a atividade do catalisador. Isto corrobora com as conversões mais elevadas obtidas pelos sistemas estruturados de porosidade aberta.

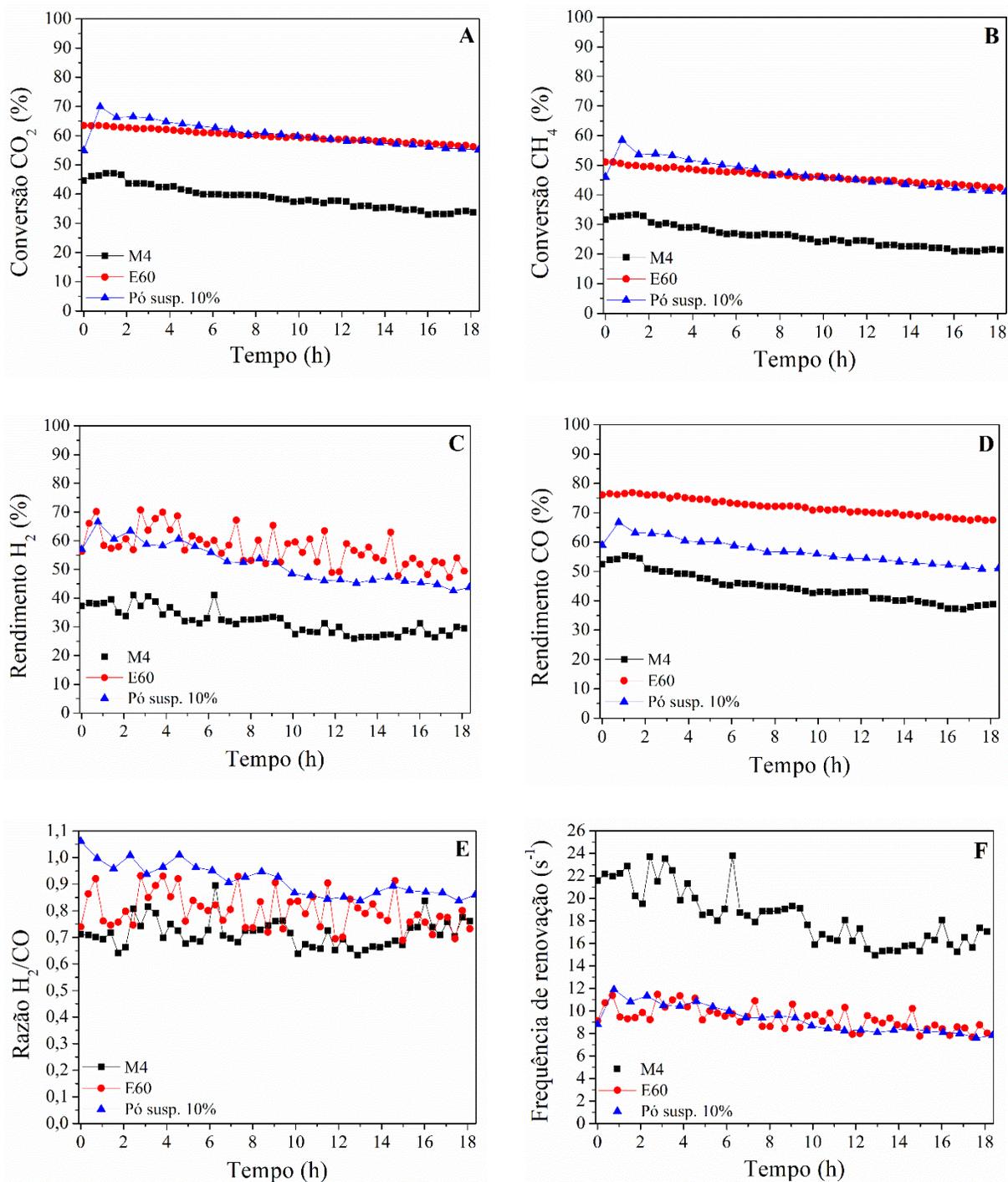
4.2.2.2.3 Teste de estabilidade

A estabilidade dos catalisadores aplicados na reação de reforma seca do metano consiste em uma das principais adversidades para o desenvolvimento dos catalisadores utilizados neste processo. Portanto, foram realizados testes de estabilidade dos catalisadores que apresentaram melhor desempenho catalítico na RSM. Assim sendo, os resultados destes testes para os catalisadores estruturados M4 e E60 recobertos com 35 mg de catalisador, juntamente com os resultados do teste de estabilidade para o catalisador em pó, estão apresentados na Figura 63, sendo observadas as conversões de CH₄ e CO₂, os rendimentos de H₂ e CO, a relação molar H₂/CO e a frequência de renovação dos sistemas catalíticos.

Foi possível observar que os três catalisadores apresentaram desativação ao longo do tempo de reação, exibindo taxa de desativação para o metano igual a 1%/h, 0,6%/h e 0,5%/h, referentes aos catalisadores em pó, monólito e espuma, respectivamente. A desativação do catalisador na reação de reforma seca do metano pode ocorrer pela sinterização da fase ativa e pela deposição de carbono. Esta última ocorre devido às reações paralelas de decomposição do metano e reação de Boudouard, principalmente (ARAMOUNI *et al.*, 2018; RANJEKAR; YADAV, 2021). Logo, a desativação mais acentuada do sistema em pó pode estar relacionada à maior deposição de coque na superfície do catalisador. As estruturas tridimensionais dos monólitos e espumas que dispõem de canais longitudinais paralelos e de poros abertos, respectivamente, podem ter favorecido a remoção do carbono depositado na superfície do catalisador, aumentando a disponibilidade dos sítios ativos e, conseqüentemente, promovendo maior estabilidade.

Também foi observado que, apesar de apresentarem conversões de metano e dióxido de carbono semelhantes, a espuma exibiu rendimentos de H₂ e CO mais elevados do que o catalisador em pó, sugerindo a remoção de carbono da superfície do catalisador estruturado. Esta eliminação do coque durante a reação de RSM pode ocorrer através da ativação do CO₂, liberando íons O²⁻ que reagem com o carbono depositado na superfície do catalisador e forma CO, sendo corroborado pelo elevado rendimento de CO apresentado pela espuma. Os rendimentos de hidrogênio e monóxido de carbono inferiores do sistema monolítico podem estar relacionados com a menor atividade deste catalisador.

Figura 63 – Teste de estabilidade dos catalisadores em pó e estruturados M4 e E60 recobertos com 35 mg de catalisador. Conversões de (a) CO_2 e (b) CH_4 , rendimentos de (c) H_2 e (d) CO , (e) razão molar H_2/CO e (f) frequência de renovação



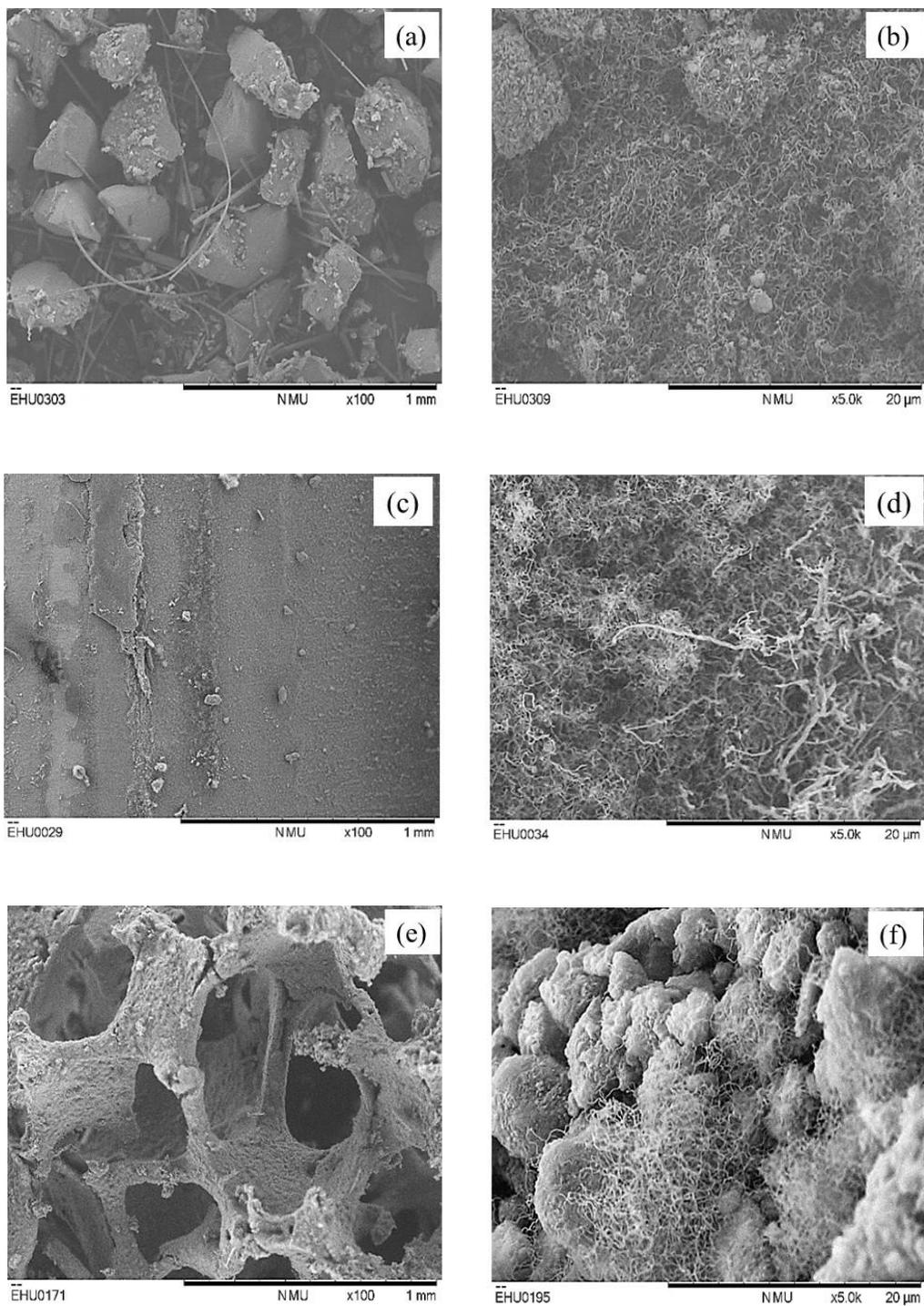
Fonte: O Autor (2023).

A respeito da razão molar H_2/CO , verificou-se que os três tipos de sistemas apresentaram valores inferiores à unidade, indicando a ocorrência da reação RWGS (ARAMOUNI *et al.*, 2018). Notou-se também uma oscilação de razão H_2/CO para o sistema E60, podendo estar associada à oscilação observada para o rendimento de H_2 . Em contrapartida, os sistemas em pó e E60 exibiram frequência de renovação bem similares, com uma leve superioridade para a espuma, ao passo que os monólitos apresentaram frequência de renovação bem mais elevada. Isto pode estar relacionado com a menor interação metal-suporte do monólito, devido a menor dispersão metálica, enquanto os catalisadores em pó e espuma E60 recoberta com 35 mg de catalisador apresentaram dispersões similares, indicando interação metal-suporte parecidas.

Para investigar a formação de carbono, os catalisadores em pó, M4 e E60 usados na reação de RSM foram submetidos a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de MEV dos catalisadores usados na reação estão apresentadas na Figura 64.

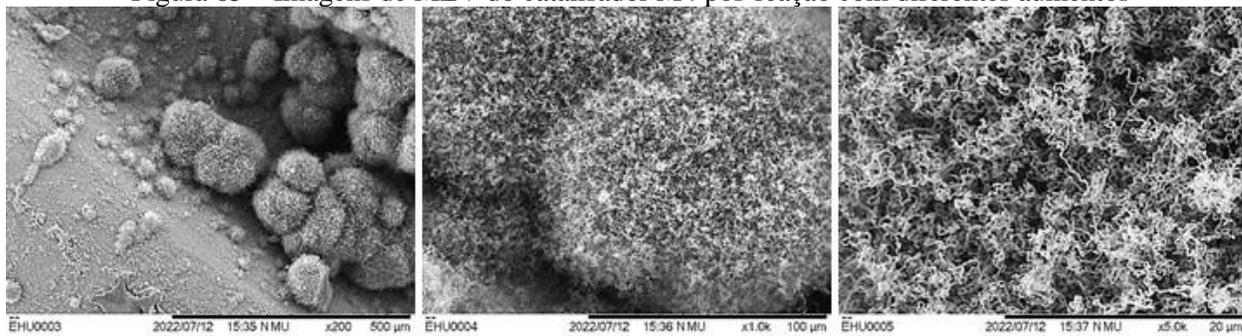
As imagens de MEV mostram a deposição de coque em todos os catalisadores, no entanto, o catalisador em pó apresentou a maior quantidade de coque depositado, justificando a desativação mais elevada disposta por este catalisador. Em contrapartida, o sistema estruturado E60 exibiu a menor formação de carbono, corroborando a maior atividade e estabilidade da espuma. Também foi observado que o catalisador monolítico apresentou pequenas partículas de coque, que são formadas por fibras menores, e não foram observadas nos demais catalisadores. Devido à configuração dos canais longitudinais paralelos dos monólitos, estas fibras podem ter se deslocado, ocasionando sua aglomeração. Isto foi corroborado pelos aglomerados de coque observados por MEV com aumentos de x200, x1000 e x5000 do catalisador monolítico, que estão apresentados na Figura 65.

Figura 64 – Imagens de MEV dos catalisadores pós-reação em pó com aumentos de (a) x100 e (b) x5000, M4 com aumentos de (c) x100 e (d) x5000 e E60 com aumentos de (e) x100 e (f) x5000



Fonte: O Autor (2023).

Figura 65 – Imagens de MEV do catalisador M4 pós-reação com diferentes aumentos



Fonte: O Autor (2023).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram desenvolvidos diferentes catalisadores em pó e estruturados à base de Ni e Rh suportados em alumina ou céria-alumina e aplicados na reação de reforma seca do metano. Foi observado que o tratamento térmico do suporte catalítico aumentou a cristalinidade da alumina, incrementando a interação metal-suporte, com destaque para o catalisador suportado em Al_{NC} . Também foi observado que a calcinação do catalisador nas temperaturas de 650 e 750°C proporcionou a maior formação de aluminato de níquel em relação ao catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$, diminuindo a fração reduzida dos sítios metálicos, resultando na diminuição da sua atividade catalítica. Posteriormente, foi visto que o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550Al}_{\text{NC}}}$ apresentou maior dispersão da fase ativa do que o catalisador $\text{Ni}_{\text{PF-550Al}_{\text{NC}}}$ (18,8 e 8,7%, respectivamente), acarretando a maior atividade do catalisador preparado pelo método todo-em-um.

O estudo da formulação do catalisador em pó concluiu que o catalisador suportado em CeAl_{NC} apresentou maior redutibilidade e basicidade, proporcionando atividade e resistência à desativação mais elevadas. Também foi visto que o catalisador de Ni exibiu desempenho catalítico semelhante ao catalisador bimetálico (Ni e Rh) e atividade superior ao catalisador à base de Rh. Em contrapartida, este catalisador não apresentou desativação após mais de 30 h de reação, sendo evidenciada pela elevada frequência de renovação (acima de 12 s^{-1}) disposta pelo mesmo, enquanto os catalisadores $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ e $\text{NiRh}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ apresentaram frequência de renovação em torno de 5 e 4 s^{-1} , respectivamente. Porém, devido ao alto custo do catalisador à base de Rh e à atividade superior do catalisador monometálico à base de Ni, o catalisador $\text{Ni}_{\text{TU-550CeAl}_{\text{NC}}}$ foi escolhido para ser depositado nos sistemas estruturados.

O percentual de sólido não influenciou nas propriedades físico-químicas e atividade catalítica. Entretanto, suspensões com menor teor de sólido proporcionou recobrimentos mais homogêneos com aderência superior a 90%.

Foi observado que os monólitos e as espumas exibiram dispersão metálicas parecidas (entre 2,5 e 4%), com uma leve tendência de decaimento desta propriedade com o aumento do número de recobrimentos, devido à aglomeração das partículas de Ni com a sobreposição das camadas de catalisador. Comportamento semelhante foi notado para a redutibilidade dos catalisadores estruturados.

Com relação ao desempenho catalítico, conclui-se que o incremento da espessura da camada catalítica diminuiu a atividade dos catalisadores estruturados em torno de 15 a 20%, devido às

menores dispersões metálicas, redutibilidades e a limitações difusionais. Também foi constatado que as espumas apresentaram atividade catalítica mais próxima do sistema em pó (diferença inferior a 10%) e superior aos sistemas monolíticos (diferença de até 25%), podendo ser justificado pelo aumento da turbulência no meio reacional na ordem crescente de monólito < espuma < pó.

Foi observado que a temperatura global é um fator determinante para a atividade dos sistemas estruturados. Finalmente, o teste de estabilidade dos dois sistemas estudados constatou que os catalisadores estruturados reduziram pela metade a taxa de desativação em comparação com o sistema em pó. A disposição dos catalisadores nos canais ou poros dos substratos favoreceu a remoção do carbono depositado durante a reação de RSM, sendo corroborado pelas imagens de MEV dos catalisadores usados. Portanto, a utilização de catalisadores estruturados na reação de RSM aparece como uma alternativa interessante para a obtenção de catalisadores com boa resistência à desativação.

Como perspectiva de trabalhos futuros, o aumento da atividade dos catalisadores estruturados na reforma seca do metano pode ser obtido através da diminuição da velocidade espacial, que pode ser realizada por duas formas: aumentando a massa depositada de catalisador com vazão dos gases constante, ou variando a vazão dos gases para uma mesma carga de catalisador depositado. Também pode ser realizado o estudo cinético dos sistemas estruturados, necessitando de conversões muito baixas, que podem ser alcançadas com uma camada muito fina de catalisador e altas velocidades espaciais. Além disso, a influência da espessura da camada catalítica na regeneração dos sistemas estruturados parece ser um estudo bem relevante.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, B.; ABD GHANI, N. A.; VO, D. V. N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v.162, p. 170-185, 2017.
- AGUENIOU, F.; VIDAL, H.; YESTE, M. P.; HERNÁNDEZ-GARRIDO, J. C.; CAUQUI, M. A.; RODRÍGUEZ-IZQUIERDO, J. M.; CALVINO, J. J.; GATICA, J. M. Honeycomb monolithic design to enhance the performance of Ni-based catalysts for dry reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 383, p. 226–235, 2022.
- AKBARI, E.; ALAVI, S. M.; REZAEI, M. Synthesis gas production over highly active and stable nanostructured Ni[sbnd]MgO[sbnd]Al₂O₃ catalysts in dry reforming of methane: Effects of Ni contents. **Fuel**, v. 194, p. 171–179, 2017.
- AKRI, M.; ACHAK, O.; GRANGER, P.; WANG, S.; BATIOU-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.
- ALI, I. O. Sol-gel synthesis of NiFe₂O₄ with PVA matrices and their catalytic activities for one-step hydroxylation of benzene into phenol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 116, n. 2, p. 805–816, 2014.
- ALI, I. O.; NASSAR, H. S.; NAGLAH, A. M.; AL-HARBI, L. M.; ELHENAWY, A. A. Structural and spectroscopic characteristics of NiII and CuII complexes with poly (Vinyl alcohol-nicotinic acid) copolymers for photocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Crystals**, v. 11, n. 10, p. 1244, 2021.
- ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F.J.; SANZ, O.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J.A. ; MONTES, M. Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, p. 25-33, 2010.
- ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; CENTENO, M. A.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Fischer-Tropsch synthesis in microchannels. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 2–3, p. 536–544, 2011.
- ALMEIDA, L. C.; MONTES, M; OIHANE S.; ODRIOZOLA, 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.

ALMEIDA, L. C.; SANZ, O.; D'OLHABERRIAGE, J.; YUNES, S.; MONTES, M.

Microchannel reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Adaptation of a commercial unit for testing microchannel blocks. **Fuel**, v. 110, p. 171–177, 2013.

ALMEIDA, Luciano C. **Sistemas estruturados para a síntese de Fischer-Tropsch**. 247 f. Tese (Doutorado) - Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), 2010.

ALPER, E.; YUKSEL ORHAN, O. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. **Petroleum**, v. 3, n. 1, p. 109–126, 2017.

AMBROSETTI, M.; BONINCONTRO, D.; BALZAROTTI, R.; BERETTA, A.; GROPPI, G.; TRONCONI, E. H₂ production by methane steam reforming over Rh/Al₂O₃ catalyst packed in Cu foams: A strategy for the kinetic investigation in concentrated conditions. **Catalysis Today**, v. 387, n. March 2021, p. 107–118, 2022.

AMORRORTU, Oihana J. **Catalizadores estructurados para la reacción de Sabatier**. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), 2022.

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, n. November 2017, p. 2570–2585, 2018.

AVILA, P.; MONTES, M.; MIRÓ, E. E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 109, n. 1, p. 11–36, 2005.

AZANCOT, L.; BOBADILLA, L. F.; SANTOS, J. L.; CÓRDOBA, J. M.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A. Influence of the preparation method in the metal-support interaction and reducibility of Ni-Mg-Al based catalysts for methane steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 36, p. 19827–19840, 2019.

BARELLI, L.; BIDINI, G.; GALLORINI, F.; SERVILI, S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. **Energy**, v. 33, n. 4, p. 554–570, 2008.

- BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 17–60, 2001.
- BELZUNCE, P. S.; CADÚS, L. E.; DURÁN, F. G. Obtaining stable suspensions for washcoating in microchannels: Study of the variables involved and their effects on the catalyst. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 146, n. January, p. 107666, 2019.
- BI, S.; LI, M.; LIANG, Z.; LI, G.; YU, G.; ZHANG, J.; CHEN, C.; YANG, C.; XUE, C.; ZUO, Y. Y.; SUN, B. Self-assembled aluminum oxyhydroxide nanorices with superior suspension stability for vaccine adjuvant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 627, p. 238–246, 2022.
- BIAN, Z.; ZHONG, W.; YU, Y.; WANG, Z.; JIANG, B.; KAWI, S. Dry reforming of methane on Ni/mesoporous-Al₂O₃ catalysts: Effect of calcination temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 60, p. 31041–31053, 2021.
- BIANCHI, E.; HEIDIG, T.; VISCONTI, C. G.; GROPPI, G.; FREUND, H.; TRONCONI, E. An appraisal of the heat transfer properties of metallic open-cell foams for strongly exo-/endothermic catalytic processes in tubular reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 512–528, 2012.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- BORCHARDT-OTT, W. **Crystallography: an introduction**. 3rd. ed. Altenberge: Springer, 2011.
- BOZDAĞ, A. A.; SEZGI, N. A.; DOĞU, T. Effects of synthesis route on the performance of mesoporous ceria-alumina and ceria-zirconia-alumina supported nickel catalysts in steam and autothermal reforming of diesel. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 7, p. 4568–4583, 2022.
- BRUSSINO, P.; BORTOLOZZI, J. P.; SANZ, O.; MONTES, M.; ULLA, M. A.; BANÚS, E. D. Fecralloy monoliths coated with ni/al₂o₃ applied to the low-temperature production of ethylene. **Catalysts**, v. 8, n. 7, p. 291, 2018.
- CAI, S. H.; RASHKEEV, S. N.; PANTELIDES, S. T.; SOHLBERG, K. Phase transformation mechanism between γ - and θ -alumina. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials**

Physics, v. 67, n. 22, p. 1–10, 2003.

CHOI, Y. S.; KIM, J. R.; HWANG, J. H.; ROH, H. S.; KOH, H. L. Effect of reduction temperature on the activity of Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts for propane dehydrogenation. **Catalysis Today**, v. x, p. xxx-xxx, 2023.

CIMINO, S.; LISI, L.; MANCINO, G. Effect of phosphorous addition to Rh-supported catalysts for the dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 37, p. 23587–23598, 2017.

CONDON, James B. **Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory**. 1st. ed. Amsterdam: Elsevier, 2006.

CYBULSKI, A; MOULIN, J. A. Monoliths in heterogeneous catalysis. **Catalysis Reviews-science and Engineering**, v. 36 (2), p. 179-270, 1994.

DAI, Z.; MIDDLETON, R.; VISWANATHAN, H.; FESSENDEN-RAHN, J.; BAUMAN, J.; PAWAR, R.; LEE, S.-Y.; MCPHERSON, B.; An integrated framework for optimizing CO₂ sequestration and enhanced oil recovery. **Environmental Science and Technology Letters**, v. 1, p. 49-54, 2014.

DA SILVA, É. F. M.; OLIVEIRA, E. D. C.; RIBEIRO, A. T. S.; GARCIA, R. R. P.; NAPOLEÃO, D. C.; SANZ, O.; ALMEIDA, L. C. A brass-mesh structured photoreactor applied in the photocatalytic degradation of RB5 dye. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 174, n. October 2021, p. 108895, 2022.

DAMASKINOS, C. M.; ZAVASNIK, J.; DJINOVIC, 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, n. May, p. 120321, 2021.

DAMYANOVA, S.; PAWELEC, N.; 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, n. November 2017, p. 340–353, 2017.

DE CLEYN, E.; HOLM, R.; VAN DEN MOOTER, G. Shedding a light on the physical stability of suspensions micronised with intensified vibratory milling; A trend observed with decreasing

particle size as a function of time. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 603, n. April, 2021.

DEBEK, R.; MOTAK, M.; GALVEZ, M. E.; GRZYBEK, T.; DA COSTA, P. Promotion effect of zirconia on Mg(Ni,Al)O mixed oxides derived from hydrotalcites in CO₂methane reforming. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 223, p. 36–46, 2018.

DEHKORDI, A. M.; MEMARI, M. Compartment model for steam reforming of methane in a membrane-assisted bubbling fluidized-bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 3, p. 1275–1291, 2009.

DEMIREL, S. E.; LI, J.; HASAN, M. M. F. Systematic process intensification using building blocks. **Computers & Chemical Engineering**, v. 105, p. 2–38, out. 2017.

DJINOVIĆ, P.; CRNIVEC, I. G. O.; ERJAVEC, B.; PINTAR, A. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 259–270, 2012.

ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; VELASCO, I.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. Effect of the alloy on micro-structured reactors for methanol steam reforming. **Catalysis Today**, v. 213, n. October 2017, p. 145–154, 2013.

EGAÑA, Ane A. **Síntesis de fischer-tropsch con gas de síntesis proveniente de biomasa**. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU) 2018.

EGAÑA, A.; SANZ, O.; MERINO, D.; MORIONES, X.; MONTES, M. Fischer–Tropsch Synthesis Intensification in Foam Structures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 31, p. 10187–10197, 13 jul. 2018.

ERTL, G.; KNOZINGER, H.; SCHUTH, F.; WEITKAMP, J. **Handbook of heterogeneous catalysis**. 2nd. ed. Wiley-VCH, 2008.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R.; ÓRFÃO, J. M.; LEMOS, F.; GUISET, M. **Catálise heterogénea**. 3. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2015.

GEYER, R.; HUNOLD, J.; KECK, M.; KRAAK, P.; PACHULSKI, A.; SCHODEL, R. Methods for determining the metal crystallite size of Ni supported catalysts. **Chemie-Ingenieur-Technik**, v. 84, n. 1–2, p. 160–164, 2012.

GHONEIM, S. A.; EL-SALAMONY, R. A.; EL-TEMTAMY, S. A. Review on Innovative Catalytic Reforming of Natural Gas to Syngas. **World Journal Of Engineering and Technology**, v. 4, n. February, p. 116–139, 2016.

GOSCIANSKA, J.; PIETRZAK, R.; MATOS, J. Catalytic performance of ordered mesoporous carbons modified with lanthanides in dry methane reforming. **Catalysis Today**, v. 301, n. November 2016, p. 204–216, 2018.

GROPPI, G.; TRONCONI, E. Honeycomb supports with high thermal conductivity for gas/solid chemical processes. **Catalysis Today**, v. 105, n. 3–4, p. 297–304, 2005.

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.

HAMZAH, A. B.; FUKUDA, T.; OOKAWARA, S.; YOSHIKAWA, S.; MATSUMOTO, H. Process intensification of dry reforming of methane by structured catalytic wall-plate microreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 412, n. October 2020, p. 128636, 2021.

HAN, J. W.; PARK, J. S.; CHOI, M. S.; LEE, H. Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 625–632, 2017.

HANEDA, M.; SHINODA, K.; NAGANE, A.; HOUSHITO, O.; TAKAGI, H.; NAKAHARA, Y.; HIROE, K.; FUJITANI, T.; HAMADA, H. Catalytic performance of rhodium supported on ceria-zirconia mixed oxides for reduction of NO by propene. **Journal of Catalysis**, v. 259, n. 2, p. 223–231, 2008.

IBÁÑEZ, M.; SANZ, O.; EGAÑA, A.; REYERO, I.; BIMBELA, F.; GANDÍA, L. M.; MONTES, M. Performance comparison between washcoated and packed-bed monolithic reactors for the low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, n. May, p. 130424, 2021.

KAMONSUANGKASEM, K.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A.; THAMMAJAK, N. Remarkable activity and stability of Ni catalyst supported on CeO₂-Al₂O₃ via CeAlO₃ perovskite towards glycerol steam reforming for hydrogen production. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 218, p. 650-663, 2017.

- 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: General**, v. 570, n. August 2018, p. 308–318, 2019.
- KAZEMNEJADI, M.; SARDARIAN, A. R. Ecofriendly synthesis of a heterogeneous polyvinyl alcohol immobilized copper(II) Schiff base complex as an efficient, reusable catalyst for the one-pot three-component green preparation of 5-substituted 1: H -tetrazoles under mild conditions. **RSC Advances**, v. 6, n. 94, p. 91999–92006, 2016.
- KHALIGHI, R.; BAHADORAN, F.; PANJESHAHI, M. H.; ZAMANIYAN, A.; TAHOUNI, N. High catalytic activity and stability of X/CoAl₂O₄ (X = Ni, Co, Rh, Ru) catalysts with no observable coke formation applied in the autothermal dry reforming of methane lined on cordierite monolith reactors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 305, n. June, p. 110371, 2020.
- KOVARIK, L.; BOWDEN, M.; SZANYI, J. High temperature transition aluminas in δ -Al₂O₃/ θ -Al₂O₃ stability range: Review. **Journal of Catalysis**, v. 393, p. 357–368, 2021.
- KUMAR, A.; SINGH, P.; RAIZADA, P.; HUSSAIN, C. M. Impact of COVID-19 on greenhouse gases emissions: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 806, p. 150349, 2022.
- KUMAR, A.; DIXIT, C. K. Methods for characterization of nanoparticles. **Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids**, p. 44–58, 2017.
- LE, T. A.; KIM, J.; KANG, J. K.; PARK, E. D. CO and CO₂ methanation over Ni/Al@Al₂O₃ core-shell catalyst. **Catalysis Today**, v. 356, n. September 2019, p. 622–630, 2020.
- 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, n. 43, p. 14145–14157, out. 2012.
- LEROU, J. J.; TONKOVICH, A. L.; SILVA, L.; PERRY, S.; MCDANIEL, J. Microchannel reactor architecture enables greener processes. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 1, p. 380–385, jan. 2010.
- LI, L.; DOSTAGIR, N. H. M. D.; SHROTRI, A.; FUKUOKA, A.; KOBAYASHI, H. Partial Oxidation of Methane to Syngas via Formate Intermediate Found for a Ruthenium-Rhenium Bimetallic Catalyst. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 7, p. 3782–3789, 2021.

- LI, M.; VAN VEEN, A. C. Coupled reforming of methane to syngas (2H₂-CO) over Mg-Al oxide supported Ni catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 550, n. November 2017, p. 176–183, 2018a.
- LI, M.; VEEN, A. C. VAN. Applied Catalysis B: Environmental Tuning the catalytic performance of Ni-catalysed dry reforming of methane and carbon deposition via Ni-CeO_{2-x} interaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, n. June, p. 641–648, 2018b.
- LIU, J.; ZHANG, Y.; LIANG, Z.; ZHANG, G.; WANG, Y.; ZHAO, Y.; LI, G.; LV, Y. Enhancing the dry reforming of methane over Ni-Co-Y/WC-AC catalyst: Influence of the different Ni/Co ratio on the catalytic performance. **Fuel**, v. 335, n. September 2022, p. 127082, 2023.
- MA, Q.; GUO, L.; FANG, Y.; LI, H.; ZHANG, J.; ZHAO, T. S.; YANG, G.; YONEYAMA, Y.; TSUBAKI, N. Combined methane dry reforming and methane partial oxidization for syngas production over high dispersion Ni based mesoporous catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 188, n. December 2018, p. 98–104, 2019.
- MANCINO, G.; CIMINO, S.; LISI, L. Sulphur poisoning of alumina supported Rh catalyst during dry reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 277, p. 126–132, 2016.
- MARKOVIĆ, Z.; MARKOVIĆ, S.; MANOJLOVIĆ, N.; PREDOJEVIĆ-SIMOVIĆ, J. Mechanism of the kolbe-schmitt reaction. structure of the intermediate potassium phenoxide-CO₂ complex. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 47, n. 4, p. 1520–1525, 2007.
- MERINO, D.; SANZ, O.; MONTES, M. Effect of catalyst layer macroporosity in high-thermal-conductivity monolithic Fischer-Tropsch catalysts. **Fuel**, v. 210, n. June, p. 49–57, 2017.
- MIKKELSEN, M.; JØRGENSEN, M.; KREBS, F. C. Synthesis and characterization of zwitterionic carbon dioxide fixing reagents. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 3, p. 452–458, 2010.
- MO, W.; MA, F.; MA, Y.; FAN, X. 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, n. 45, p. 24510–24524, 2019.
- MOORE, E. A.; SMART, L. E. **Solid State Chemistry: An Introduction**. 4th. ed. Londres: CRC Press, 2012.

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

NAZARI, M.; ALAVI, S. M. An investigation of the simultaneous presence of Cu and Zn in different Ni/Al₂O₃ catalyst loads using Taguchi design of experiment in steam reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 1, p. 691–702, 2020.

NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Spectroscopy in catalysis: an introduction**. 3rd. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

ODEDAIRO, T.; MA, J.; CHEN, J.; WANG, S.; ZHU, Z. Influences of doping Cr/Fe/Ta on the performance of Ni/CeO₂ catalyst under microwave irradiation in dry reforming of CH₄. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 233, p. 166–177, 2016.

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.

PARK, J. H.; YEO, S.; CHANG, T. S. Effect of supports on the performance of Co-based catalysts in methane dry reforming. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 26, n. 11, p. 465–475, 2018.

PATEL, R.; AL-FATESH, A. S.; FAKEEHA, A. H.; ARAFAT, Y.; KASIM, S. O.; IBRAHIM, A. A.; AL-ZAHRANI, S. A.; ABASAEED, A. E.; SRIVASTAVA, V. K.; KUMAR, R. Impact of ceria over WO₃–ZrO₂ supported Ni catalyst towards hydrogen production through dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 49, p. 25015–25028, 2021.

PATTISON, R. C.; BALDEA, M. Robust autothermal microchannel reactors. **Computers & Chemical Engineering**, v. 81, p. 171–179, out. 2015.

PAULETTO, G.; VACCARI, A.; GROPPI, G.; BRICAUDI, L.. FeCrAl as a Catalyst Support. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 15, p. 7516–7550, 2020.

PEGIOS, N.; SCHROER, G.; PALKOVITS, R.; SIMEONOV, K. Design of modular Ni-foam based catalysts for dry reforming of methane. **Catalysis Science Technologies**, v. 6, n. 16, p. 6372–6380, 2016.

- PEGIOS, N.; BLIZNUK, V.; PRUNTE, S. SCHNEIDER, J. M.; . Comparative study on La-promoted Ni/ γ -Al₂O₃ for methane dry reforming – spray drying for enhanced nickel dispersion and strong metal–support interactions. **RSC Advances**, v. 8, n. 2, p. 606–618, 2018.
- PÉREZ-MIQUEO, I.; SANZ, O.; MONTES, M. Structuring Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis: Slurry additive effect in the washcoating method. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 182, n. November, p. 109210, 2022.
- PLOMP, A. J.; VUORI, H.; KRAUSE, A. O.; JONG, K. P.; BITTER, J. H. Particle size effects for carbon nanofiber supported platinum and ruthenium catalysts for the selective hydrogenation of cinnamaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, n. 1, p. 9–15, 2008.
- RANJEKAR, A. M.; YADAV, G. D. Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 98, n. 1, p. 100002, 2021.
- REZAEI, M.; ALAVI, S. M.; SAHEBDELFAH, S.; YAN, Z. F. Syngas Production by Methane Reforming with Carbon Dioxide on Noble Metal Catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 327–334, dez. 2006.
- RIBEIRO, A. T. S.; ARAÚJO, I. R. S.; SILVA, E. F. M.; ROMANO, P. N.; ALMEIDA, J. M. A. R.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; TOMOVSKA, R.; SANZ, O.; ALMEIDA, L. C. Improvement of Ni-based catalyst properties and activity for dry reforming of methane by application of the all-in-one preparation method. **Journal of Materials Science**. v. xx, p. xxx-xxx, 2023.
- ROH, H. S.; LEE, D. K.; KOO, K. Y.; JUNG, U. H.; YOON, W. L. Natural gas steam reforming for hydrogen production over metal monolith catalyst with efficient heat-transfer. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 4, p. 1613–1619, 2010.
- ROUIBAH, K.; BARAMA, A.; BENRABAA, R.; GUARRERO-CABALLERO, J.; KANE, T.; VANNIER, R. N.; RUBBENS, A.; LOFBERG, A. Dry reforming of methane on nickel-chrome, nickel-cobalt and nickel-manganese catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 50, p. 29725–29734, 2017.
- SACH, E.; REINA, T. R. Analysis of Dry Reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion . The past , the present and future of catalytic DRM technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 89, p. 100970, 2022.

- SANCHEZ, I. **Catalizadores monolíticos de alta conductividad térmica**. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), 2014.
- SANTOS, D. F. M.; SOARES, O. S. G. P.; FIGUEIREDO, J. L.; SANZ, O.; MONTES, M. PEREIRA, M. F. Preparation of ceramic and metallic monoliths coated with cryptomelane as catalysts for VOC abatement. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, n. August 2019, p. 122923, 2020.
- SANZ, O.; VELASCO, I.; REYERO, I.; LEGORBURU, I.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M.; MONTES, M. Effect of the thermal conductivity of metallic monoliths on methanolsteam reforming. **Catalysis Today**, v. 273, p. 131–139, 2016.
- SANZ, O.; BANÚZ, E. D.; GOYA, A.; LARUMBE, H.; DELGADO, J. J.; MONZÓN, A. MONTES, M. Stacked wire-mesh monoliths for VOCs combustion: Effect of the mesh-opening in the catalytic performance. **Catalysis Today**, v. 296, n. May, p. 76–83, 2017.
- SARAGÜETA, A. G. **Metanoaren erreformazio lehorra egiteko Ni/CeO₂-Al₂O₃ monolitoen prestakuntza: gelaxka-dentsitatearen efektua**. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), 2021.
- SHAN, Y. L.; SUN, H. L.; ZHAO, S. L.; LI, K. X.; XIA, K. H.; DING, J. W.; YU, W. L. Enhancing propane direct dehydrogenation performances through temperature induced VO_x dispersion and alumina support phase transformation. **Chemical Engineering Journal**, v. 450, n. P1, p. 137969, 2022.
- SHIN, S. A.; SU, N. Y.; HOON, H. G.; IN, P. J.; TAE, S. H.; KWAN-YOUNG, L.; JU, M. D. Dry reforming of methane over Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effect of preparation methods. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 90, p. 25–32, 2018.
- STROUD, T.; SMITH, T. J.; SACHÉ, E. L.; 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, n. September 2017, p. 125–135, 2018.
- SUN, S.; MAO, D.; YU, J. Enhanced CO oxidation activity of CuO/CeO₂ catalyst prepared by surfactant-assisted impregnation method. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 12, p. 1268–1274, 2015.

ŚWIRK, K.; ZHANG, H.; LI, S.; CHEN, Y.; RONNING, M.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; DA COSTA, P. Carbon-resistant NiO-Y₂O₃-nanostructured catalysts derived from double-layered hydroxides for dry reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 366, n. March 2020, p. 103–113, 2021a.

ŚWIRK, K.; RONNING, M.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; DA COSTA, P. Synthesis strategies of Zr- and Y-promoted mixed oxides derived from double-layered hydroxides for syngas production via dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 22, p. 12128–12144, 2021b.

THEOFANIDIS, S. A.; GALVITA, V. V.; SABBE, M.; POELMAN, H.; DETAVERNIER, C.; MARIN, G. B. Controlling the stability of a Fe–Ni reforming catalyst: Structural organization of the active components. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 405–416, jul. 2017.

VALLAR, S.; HOUIVET, D.; FALLAH, J. E.; KERVADEC, D.; HAUSSONNE, J. D. Oxide slurries stability and powders dispersion: Optimization with zeta potential and rheological measurements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 6–7, p. 1017–1021, 1999.

WANG, F.; XU, L.; ZHANG, J.; ZHAO, Y.; LI, H.; LI, H. X.; WU, K.; XU, G. Q.; CHEN, W. Tuning the metal-support interaction in catalysts for highly efficient methane dry reforming reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 511–520, 2016.

WANG, W.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3703, 2011.

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

XU, H.; ZHANG, C.; CAI, J.; WANG, J.; LIU, K.; CHENG, X. Synthesis and characterization of activated alumina with high thermal stability by a low-heat solid-phase precursor method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 337, n. November 2021, p. 111921, 2022a.

XU, Y.; DING, Z.; QIU, R.; HOU, R. Effect of support and reduction temperature in the hydrogenation of CO₂ over the Cu–Pd bimetallic catalyst with high Cu/Pd ratio. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 65, p. 27973–27985, 2022b.

YADAV, P. K.; DAHIYA, P.; MANDAL, T. K.; DAS, T. The bulk and supported perovskite-

type catalysts for the CO₂ reforming of methane: The effect of ceria and magnesia. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 140, n. September, p. 104509, 2022.

YASMIN, N.; JAMUDA, M.; PANDA, A. K.; SAMAL, K.; NAYAK, J. K. Emission of greenhouse gases (GHGs) during composting and vermicomposting: Measurement, mitigation, and perspectives. **Energy Nexus**, v. 7, n. May, p. 100092, 2022.

YING, X.; ZHANG, L.; XU, H.; REN, Y.; XUAN, J. An Experimental Study on a Microchannel Reactor for Fischer-tropsch Synthesis. **Energy Procedia**, v. 61, p. 1394–1397, 2014.

ZAREEI, M.; YOOZBASHIZADEH, H.; MADAAH HOSSEINI, H. R. Investigating the effects of pH, surfactant and ionic strength on the stability of alumina/water nanofluids using DLVO theory. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 135, n. 2, p. 1185–1196, 2019.

ZHANG, H.; SUN, Z.; HU, Y. H. Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, n. June, p. 111330, 2021.

ZHANG, R.; XIA G.; LI M.; WU Y.; NIE H.; LI D. Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 43, i. 11, 1359-1365, 2015.

ZHANG, X.; LI, W.; ZHOU, Z.; CHEN, K.; WU, M.; YUAN, L. High dispersed Pd supported on CeO₂ (1 0 0) for CO oxidation at low temperature. **Molecular Catalysis**, v. 508, n. May, p. 111580, 2021.

ZHUANG, Y.; WANG, X.; ZHANG, L.; DIONYSIOU, D. D.; SHI, B. Fe-Chelated polymer templated graphene aerogel with enhanced Fenton-like efficiency for water treatment. **Environmental Science: Nano**, v. 6, n. 11, p. 3232–3241, 2019.

APÊNDICE A – CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS DOS MONÓLITOS

Os seguintes cálculos foram realizados para os monólitos com diâmetro (d_{mono}) de 16 mm e altura (h_{mono}) de 30 mm. A Tabela A1 mostra o comprimento das placas lisas (L_L) e onduladas (L_O) utilizadas na montagem dos monólitos. A espessura (e_p) das placas foi de 0,05 mm e a altura (h_p) foi de 30 mm.

Tabela A1 – Comprimento das placas utilizadas na montagem dos monólitos.

	M1	M2	M3	M4
L_L (mm)	360	290	170	150
L_O (mm)	520	400	250	205

➤ Volume do monólito (V_{mono})

Todos os monólitos apresentaram as mesmas dimensões ($d_{mono} = 16$ mm e $h_{mono} = 30$ mm).

Desta forma, o volume dos monólitos foi calculado pela seguinte fórmula:

$$V_{mono} = \frac{\pi \times d_{mono}^2}{4} \times h_{mono}$$

$$V_{mono} = \frac{\pi \times 16^2}{4} \times 30$$

$$V_{mono} = 6031,8 \text{ mm}^3$$

➤ Volume das placas (V_P)

O volume das placas (V_P) foi obtido pelo somatório do volume placa lisa (V_L) e do volume da placa ondulada (V_O), apresentada a seguir:

$$V_P = V_L + V_O$$

$$V_P = L_L \times h_P \times e_p + L_O \times h_P \times e_p$$

A Tabela A2 apresenta o volume das placas de cada monólito.

Tabela A2 – Volume das placas dos monólitos.

	M1	M2	M3	M4
V_P (mm ³)	1320	1035	630	532,5

➤ **Fração vazia (ϵ)**

A fração vazia (ϵ) dos monólitos foi calculada pela fórmula apresentada abaixo e os resultados estão apresentados na Tabela A3.

$$\epsilon = 1 - \frac{V_P}{V_{mono}}$$

Tabela A3 – Fração vazia dos monólitos.

	M1	M2	M3	M4
Fração vazia (ϵ)	0,78	0,83	0,89	0,91

➤ **Perímetro molhado (P)**

O perímetro molhado (P) ou superfície geométrica dos monólitos foi calculado pela fórmula apresentada em seguida e os valores obtidos estão apresentados na Tabela A4.

$$P = 2 \times (L_L + L_O)$$

Tabela A4 – Perímetro molhado dos monólitos.

	M1	M2	M3	M4
P (mm)	1760	1380	840	710

➤ **Área da seção transversal (A_S)**

A área da seção transversal (A_S) dos monólitos foi obtida pela equação apresentada a seguir e seus resultados estão expostos na Tabela A5.

$$A_S = \frac{\pi \times d_{mono}^2}{4} \times \varepsilon$$

Tabela A5 – Área da seção transversal dos monólitos.

	M1	M2	M3	M4
A_S (mm ²)	156,83	166,88	178,95	182,97

➤ **Diâmetro hidráulico (D_h)**

O diâmetro hidráulico (D_h) dos monólitos foi calculado pela fórmula apresentada a seguir e os resultados são mostrados na Tabela A6.

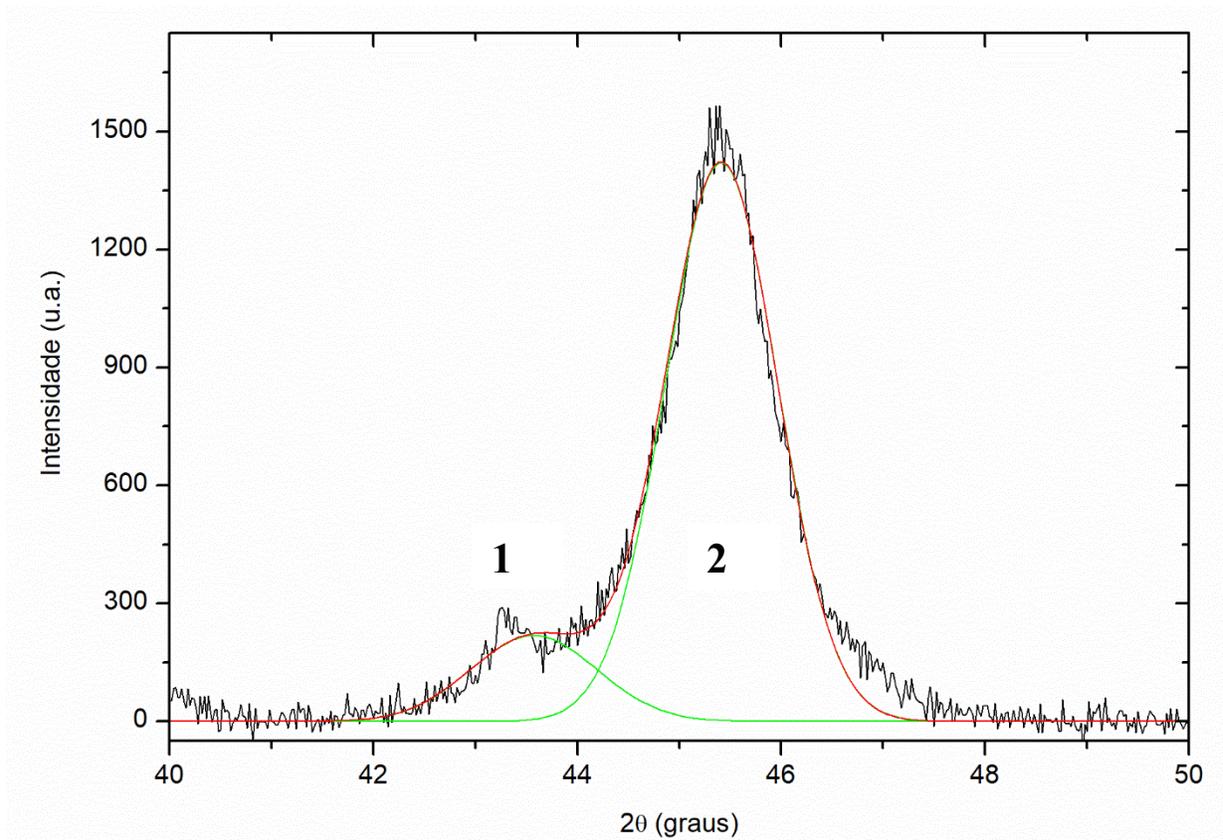
$$D_h = \frac{4 \times A_S}{P}$$

Tabela A6 – Diâmetro hidráulico dos monólitos.

	M1	M2	M3	M4
D_h (μm)	356	484	852	1031

APÊNDICE B – DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE DRX

A deconvolução dos picos referentes ao óxido de níquel ($2\theta = 43,3^\circ$) e alumina ($2\theta = 46,2^\circ$) está apresentada na figura a seguir. O cálculo do tamanho de cristal do NiO foi realizado com o valor da largura à meia altura do pico 1.



APÊNDICE C – CÁLCULO DA ÁREA LATERAL DO MONÓLITO

A área lateral ($A_{lateral}$) de um monólito é calculada pela equação apresentada abaixo, onde L_L representa o comprimento da placa lisa, L_O representa o comprimento da placa ondulada e h_{mono} é a altura do monólito.

$$A_{lateral} = 2 \times (L_L \times h_{mono} + L_O \times h_{mono})$$

APÊNDICE D – Cálculo dos dados das reações

Os dados das reações de reforma seca do metano foram avaliados em termos das conversões do metano e do dióxido de carbono, dos rendimentos de H₂ e CO, da relação molar H₂/CO e da frequência de renovação, cujas equações estão apresentadas a seguir (WOLFBEISSER *et al.*, 2016). A fórmula da velocidade espacial também é apresentada em sequência.

➤ Conversão

$$X_A(\%) = \frac{F_{A,i} - F_{A,f}}{F_{A,i}} \times 100 \quad (D.1)$$

Onde X_A representa a conversão do composto A (CH₄ ou CO₂) e F_{A,i} e F_{A,f} indicam as vazões molares do composto A na entrada e na saída do reator, respectivamente. Os valores de F_{A,i} foram obtidos pelas análises de moles iniciais, enquanto que os valores de F_{A,f} foram obtidos pelas análises realizadas durante a reação.

➤ Relação H₂/CO

$$H_2/CO = \frac{F_{H_2,f}}{F_{CO,f}} \quad (D.2)$$

Onde F_{H₂,f} e F_{CO,f} representam as vazões molares na saída do reator do H₂ e do CO, respectivamente. Estes valores foram obtidos pelas análises realizadas durante a reação.

➤ Rendimento

$$Rend. H_2 = \frac{F_{H_2,f}}{2 \times F_{CH_4,i}} \times 100 \quad (D.3)$$

$$Rend. CO = \frac{F_{CO,f}}{F_{CH_4,i} + F_{CO_2,i}} \times 100 \quad (D.4)$$

Onde F_{H₂,f} e F_{CO,f} são as vazões molares na saída do reator de H₂ e CO, respectivamente, e F_{CH₄,i} e F_{CO₂,i} representam as vazões molares na entrada do reator do CH₄ e do CO₂, respectivamente.

➤ Frequência de renovação (*turnover frequency, TOF*)

$$TOF (s^{-1}) = \frac{N_{H_2}}{N_{metal}} \quad (D.5)$$

$$N_{H_2} = \frac{F_{H_2,f} \times \rho_{H_2} \times N_A}{60 \times MM_{H_2}} \quad (D.6)$$

$$N_{metal} = m_{cat} \times A_{metal} \times N_{metal/m^2} \quad (D.7)$$

Onde N_{H_2} é o número de moléculas de H_2 produzidas por segundo, N_{metal} representa o número de átomos de Ni ou Rh superficiais, N_A é o número de Avogadro, MM_{H_2} é a massa molar do hidrogênio, m_{cat} é a massa de catalisador adicionada ao reator (0,045 g), A_{metal} representa a área superficial de Ni ou Rh do catalisador em m^2/g e N_{metal/m^2} é o número de átomos de Ni ou Rh superficiais por metro quadrado de catalisador.

➤ Velocidade espacial

$$VE = \frac{V_{mistura}}{t \times m_{cat}} \quad (D.8)$$

Onde $V_{mistura}$ é o volume da mistura de reagentes em mL, t é o tempo em h e m_{cat} é a massa de catalisador em g.