



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Obtenção de H₂ Através da Decomposição do CH₄ Utilizando
Catalisadores Metálicos Suportados.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Prof: Dr. Luiz Fernando Dias Probst

Aluna: Giselle De Boit Nuernberg

Florianópolis
2007

Giselle De Boit Nuernberg

Obtenção de H₂ Através da Decomposição do CH₄ Utilizando Catalisadores Metálicos Suportados.

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Físico-Química no programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 27 de Fevereiro de 2007

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do PPGQMC

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst

Prof. Dr. Faruk A. Nome

Prof. Dr. Valdir Soldi

Prof. Dr. Bruno Spoganicz

Sumário

Capítulo 1.....	
<i>Introdução</i>	
1.1	Catálise..... 2
1.1.2	Catalisadores 4
1.1.3	Classificação dos Catalisadores..... 6
1.2	Questão Energética – Hidrogênio..... 8
1.3	Gás Natural..... 12
1.3.1	Decomposição do Metano..... 13
1.4	Nanotubos de Carbono..... 16
1.5	Referências..... 18
Capítulo 2.....	
<i>Objetivos</i>	
2.1	Objetivo 21
2.2	Estratégia de Trabalho..... 21
Capítulo 3.....	
<i>Materiais e Métodos</i>	
3.1	Preparação dos Catalisadores..... 23
3.1.1	Método de Impregnação Úmida..... 24
3.1.2	Suporte Al ₂ O ₃ Preparado pelo Método de Precipitação de Esferas..... 25
3.2	Testes Catalíticos..... 27
3.2.1	Catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃ 28
3.2.2	Catalisadores de Co/Al ₂ O ₃ 29
3.2.3	Catalisadores de Ni/SiO ₂ , Co/SiO ₂ , Ni/ZnO e Ni/Nb ₂ O ₅ 29
3.3	Caracterização dos Catalisadores..... 30
3.3.1	Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)..... 31

3.3.2	Adsorção Física de N ₂ : Determinação da Área Superficial Específica (método BET) e Distribuição de Diâmetro de Poros (método BJH).....	31
3.3.3	Difração de Raio-X (DRX).....	32
3.3.4	Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP).....	33
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
3.4	Referências.....	34

Capítulo 4.....

Resultados e Discussão

4.	Resultados Experimentais.....	36
4.1	Catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃ e Co/Al ₂ O ₃ - Suporte Al ₂ O ₃ Preparado pelo Método de Precipitação de Esferas:.....	37
4.1.1	Catalisadores de Co/Al ₂ O ₃	37
4.1.1.1	Testes Catalíticos.....	37
4.1.1.2	Análise de Adsorção de N ₂ – (BET, BJH).....	41
4.1.1.3	Análises de Difração de Raio-X (DRX).....	42
4.1.1.4	Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP).....	43
4.1.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
4.1.2	Catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃	47
4.1.2.1	Testes Catalíticos.....	47
4.1.2.2	Análises de Difração de Raio-X (DRX).....	50
4.1.2.3	Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP).....	51
4.2	Catalisadores Obtidos pelo Método de Impregnação Úmida.....	53
4.2.1	Catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃	53
4.2.1.1	Testes Catalíticos.....	53
4.2.1.2	Análise de Adsorção de N ₂ – (BET, BJH).....	55
4.2.1.3	Análises de Difração de Raio-X (DRX).....	56
4.2.1.4	Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP).....	57

4.2.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
4.2.2	Catalisadores de Ni/SiO ₂	61
4.2.2.1	Testes Catalíticos.....	61
4.2.2.2	Análise de Adsorção de N ₂ – (BET, BJH).....	63
4.2.2.3	Análises de Difração de Raio-X (DRX).....	65
4.2.2.4	Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP).....	66
4.2.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	67
4.2.3	Catalisadores de Co/SiO ₂	70
4.2.3.1	Testes Catalíticos.....	70
4.2.3.2	Análise de Adsorção de N ₂ – (BET, BJH).....	71
4.2.3.3	Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP).....	73
4.2.4	Catalisadores de Ni/ZnO.....	75
4.2.4.1	Testes Catalíticos.....	75
4.2.4.2	Análise de Adsorção de N ₂ – (BET, BJH).....	77
4.2.4.3	Análises de Difração de Raio-X (DRX).....	78
4.2.4.4	Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP).....	79
4.2.5	Catalisadores de Ni/Nb ₂ O ₅	81
4.2.5.1	Testes Catalíticos.....	81
4.2.5.2	Análise de Adsorção de N ₂ – (BET, BJH).....	82
4.2.5.3	Análises de Difração de Raio-X (DRX).....	82
4.2.5.4	Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP).....	83
4.3	Referências.....	85
Capítulo 5.....		
5	Conclusões.....	88
Capítulo 6.....		
6	Perspectivas e Plano Futuro.....	91

Índice de Tabelas

Tabela 1.	Variação dos valores de área superficial específica pelo método BET dos suportes empregados.	32
Tabela 2.	Variação dos valores de área superficial específica pelo método BET e volume dos poros pelo método BJH, em função da temperatura reacional e do teor metálico. Antes e após os testes catalíticos.	41
Tabela 3.	Variação dos valores de área superficial específica pelo método BET e volume dos poros pelo método BJH, em função da temperatura reacional.	55
Tabela 4:	Variação dos valores de área superficial específica e volume dos poros em função da temperatura reacional e da adição do metal. Antes e após os testes catalíticos.	64
Tabela 5:	Variação dos valores de área superficial específica (BET) e volume dos poros (BJH) em função da temperatura reacional e do conteúdo metálico, antes e após os testes catalíticos.	72
Tabela 6:	Variação dos valores de área superficial específica (BET) e volume dos poros (BJH) em função da temperatura de calcinação, antes e após os testes catalíticos.	77

Índice de Equações

Equação 1	10
Equação 2	11
Equação 3	11
Equação 4	13
Equação 5	49
Equação 6	49
Equação 7	49
Equação 8	49

Índice de Figuras

Figura 1.	Esquema simplificado ilustrando o princípio básico de funcionamento das células combustíveis.	11
Figura 2.	Tipos de carbono depositado na superfície do catalisador, forma de grafite, fulereno e nanotubos de paredes múltiplas, respectivamente.	16
Figura 3.	(a) nanotubos de carbono de paredes múltiplas, NCPM e (b) nanotubos de carbono de parede simples, NCPS.	17
Figura 4.	Fluxograma de preparação dos catalisadores pelo método de impregnação úmida.	24
Figura 5.	Fluxograma da síntese dos catalisadores esféricos de Al_2O_3 .	26
Figura 6.	Representação esquemática do equipamento utilizado para obtenção dos catalisadores esféricos.	26
Figura 7.	Representa o esquema da linha da reação de decomposição do CH_4 .	28
Figura 8	Comportamento dos catalisadores de Co/Al_2O_3 na reação de decomposição do CH_4 com teor metálico de (■) 2% , (●) 6% e (▲) 9% na temperatura reacional de 800°C e de (▼) 9% na temperatura de 700°C, em função do tempo de reação. Razão molar $N_2:CH_4$ (6:1).	38
Figura 9.	Comportamento dos catalisadores de 9%- Co/Al_2O_3 com diferentes razões molares de $N_2:CH_4$ (■) 6:1, (▲) 4:1 e (●) 2,5:1, na reação de decomposição do CH_4 em função do tempo de reação, à 700°C.	40
Figura 10.	Difração de raios-X dos catalisadores de 2, 6 e 9%- Co/Al_2O_3 obtidos pelo método de precipitação de esferas.	42
Figura 11.	Perfil de redução em temperatura programada (RTP) para o catalisador de 6%- Co/Al_2O_3 #600PE.	43
Figura 12.	Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos catalisadores de 9% - Co/Al_2O_3 (a) antes e (b) Razão Molar $N_2:CH_4$ 4:1 e (c) Razão Molar $N_2:CH_4$ 6:1, após a reação de decomposição do CH_4 .	45
Figura 13.	Comportamento dos catalisadores de Ni/Al_2O_3 na reação de decomposição CH_4 com diferentes temperaturas de calcinação e reacionais (T_c/T_r) (○) 550/700°C, (△) 700/700°C, (●) 550/600°C, (▲) 700/600°C, (▽) 700/800°C e (⊕) 550/800°C,	48

em função do tempo de reação. Razão molar $N_2:CH_4$ (6:1).

- Figura 14.** Difractogramas de raios-X das amostras de Ni calcinadas em 550 e 700°C, na forma reduzida. 50
- Figura 15.** Perfis de redução em temperatura programada para os diferentes catalisadores de 3,8%-Ni/Al₂O₃#550PE e 3,8%-Ni/Al₂O₃#700PE. 51
- Figura 16.** Comportamento dos catalisadores de 10%-Ni/Al₂O₃ na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação com diferentes temperaturas reacionais (■) 600°C, (●) 700°C e (▲) 800°C. $N_2:CH_4$ (6:1). 54
- Figura 17.** Difractograma de raios-X do catalisador Ni/Al₂O₃ (10%-Ni/Al₂O₃#700IU), preparado pelo método de impregnação úmida. 56
- Figura 18.** Perfil de redução em temperatura programada (RTP) do catalisador 10%-Ni/Al₂O₃#700IU. 57
- Figura 19.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos catalisadores de 10%-Ni/Al₂O₃#700IU (a e b) antes e (c e d) após a reação de decomposição do CH₄. 59
- Figura 20.** Comportamento dos catalisadores de Ni/SiO₂ com teor metálico de (■) 10% e (●) 20%, na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação, à 700°C. Razão molar $N_2:CH_4$ (7:1). 61
- Figura 21.** Comportamento dos catalisadores de Ni/SiO₂ com teor metálico de (■) 5% e (●) 10%, na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação, à 800°C. Razão molar $N_2:CH_4$ (7:1). 62
- Figura 22.** Difractograma de raios-X do catalisador 10%-Ni/SiO₂ (10% - Ni/SiO₂#550IU), preparado pelo método de impregnação úmida. 65
- Figura 23.** Redução em Temperatura Programada (RTP), perfil dos catalisadores com (-)5, (-)10 e (-)20% - Ni/SiO₂#550IU. 66
- Figura 24.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos catalisadores de 10%-Ni/SiO₂#550IU (a e b) antes e (c e d) após a reação de decomposição do CH₄. 68
- Figura 25.** Comportamento dos catalisadores de Co/SiO₂ com teor metálico de (■) 5% e (●) 10%, na reação de decomposição do CH₄ em função da tempo de reação, à 700°C. Razão molar $N_2:CH_4$ (7:1). 70

- Figura 26.** Perfis de redução em temperatura programada (RTP) dos catalisadores (-)5% e (-)10%-Co/SiO₂, preparado pelo método de impregnação úmida e calcinados a 550°C. 73
- Figura 27.** Comportamento dos catalisadores com 10%-Ni/ZnO#550IU na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação em diferentes temperaturas reacionais (■) 700°C e (●) 800°C. Razão molar N₂:CH₄ (7:1). 75
- Figura 28.** Comportamento dos catalisadores com 10%-Ni/ZnO calcinados à (■) 550°C e (●) 700°C na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação, à 700°C. Razão molar N₂:CH₄ (7:1). 76
- Figura 29.** Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/ZnO preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h. 78
- Figura 30.** Perfis de redução em temperatura programada (RTP) do catalisador 10%-Ni/ZnO preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a (-)550 e (-)700°C. 79
- Figura 31.** Comportamento do catalisador de (■) 10%-Ni/Nb₂O₅ na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação, à 800°C. Razão molar N₂:CH₄ (7:1). 81
- Figura 32.** Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/Nb₂O₅ preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C (10%-Ni/Nb₂O₅#700IU). 83
- Figura 33.** Perfil de redução em temperatura programada (RTP) do catalisador 10%-Ni/Nb₂O₅#700IU. 84

Resumo

Este trabalho descreve a síntese de catalisadores compostos por uma fase ativa contendo Ni e Co em diferentes suportes (Nb_2O_5 , Al_2O_3 , ZnO , SiO_2) com o intuito de obter materiais com elevado volume de poros, grande área superficial específica e satisfatória dispersão metálica para serem empregados na reação de decomposição do metano. Foram utilizados os métodos de síntese por impregnação úmida e por precipitação de esferas, sendo este último desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa – LABOCATH.

Os catalisadores de Ni e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni e Co/SiO_2 , Ni/ZnO e $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foram caracterizados morfologicamente e conduzidos aos testes em diferentes condições operacionais, tais como fluxo dos gases, massas dos catalisadores, razões molares dos substratos e temperaturas reacionais e de calcinação.

Os resultados dos testes catalíticos apresentaram, em sua maioria, valores de conversão do CH_4 satisfatórios. Os catalisadores de 3,8%- $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtido pelo método de precipitação de esferas, calcinado a 550°C , utilizado na temperatura reacional de 800°C (LABOCATH), e o de 10%- $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtido pelo método de impregnação úmida, calcinado a 700°C utilizado na temperatura reacional de 600°C , apresentaram durante todo o processo reacional as maiores atividades catalíticas, mesmo com a perda da atividade do segundo após 180min de reação. Indicando que os dois métodos utilizados neste trabalho foram efetivos para o processo de decomposição do CH_4 .

Em geral os catalisadores estudados apresentaram grande potencial para geração de H_2 livre de CO e CO_2 tornando o processo economicamente atrativo, particularmente para sua aplicação em células combustíveis.

Abstract

This work describes the synthesis of metallic catalysts composed basically by Ni and Co, supported at (Nb_2O_5 , Al_2O_3 , ZnO , SiO_2) in order to obtain compounds with high pore volume and active surface area and a good metallic dispersion. These catalysts will be further used in the methane decomposition reaction. The chosen synthesis methods were the wet impregnation and the spheres precipitation; being the last a method developed by our research group – LABOCATH.

The Ni and Co/ Al_2O_3 , Ni and Co/ SiO_2 catalysts were morphologic characterized and conducted to tests at different operational conditions, as gases flow, catalysts loading, substrate molar rate and temperatures of the calcination and of the reaction.

The catalytic tests showed good methane conversions. The 3,8%-Ni/ Al_2O_3 catalysts obtained through sphere precipitation, calcined at 550°C and used at a reactional temperature of 800°C and the 10%-Ni/ Al_2O_3 , obtained through wet impregnation, calcined at 700°C and used at a reactional temperature of 600°C , they exhibited the highest catalytic activity even with the activity deploy of the second one after 180min. The obtained data indicates that both synthetic methods were effective for the catalysts employed at methane decomposition process.

The studied catalysts revealed a huge potential in H_2 generation free from CO and CO_2 , turning the process economically attractive, particularly in fuel cell applications.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Catálise

A catálise está presente em mais de 85% de todos os processos industriais de transformação química, apesar de somente no início dos anos 70 começarem a surgir às primeiras atividades de pesquisa em catálise no Brasil. Atualmente vários são os grupos desenvolvendo projetos de pesquisa na área de catálise no Brasil e não cessa de crescer o número de usuários de catalisadores devido sua importância econômica.¹

Na indústria química, possibilita a realização de inúmeras reações difíceis tornando as condições operacionais mais brandas do que se o catalisador estivesse ausente, resultando assim numa grande economia de energia.²

A catálise pode ser apresentada como o conjunto dos processos e conhecimentos com o objetivo de aumentar a velocidade das reações químicas ou modificar o caminho delas. Daí infere-se que o uso de catalisadores, considerado como uma das variáveis que além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato, permite controlar a velocidade e direção de uma reação química.^{3, 4, 5} A catálise é dita homogênea por apresentar o catalisador e os reagentes dispersos na mesma fase, gasosa ou líquida, os produtos, entretanto, podem pertencer a uma fase distinta.^{3,4} Já a catálise heterogênea, também chamada de catálise de contato, implica numa transformação química onde o catalisador, quase sempre um sólido, reagentes e produtos estão em fases diferentes.⁴

Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa e de maior importância. O emprego de catalisadores líquidos acarreta diversos problemas técnicos e ambientais, como corrosão, formação de rejeitos e separação dos produtos obtidos, do catalisador e dos solventes utilizados. Tais problemas são minimizados com o uso de catalisadores sólidos, que facilitam a separação dos produtos e, em muitos casos, podem ser regenerados e reutilizados, provocam pouca ou nenhuma corrosão, são de fácil manuseio e possibilitam fácil reinício

de processos contínuos em reações de leito fixo, possuem alta estabilidade térmica e apresentam também, altas atividades e seletividades perante vários tipos de reação.^{6, 7, 8}

Na catálise heterogênea a reação se desenvolve sobre pontos específicos da superfície do sólido, chamados sítios catalíticos; a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios. Este número cresce geralmente com a área específica ou a área total do catalisador.⁴

A reação catalítica envolve a adsorção transitória de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações de dessorção dos produtos. As teorias geométricas procuram explicar a catálise com base na correspondência entre a configuração geométrica dos centros ativos e a configuração dos átomos nos reagentes. As teorias eletrônicas procuram relacionar a atividade catalítica com as propriedades eletrônicas do catalisador. Contrastando com estas interpretações da natureza física, as teorias químicas visualizam o catalisador como um reagente que forma com os reagentes um complexo de superfície instável e transitório, que por decomposição origina os produtos e regenera o catalisador.³ A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador ocorre através do fenômeno de adsorção, resultante de forças atrativas não compensadas na superfície. Conforme a natureza das forças envolvidas, podemos distinguir dois tipos de adsorção física e química.³ A adsorção física é um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas – forças de van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas e o calor de adsorção é pequeno (da mesma ordem de grandeza do calor de condensação). Já a adsorção química envolve a formação de ligações químicas, razão pela qual o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação.³

Esta é, portanto, uma área bastante interessante e promissora, não somente em laboratórios, como também no meio acadêmico, juntamente com a pesquisa

de novos catalisadores e do melhoramento da qualidade dos já existentes, tornando-se úteis em diversas aplicações.

1.1.2 Catalisadores

Devido a natureza deste trabalho, será dado ênfase à catálise heterogênea.

Os catalisadores heterogêneos desempenham um importante papel, justamente sobre alguns aspectos das reações químicas que ocorrem na superfície. São substâncias que em pequenas quantidades, iniciam e aumentam a velocidade de uma reação para se atingir o equilíbrio químico, sem serem consumidos no processo.^{3,5,9} Apesar de não existir uma teoria geral cobrindo todo o campo da catálise, é provável que compostos intermediários (complexos de transição) estejam sempre envolvidos, alterando-se assim o caminho da reação. O catalisador pode também ser definido como um agente que diminui a energia livre de ativação de uma reação permitida termodinamicamente.^{5,9} Além disso, um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato.⁵

A atividade catalítica pode ser descrita como uma medida da eficiência do sólido em transformar moléculas de reagente em moléculas de produto. Detalhadamente, a atividade catalítica seria o número de moléculas que reagem na unidade de tempo, por cada sítio ativo; contudo, é geralmente difícil determinar inequivocamente o número de sítios ativos do catalisador. Porém, em geral, os catalisadores sofrem uma perda de atividade ao longo de sua vida útil, ou seja, desativam. Dentre as causas dessa desativação estão: o envenenamento, provocado por uma adsorção química forte de impurezas da alimentação sobre os centros ativos do catalisador, ocasionando a diminuição do número desses centros; a incrustação ou deposição de material não reativo sobre a superfície do catalisador, obstruindo o acesso ao interior da estrutura (porosa); e transformações no estado sólido, incluindo-se aí as reações químicas entre as

diversas fases sólidas ou das fases sólidas com componentes da fase gasosa, as transformações estruturais e a sinterização, provocando a diminuição da área superficial do material.

Um bom catalisador deve ser seletivo para a reação de nosso interesse. A seletividade do catalisador exprime a preferência na formação de um produto desejado, em comparação a todos os produtos obtidos. Pretendendo-se que o catalisador favoreça um dos produtos possíveis, já que na maioria dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias, a seletividade é talvez, a propriedade mais importante do catalisador.

A formulação do catalisador determina fundamentalmente a sua seletividade. Uma vez conhecido o mecanismo reacional, pode se definir as condições, as quais deve obedecer o catalisador, para favorecer a reação. Quando essas condições forem diferentes para as várias reações possíveis, o catalisador que satisfizer os requisitos de apenas uma delas será seletivo para essa reação particular.^{3,4,5}

1.1.3 Classificação dos catalisadores

Uma primeira classificação de catalisadores pode ser feita em função da sua superfície. Dentro deste contexto podemos classificá-los em: ³ catalisadores sem superfície definida, são aqueles constituídos de um gás, um líquido geralmente viscoso ou um material vítreo depositado sobre um suporte inerte ou ativo em relação aos outros constituintes ou ao substrato catalítico. Como exemplos o ácido fosfórico (filme líquido cataliticamente ativo) sobre quartzo (suporte inativo) e o ácido sílico-fosfórico, proveniente da reação entre ácido fosfórico e diatomácea (sílica),³ e catalisadores com superfície definida são sólidos nos quais a natureza e o valor da área superficial constituem a propriedade fundamental, característica de sua atividade. Alguns exemplos são o níquel, a alumina e a sílica-alumina.³

Em função das condições experimentais de operação, os catalisadores podem apresentar-se como catalisadores mássicos e catalisadores suportados.

O catalisador mássico é geralmente um aglomerado formado de grãos da fase ativa, quase pura, de dimensões maiores do que alguns milímetros. As composições da superfície e do interior das partículas são pouco diferentes ou pelo menos, tem natureza química semelhante. Toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. Por exemplo: ferro utilizado na síntese da amônia.^{3, 5} Os catalisadores suportados são aqueles onde a natureza da superfície das partículas, contendo a fase ativa, é quimicamente diferente do interior; esse interior ou suporte é geralmente um composto que sozinho não pode fazer a transformação química desejada. Os catalisadores suportados possuem maior utilização industrial. O suporte confere ao catalisador porosidade e resistência mecânica. Se for inativo do ponto de vista catalítico o catalisador será dito monofuncional e, se ativo, o catalisador será bifuncional. O paládio sobre mordenita, utilizado na hidroisomerização de hidrocarbonetos, é um exemplo desse tipo de catalisador.^{3,4,5}

Do ponto de vista da função química que representam, os catalisadores podem ser classificados como ácidos, básicos e bifuncionais.

Catalisadores ácidos são assim classificados por possuírem sítios ácidos de Brønsted (sítios possuidores de prótons) e/ou sítios ácidos de Lewis (receptores de elétrons). A força e o número desses sítios, e a morfologia do suporte (área superficial, diâmetro de poros) determinam a acidez do material.^{3,4} As reações promovidas por esses catalisadores envolvem como intermediários, carbocátions, formados no contato do substrato com os sítios ácidos.¹⁰ Em oposição aos catalisadores ácidos estão os catalisadores básicos. São assim classificados por possuírem sítios básicos de Brønsted (receptores de prótons) e/ou sítios básicos de Lewis (doadores de par eletrônico), apesar da natureza desses sítios, ainda não estar totalmente esclarecida.^{3, 11} Catalisadores bi ou polifuncionais são sólidos complexos, apresentando dois ou mais tipos de sítios de natureza diferentes ácidas e básicas, cada um permitindo a obtenção de um dos intermediários (carbocátion e carboânion) da reação.^{9, 12}

Uma melhor compreensão destes catalisadores bifuncionais nos remete às propriedades de catalisadores a base de platina. A platina catalisa rapidamente reações de desidrogenação e de desidrociclicização. Contudo, a atividade da platina para isomerização da cadeia principal de hidrocarbonetos é baixa. Reações de isomerização da cadeia principal dos hidrocarbonetos são catalisadas por materiais possuidores de sítios ácidos fortes, as quais são precedidas por íons intermediários carbênion. Uma vantagem conceitual foi apresentada por Haensel e col. em 1940 quando descobriram as vantagens de usar um suporte para a platina que forneceria ao catalisador outra função catalítica – acidez – para facilitar a isomerização, tanto quanto outras reações. Tais catalisadores são conhecidos hoje como os protótipos de catalisadores bifuncionais.¹³

1.2 Questão Energética - Hidrogênio

Ao longo da sua história, a humanidade tem selecionado os sistemas energéticos em função de dois parâmetros fundamentais: a disponibilidade técnica e a viabilidade econômica. Apenas na última década se contemplou progressivamente um novo parâmetro que tem condicionado a aceitação ou a recusa dos sistemas energéticos: os impactos ambientais causados pela sua implementação.

No final do século XX, o mundo vivenciou uma preocupação com o meio ambiente jamais vista anteriormente. Os encontros, fóruns e câmaras de discussão, como a ECO 92, se tornaram uma constante, com o objetivo de chamar a atenção dos governantes para problemas de poluição e desgaste ambiental. A agenda 21, que constitui um conjunto de metas ambientais a serem alcançadas, foi um dos frutos desses encontros, assim como o protocolo de Kyoto, nos quais muitos países já se comprometeram a reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa.¹⁴

Um relatório divulgado recentemente em Paris pela *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), órgão ligado à Organização das Nações Unidas (ONU), confirma que o preocupante aumento da concentração de gases que provocam o efeito estufa (monóxido de carbono, metano e óxido nitroso) desde 1975 é resultado da atividade humana.

As quantidades de dióxido de carbono e metano na atmosfera hoje em dia excedem em muito os valores pré-revolução industrial. As concentrações de CO₂ aumentaram do período pré-industrial de 280ppm para algo em torno de 379ppm em 2005, enquanto a concentração de metano teve um aumento de 715ppm para 1774ppm em 2005.¹⁵

Estes aumentos, como dito anteriormente estão diretamente ligados à atividade industrial e ao consumo de combustíveis fósseis, uma fonte de energia não renovável.

Sendo assim, a pesquisa por fontes alternativas de energia impulsionada pela redução das reservas de petróleo em torno do mundo e pela poluição causada pelo aumento no consumo de energia. Comparado com outras opções, tais como energia eólica e solar, o uso do hidrogênio para satisfazer a demanda futura de energia surge como uma escolha atrativa.¹⁶

Um exemplo do potencial energético do hidrogênio está na fonte de energia do sol - compõe 30% da massa solar. É com a energia do hidrogênio que o sol aquece a terra, favorecendo a vida em nosso planeta. Como é quimicamente ativo, raramente permanece sozinho como um único elemento (H₂). Em suspensão ou à parte, associado ao petróleo, carvão, água, gás natural, proteínas, entre outros elementos.¹⁷ O hidrogênio é o mais simples e mais comum elemento do universo, possui uma grande capacidade de armazenar energia e, para ter um aproveitamento como fonte de energia eficiente, deve estar na forma pura, gasosa ou líquida.¹⁷

Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido no mundo é utilizada como matéria-prima na fabricação de produtos como os fertilizantes, na conversão de óleo líquido em margarina, no processo de fabricação de plásticos e no resfriamento de geradores e motores.

Hoje em dia, as pesquisas sobre hidrogênio estão concentradas na geração de energia elétrica, térmica e de água pura através das células a combustível; a energia do hidrogênio.¹⁷ Quando queimado nenhum poluente é produzido e com o crescente interesse nas questões ambientais, o hidrogênio se tornará uma das principais fontes de energia no futuro.^{17, 18}

A existência ambientalmente benigna e altamente eficiente de células combustíveis representa uma forma excitante de tecnologia para conversão da energia química de um combustível diretamente em eletricidade.¹⁹

A célula a combustível é uma forma de se gerar energia com altíssima eficiência, silenciosamente, emitindo apenas vapor de água na atmosfera quando utilizado hidrogênio como combustível, ao invés de poluição e fumaça preta. Os

especialistas apontam o hidrogênio como o centro da economia mundial dentro de 30 anos. Por ser o elemento mais comum no universo e uma fonte de energia abundante.

O Brasil é o país que mais utiliza energia renovável no mundo. Temos as maiores fontes limpas de hidrogênio. Possui grandes reservas de gás natural, água do mar, além do vento e da energia solar, fontes renováveis de energia. O nosso país tem tudo para ser a maior potência da Nova Era de Energia, das Fontes Renováveis e das Células a Combustível.

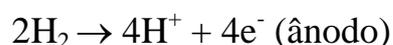
Em Curitiba, São Paulo e Rio de Janeiro, as células a combustível já fornecem energia eficiente a fazendas, hospitais, shoppings, indústrias e automóveis.

As células a combustível apresentam pelo menos seis tecnologias principais que variam em tamanho, temperatura, combustível, eletrólito e aplicações. Dentre elas destacam-se:

Membrana de Troca de Prótons (PEMFC), Célula a combustível de Metanol Direto (DMFC), Célula a Combustível e Ácido Fosfórico (PAFC), Célula a Combustível e de Óxido Sólido (SOFC), Células a Combustível de Carbonato Fundido (MCFC), Célula a Combustível Alcalina (AFC) e Célula a Combustível de Etanol Direto (DEFC).

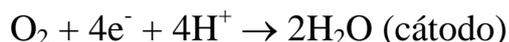
O nome de cada tecnologia está geralmente de acordo com a natureza do eletrólito ou combustível utilizado, cada um requer materiais e combustíveis particulares, além de terem sua aplicação direcionada.^{17, 20, 21}

O esquema simplificado na **Figura 1** representa o princípio básico de funcionamento das células combustíveis, que consiste na introdução do combustível (p.ex. hidrogênio) no ânodo, onde o catalisador que recobre este eletrodo ioniza uma molécula separando os átomos em prótons e elétrons, segundo a reação (para células a hidrogênio):



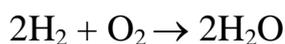
Equação 1

Com o aparecimento de uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo, os elétrons circulam pelo circuito externo, criando uma corrente elétrica contínua. Os elétrons liberados na oxidação do hidrogênio chegam ao cátodo por meio do circuito externo e ali participam da reação de redução do oxigênio. Os prótons formados no ânodo são transportados até o cátodo, onde reagem formando água (produto da reação global da célula):



Equação 2

Assim, a reação global da célula combustível, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma: ^{17, 20, 21, 22}



Equação 3

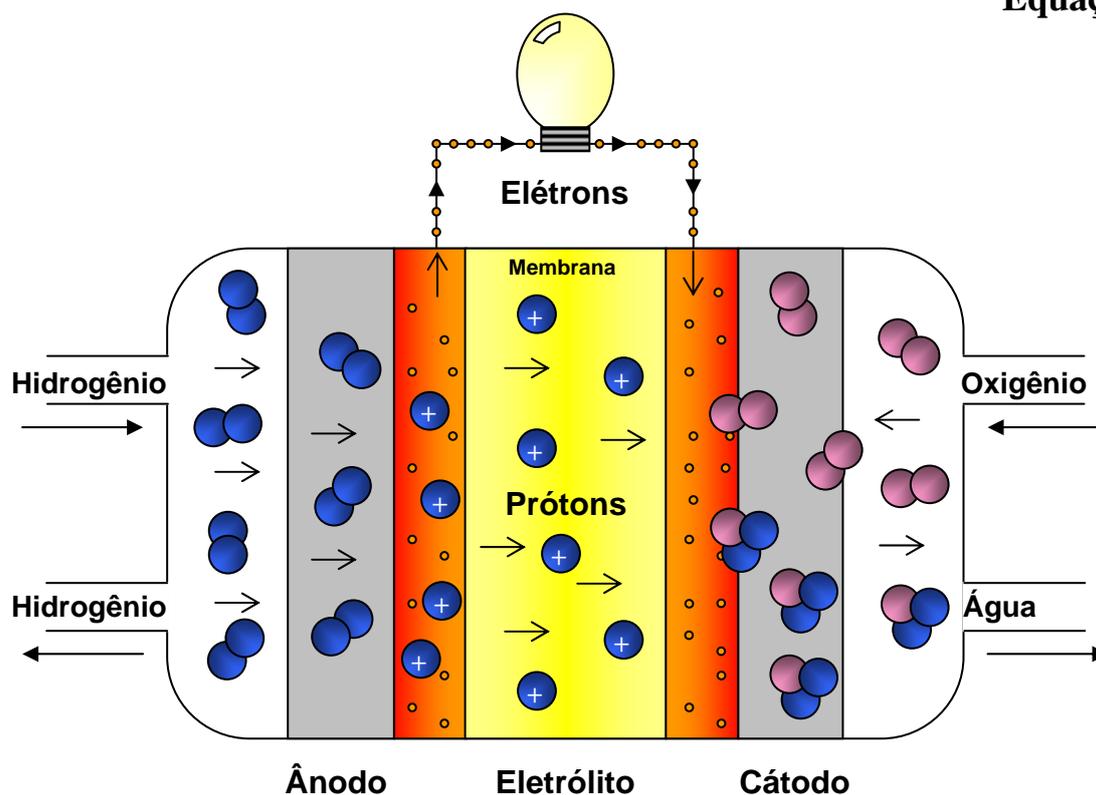


Figura 1. Esquema simplificado ilustrando o princípio básico de funcionamento das células combustíveis.¹⁷

Os pesquisadores brasileiros na área de combustíveis, tem dado uma atenção especial ao álcool da cana-de-açúcar (etanol) e ao gás natural, como fontes de hidrogênio. Principalmente devido ao plano de massificação do uso deste último pela Petrobrás.^{17, 19, 20}

1.3 Gás Natural

O gás natural é um dos combustíveis mais utilizados no mundo por ser menos poluente que outros combustíveis fósseis, como o petróleo e o carvão.

Um dos principais constituintes do gás natural é o metano, um gás incolor e inodoro, quando liquefeito, apresenta-se menos denso que a água. Sua molécula é tetraédrica e apolar (CH_4), de pouca solubilidade em água, mas muito solúvel em líquidos orgânicos, como gasolina, éter ou álcool. Sendo o emprego deste, para obtenção de hidrogênio, de grande interesse devido a sua relação de um átomo de carbono para quatro átomos de hidrogênio.

Além do gás natural, outras fontes de metano são:

- emanção através de vulcões de lama e falhas geológicas,
- decomposição de resíduos orgânicos,
- fontes naturais (pântanos),
- extração de combustível mineral.

O metano é um dos produtos finais da decomposição anaeróbia (sem ar) das plantas, ou seja, da fragmentação de certas moléculas muito complexas.

Para obtenção do metano em alto grau de pureza, procede-se à sua separação dos outros constituintes do gás natural (na sua maioria, outros alcanos) por destilação fracionada.²³

1.3.1 Decomposição do metano

Uma das formas de produção de hidrogênio é através da **decomposição catalítica do metano**, representada pela **Equação (4)**:^{18, 24, 25, 26, 27}



Equação (4)

Podemos citar algumas de suas principais características:

- ✓ É uma reação moderadamente endotérmica.
- ✓ Somente H_2 é detectado como produto gasoso.
- ✓ A conversão do CH_4 é avaliada pela quantidade de H_2 formada.

A vantagem da decomposição catalítica é a possibilidade de obtenção de um fluxo de gás rico em H_2 e livre de CO e CO_2 , o qual elimina a necessidade de etapas subseqüentes de remoção destes gases, estágio requerido pelo processo convencional industrial de produção de H_2 . Isto simplifica significativamente o processo, tornando-se potencialmente econômico e particularmente atrativo para aplicação em células combustíveis.

Um problema relacionado à eficiência das células a combustível está relacionado com a pureza do hidrogênio. Se o hidrogênio é produzido através da reforma de combustíveis como gás natural, biogás, metanol e etanol; o produto pode vir acompanhado de impurezas tais como o CO que se adsorvem fortemente sobre o catalisador, diminuindo de forma drástica sua atividade catalítica. Diversos estudos realizados a 25°C em platina ou ligas deste metal dispersas em carbono indicam que o envenenamento ocorre devido à forte adsorção de CO na superfície do catalisador, que bloqueia a adsorção da espécie reagente (hidrogênio).²⁸

Contudo, este processo também pode apresentar problemas associados ao carbono depositado na superfície do catalisador, causando a desativação catalítica.²¹

Diversos trabalhos relatam a reação de decomposição do metano sobre catalisadores mássicos e metálicos suportados. Os artigos citados a seguir, em geral recentes, envolvem, em sua grande maioria, componentes que foram também utilizados no presente trabalho.

Takenaka e col. estudaram a decomposição do metano sobre catalisadores de Ni suportado em SiO_2 , TiO_2 , grafite, ZrO_2 , $\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ e MgO , avaliando a atividade e o tempo de vida. A reação foi conduzida a 773K sob pressão atmosférica em um sistema de fluxo convencional. Os catalisadores de Ni suportados em SiO_2 , TiO_2 e grafite apresentaram alta atividade com conversões de metano em torno de 7% e um longo tempo de vida. Por outro lado $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ e Ni/MgO foram desativados muito rapidamente após o contato do metano com o catalisador. Isto mostra que o tempo de vida e a atividade catalítica dependem fortemente do tipo de suporte para o Ni. No mesmo trabalho, estudaram o comportamento dos catalisadores de Ni suportados em sílicas com diferentes áreas superficiais específicas e estruturas porosas. Concluíram que o tempo de vida e a atividade do catalisador dependem significativamente da estrutura porosa dos suportes, na qual destacou-se a sílica com uma estrutura não porosa como melhor suporte de Ni, alcançando a maior atividade catalítica, bem como um tempo de vida maior.²⁵

Jianzhong Li e colaboradores publicaram a produção de H_2 livre de CO/CO_2 e filamentos de carbono via decomposição do metano. A reação foi conduzida sobre catalisadores de Ni-Cu e Ni suportados em Nb_2O_5 em um reator de leito fixo sob pressão atmosférica. Os resultados indicaram que o Nb_2O_5 foi um suporte efetivo para catalisadores de Ni nesta reação. A adição de Nb_2O_5 aumentou o rendimento em H_2 e a capacidade de carbono nos catalisadores de Ni-Cu de alta carga bimetálica e prolongou o tempo de vida destes catalisadores

a altas temperaturas. O rendimento máximo de H_2 foi de 7274 mol H_2 /mol Ni para o catalisador 65Ni-25Cu-5 Nb₂O₅ á 600°C, o qual é um dos maiores valores reportados até agora.²⁹

Xiaonian Li e colaboradores estudaram o efeito da interação metal suporte (MSI) no crescimento de filamentos de carbono sobre catalisadores de 12% Co/SiO₂, com a adição de BaO, La₂O₃ e ZrO₂ ao suporte de SiO₂ através da reação de decomposição do metano. Estes modificaram o comportamento de redução das espécies de Co e levaram a uma mudança na dispersão do metal. Esta mudança é devido a modificação na interação metal-suporte entre espécies de Co e os suportes BaO/SiO₂, La₂O₃/SiO₂ e ZrO₂/SiO₂. As caracterizações por TPR e XPS determinaram a força da MSI, sendo que os resultados indicaram um aumento na MSI na ordem Co/SiO₂ \approx Co/BaO/SiO₂ < Co/ La₂O₃/SiO₂ < Co/ ZrO₂/SiO₂. A velocidade de desativação do catalisador durante a decomposição do metano, apresentou aumento com o aumento da MSI. As análises destes catalisadores também mostram um aumento na velocidade de desativação correlacionada com o aumento da quantidade de carbono grafite (carbono encapsulante) versus carbono carbídico (átomos de carbono unitário) no catalisador utilizado. Sugerindo que um aumento no carbono grafite é uma consequência de uma forte MSI, que limita a remoção do carbono da superfície do metal pela formação de filamentos. Conseqüentemente, o carbono grafite, formado a partir do carbono depositado durante a reação, levou a uma desativação do catalisador.³⁰

Como pôde-se observar nos diversos trabalhos citados anteriormente, uma outra característica interessante da reação de decomposição do metano é a possibilidade de se controlar a deposição de carbono na superfície do catalisador, sendo que este carbono depositado pode se apresentar na forma amorfa, de grafite, de fulerenos e também de nanotubos, **Figura 2**.

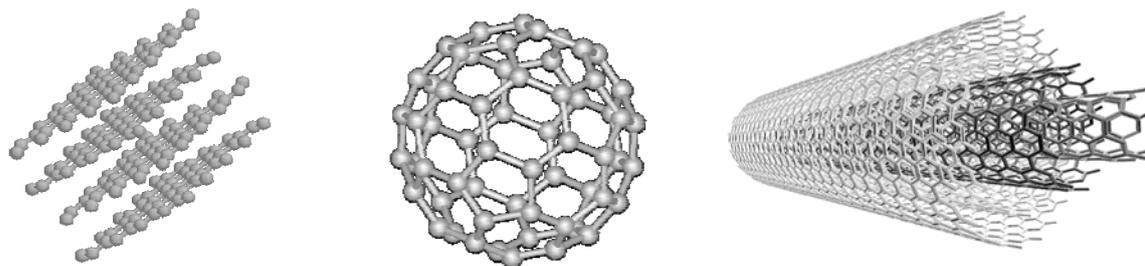


Figura 2. Tipos de carbono depositado na superfície do catalisador, forma de grafite, fulereno e nanotubos de paredes múltiplas, respectivamente.

1.4 Nanotubos de Carbono

A nanotecnologia vem despertando muito interesse nas comunidades científicas, e principalmente ao longo das últimas décadas muitos esforços foram feitos no sentido de atingir o assim desejado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais. Com o surgimento dos materiais nanométricos, e em função deles, novas técnicas de caracterização foram projetadas e implementadas.³¹ A nanociência figura-se como uma das áreas mais atraentes e promissoras para o desenvolvimento tecnológico neste século. As notáveis propriedades elétricas e mecânicas dos nanotubos de carbono têm despertado a atenção de muitos pesquisadores devido ao seu grande potencial como material para diversas finalidades.

Os nanotubos de carbono (NC) são formados por folhas de átomos de carbono, em arranjo hexagonal, os quais originam pequenos cilindros que se enrolam para formar um tubo com diâmetro em escala nanométrica. Estes cilindros (ou estas estruturas) podem ser classificados em nanotubos de paredes múltiplas (NCPM), **Figura 3a** que compreendem um conjunto de nanotubos concêntricos, num arranjo que lembra as tradicionais *matrioshkas*, bonecas russas ocas que trazem dentro outras bonecas ocas idênticas e de parede simples (NCPS), **Figura 3b**, que podem ser considerados como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, sendo o último

de maior interesse na pesquisa e de maior importância, devido às suas extraordinárias propriedades e diversas perspectivas de suas aplicabilidades, porém são mais difíceis de serem obtidos do que os nanotubos de paredes múltiplas.^{20, 32}

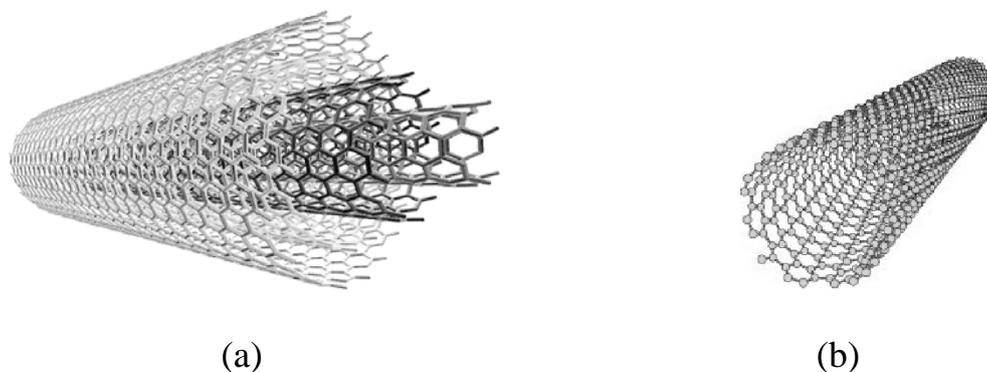


Figura 3. (a) nanotubos de carbono de paredes múltiplas, NCPM e (b) nanotubos de carbono de parede simples, NCPS.

As propostas de aplicações dos nanotubos de carbono são inúmeras, devido às suas propriedades interessantes, como obtenção de materiais condutores, com alta resistência mecânica, dispositivos para armazenamento de energia, sensores, etc. Eles poderiam ainda ser usados como peneiras moleculares, material para armazenamento de hidrogênio, aditivos para polímeros e como suportes para catalisadores. Apesar das inúmeras propostas para a aplicação dos nanotubos de carbono, o elevado custo e a falta de controle sobre o processo de síntese implicam em sérios problemas, o que proporciona um incentivo à pesquisa.³³

Podemos incluir a sua rota de obtenção, a partir da reação de decomposição do metano e de outros hidrocarbonetos sobre partículas metálicas, como as estudadas neste trabalho.

1.5 Referências

- 1 Dupont, J.; **Quim. Nova**, 25(1), 12, 2002.
- 2 Matar, S.; Mirbach, J. M.; Tayim, A. H.; **Catalysis in Petrochemical Processes**, p.20, 1989.
- 3 Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R.; **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian/Lisboa, 1989.
- 4 Instituto Brasileiro de Petróleo. **Manual de Catálise**. Rio de Janeiro, IBP/Comissão de Catálise, 1984.
- 5 Ciola, R.; **Fundamentos da Catálise**, Ed.Moderna: Universidade de São Paulo, 1981.
- 6 Mota, C. J. A.; **Quim. Nova**, 2(18), 202, 1995.
- 7 Guisnet, M.; Gnep, N. S.; **Appl. Catal., A**, 146, 33, 1996.
- 8 Rao, K. K., Gravelle M., Valente J.S., Figueras F.; **Catalysis**, 173, 115, 1998.
- 9 Tarhan, O. M.; **Catalytic Reactor Design**, p.47, 1983.
- 10 Wilson, K.; Clark, J. H.; **Pure Appl. Chem.**, v.72, 1313, 2000.
- 11 Hattori, H.; **Appl. Catal., A**, v.222, 247, 2001.
- 12 Ono, Y.; **J. Catal.**, v.216, 406, 2003.
- 13 Gates, B. C.; **Catalytic Chemistry**, John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- 14 United Nations Framework Convention on Climate Change – Disponível em:
http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/items/1678.php - acessado em 10/02/2007
- 15 United Nations Environment Programme -
<http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=499&ArticleID=5506&l=en> - acessado em 10/02/2007
- 16 Couttenye, R. A.; De Vila, M. H.; Suib, S. L.; **J. Catal.**, 233, 317, 2005.
- 17 Portal Célula a Combustível - Desenvolvido por: Icone Audiovisual, Creaator & Brasil H2 Fuel Cell Energy. – 2004. Disponível em: www.celulaacombustivel.com.br - Acessado em: 02/02/2006.
- 18 Li, Y.; Chen, J.; Qin, Y.; Chang, L.; **Energy Fuels**, 14, 1188, 2000.

- 19 Choudhary, T. V.; Sivadinarayana, C.; Chusuci, C. C.; Klinghoffer, A.; Goodman, D.W.; **J. Catal.**, 199, 9, 2001.
- 20 Wendt, H.; Linardi, M.; Aricó, E. M.; **Quim. Nova**, 25 (3), 470, 2002.
- 21 Wendt, H.; Götz, M.; Linardi, M.; **Quim. Nova**, 23 (4), 2000.
- 22 Bruijn, F.; **Green Chem.**, v.7, 132, 2005.
- 23 Morrison. R.; Boyd. R.; **Química Orgânica**, Fundação Calouste Gulbenkian/Lisboa; 13^a ed., pág. 46, 1996.
- 24 Aiello, R.; Fiscus, J. E.; Loye, H. C.; Amiridis, M. D.; **Appl. Catal., A**, 192, 227, 2000.
- 25 Takenaka, S.; Ogihara, H.; Yamanaka, I.; Otsuka, K.; **Appl. Catal., A**, 217, 101, 2001.
- 26 Muradov, N.; **Catal. Commun.**, 2, 89, 2001.
- 27 Reshetenko, T. V.; Avdeeva, L. B.; Ismagilov, Z. R.; Chuvilin, A. L.; Fenelonov, V. B.; **Catal. Today**, 102, 115, 2005.
- 28 Ticianelli, E. A.; Câmara, G. A.; Santos, L. G. R. A.; **Quim. Nova**, 28(4), 664, 2005.
- 29 Li, J., Lu, G., Li, K., Wang, W.; **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 221, 105, 2004.
- 30 Li, X.; Zhang, Y.; Smith, J. K.; **Appl. Catal., A**, 264, 81, 2004.
- 31 Herbst, M. H.; Macedo, M. I. F.; Rocco, A. M.; **Quim. Nova**, 27(6), 986, 2004.
- 32 Lijima, S.; **Nature**, 354, 56, 1991.
- 33 Thostenson, E.T.; Ren, Z.; Chou, T. W.; **Comp. Sci. Technol.** 61, 1899, 2001.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver catalisadores de Ni e Co **ativos, seletivos e estáveis**, avaliando sua estrutura e seu comportamento catalítico frente à reação de decomposição do gás natural para produção de hidrogênio e que não favoreçam a deposição de coque.

2.2 Estratégia de Trabalho

Para atender ao objetivo deste trabalho, elaboramos as seguintes etapas:

- ❖ Empregar o método de impregnação úmida na preparação de catalisadores; utilizando suportes comerciais e preparados pelo método desenvolvido pelo grupo LABOCATH (precipitação de esferas).
- ❖ Estudar o efeito do suporte e seu método de preparação sobre o desempenho catalítico das matrizes tais como: Nb_2O_5 , Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 .
- ❖ Estudar o efeito das fases ativas contendo metais de transição tais como: Ni, Co.
- ❖ Caracterização físico-química dos catalisadores, antes e após os testes catalíticos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Preparação dos Catalisadores:

A preparação de catalisadores foi, durante muito tempo, considerada uma arte que, por meio de formulações misteriosas, era possível obter substâncias capazes de catalisar determinadas reações químicas. Nas últimas décadas, as bases teóricas de preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, sendo, nos dias de hoje, considerada uma ciência.¹ A seleção de um catalisador ou de um sistema catalítico para um processo requer muitas considerações técnicas e econômicas, tais como: alta atividade, alta seletividade, elevada capacidade de reciclagem.^{2, 3, 4}

Na literatura são encontrados diferentes métodos de preparação, dos mais simples aos mais elaborados. Presumivelmente, os diferentes métodos de preparação, promovem a formação de metais com diferentes tamanhos de partículas expondo diferentes faces cristalinas, que provavelmente irão afetar o processo catalítico.⁵

Os catalisadores metal suportados são utilizados em diversas reações, tais como: hidrogenação, desidrogenação, hidrogenólise, oxidação e isomerização. Para a preparação de um catalisador metal suportado, deve-se fazer uma escolha criteriosa, do metal, da massa do mesmo a ser utilizada, do suporte ou carreador, além do método de preparação.^{3, 6}

Alguns parâmetros podem ser controlados durante o processo de preparação, como o tamanho das partículas do metal, sua dispersão e suas localizações no suporte que afetam as propriedades e a performance do catalisador. Sendo assim, os critérios para a escolha do método de síntese são aqueles que direcionam para um melhor controle da área superficial, tamanho das partículas, baixo grau de aglomeração, estabilidade, interação com o metal, dentre outras.

Neste trabalho foi empregado o método de impregnação úmida e a preparação do suporte Al_2O_3 pelo método de precipitação de esferas. O

intuito de variar a composição e a metodologia de preparo do material catalítico é de avaliar sua influência na atividade frente à reação de decomposição do CH_4 .

3.1.1 Método de Impregnação Úmida:

Foram preparados diferentes catalisadores contendo soluções aquosas de Nb_2O_5 (CBMM-INPE), Al_2O_3 (Riedel-de-Haën), ZnO (obtido através da calcinação do carbonato de zinco à 500°C por 2h.) (Vetec) e SiO_2 (Vetec). A estes suportes foram adicionadas soluções de nitrato de Ni e Co, respectivamente, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ e $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (Riedel-de-Haën) nas concentrações necessárias para obter o percentual em massa metálica desejado. Após a impregnação dos metais, as misturas foram agitadas em um agitador magnético a uma temperatura branda até evaporação do solvente. O catalisador então foi seco em estufa a 100°C por 24h. Em seguida foram moídos e peneirados e depois calcinados à 550 e 700°C por 5h.⁷

Um diagrama de fluxo para o método é mostrado na **Figura 4**.

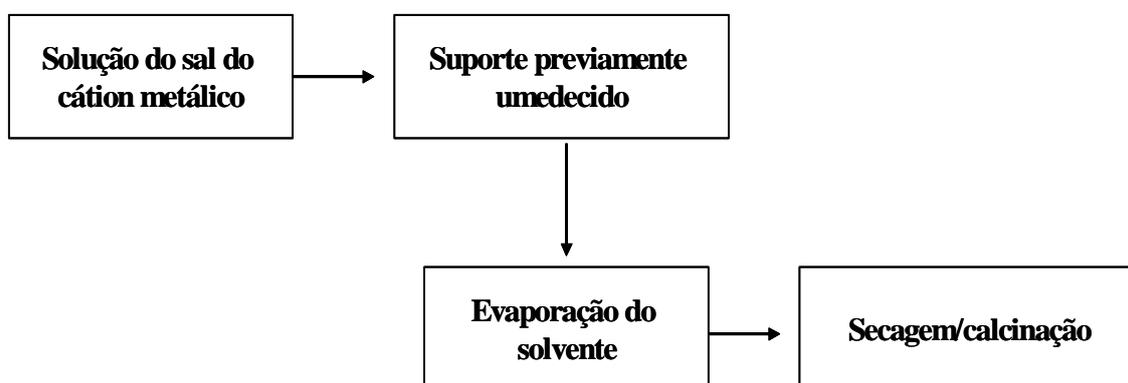


Figura 4: Fluxograma de preparação dos catalisadores pelo método de impregnação úmida.

3.1.2 Suporte Al_2O_3 Preparado pelo Método de Precipitação de Esferas:

O método de precipitação de esferas foi desenvolvido com o intuito de obter materiais com elevada área superficial específica, volume de poros e satisfatória dispersão metálica.

Para a preparação dos catalisadores esféricos de Al_2O_3 , dissolveu-se a quitosana ($(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n$ - Aldrich - um biopolímero derivado da quitina que quando sofre tratamento térmico é eliminado e então formando uma esfera porosa e com elevados valores de área superficial), em uma solução de ácido acético (5%v/v) e a $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-Haën) foi dissolvida em água destilada. A solução aquosa de Al foi adicionada a solução polimérica sob agitação. A razão molar entre o monômero quitosana e Al foi de 1,5:2. A solução Al-quitosana foi adicionada em uma solução de NH_4OH (50% v/v) sob agitação vigorosa. A adição do metal (Co e Ni) foi conduzida por impregnação de uma solução aquosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-Haën) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-Haën) nas concentrações apropriadas, nos compósitos de gel formados, com agitação por 6h. As amostras impregnadas com os metais foram removidas da solução e secas a temperatura ambiente por 24h. Posteriormente, os catalisadores contendo Ni foram calcinados à 350, 550 e 700°C por 1h, e os catalisadores contendo Co foram calcinados a 600°C durante 1,5h, ambos com uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

Um diagrama de fluxo para a síntese dos catalisadores esféricos está demonstrado na **Figura 5**.

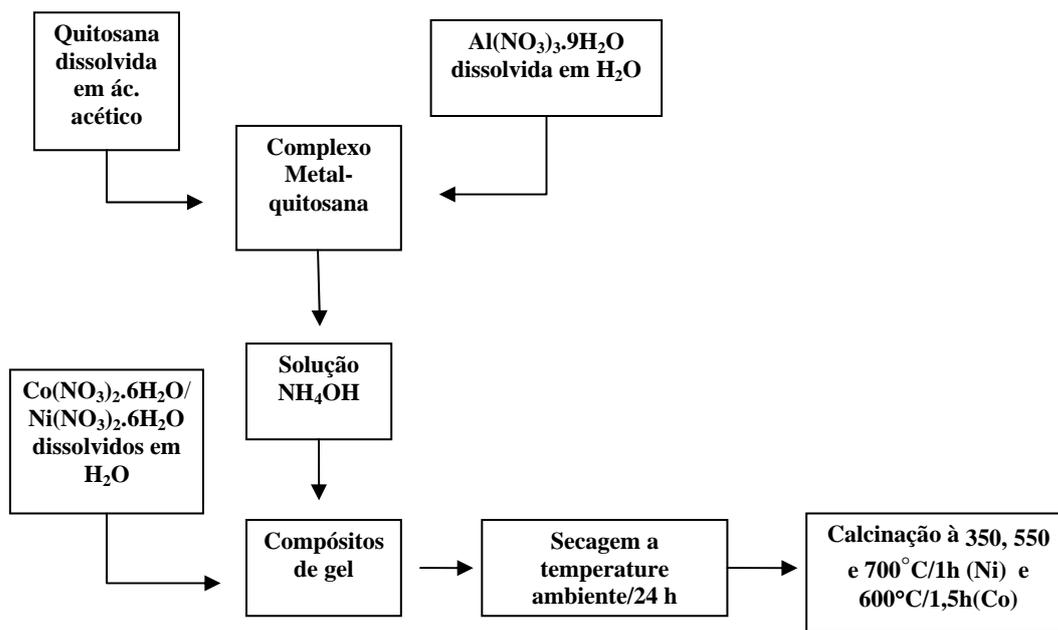


Figura 5: Fluxograma da síntese dos catalisadores esféricos de Al_2O_3 .

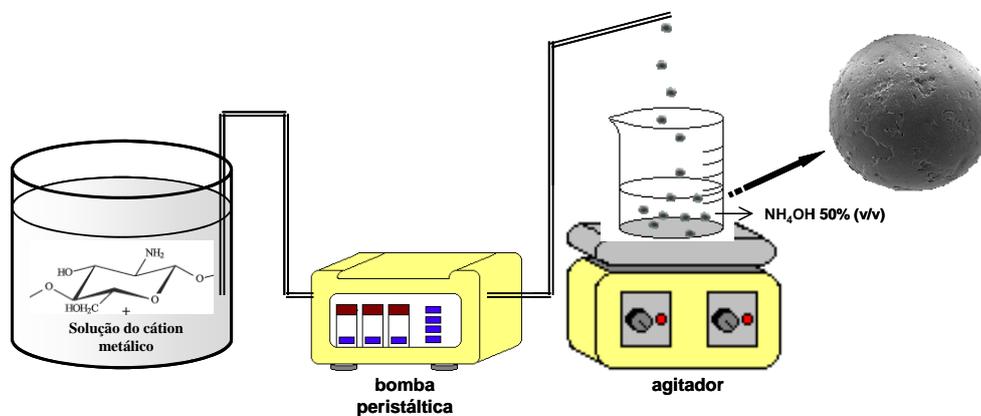


Figura 6. Representação esquemática do equipamento utilizado para obtenção dos catalisadores esféricos.

3.2 Testes Catalíticos:

Como foram utilizados vários catalisadores obtidos por métodos de preparação diferentes, os testes catalíticos foram divididos da seguinte maneira:

Primeiramente, é relevante informar que todas as reações de decomposição do CH₄ foram conduzidas em um reator de quartzo de leito fixo. O catalisador é colocado dentro do reator e inserido a um forno elétrico contendo um termopar, na altura do leito catalítico, para medida da temperatura reacional.

As amostras foram inicialmente ativadas *in situ* sob fluxo de H₂ à 700°C (com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹) por 1h. Na sequência, fixou-se a alimentação com 35, 70 e 80 mL min⁻¹ (N₂:CH₄), para linha, para iniciar a reação.

O N₂ foi empregado como gás diluente e como padrão interno. Os reagentes e os produtos gasosos foram analisados por cromatógrafo à gás, Shimadzu GC-8A, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), colunas Porapak-Q e peneira molecular 5Å, com Ar como gás de arraste.

A atividade catalítica foi avaliada em termos de conversão do CH₄, definida como:

$$C(\text{CH}_4) = (\text{Qconv}/\text{QCH}_4) \times 100\%$$

Onde, Qconv representa a quantidade (moles) de metano convertido; QCH₄ representa a quantidade total, em moles de metano, que alimenta o reator.

A **Figura 7** representa o esquema da linha reacional, desenvolvido no LABOCATH para o processo de decomposição catalítica do CH₄.

Neste Trabalho, a escolha das condições reacionais (ativação, temperatura reacional, composição do catalisador e fluxo), devem-se a

observações feitas na literatura, relacionadas a produção de H_2 na decomposição catalítica do CH_4 .

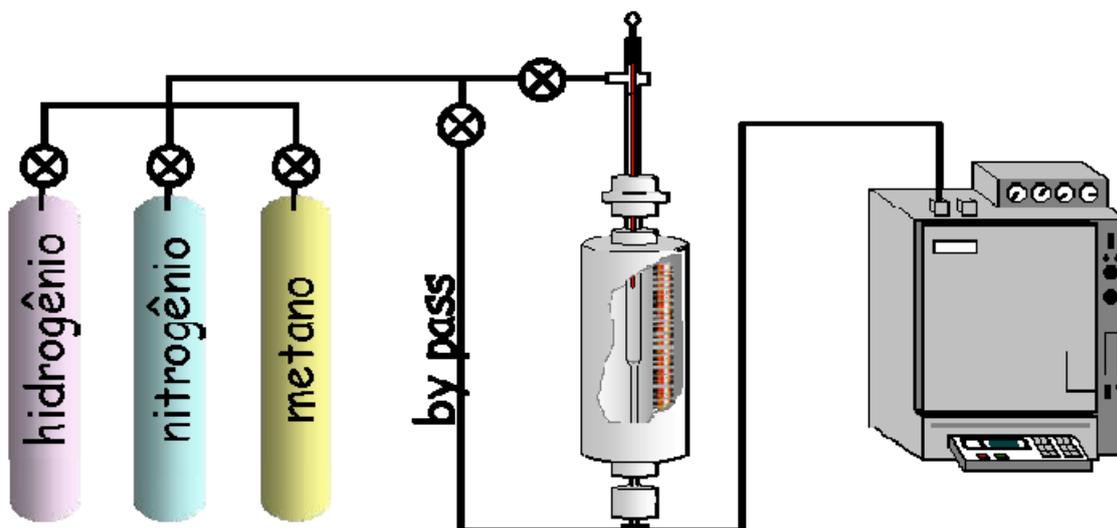


Figura 7. Representa o esquema da linha da reação de decomposição do CH_4 .

3.2.1 Catalisadores de Ni/Al_2O_3 :

Para os testes reacionais foram utilizados 0,1g dos catalisadores obtidos pelo método de precipitação de esferas (PE), com teor de 5% de níquel suportado em alumina calcinados a 550 e 700°C durante 5h e por impregnação úmida (IU), com teor de 10% de níquel suportado em alumina calcinado a 700°C por 5h. As legendas a seguir (5%-Ni/ Al_2O_3 #550PE, 5%-Ni/ Al_2O_3 #700PE e 10%-Ni/ Al_2O_3 #700IU), representam o teor metálico, o suporte, a temperatura de calcinação e o método de preparação, tal descrição foi mantida para todos os materiais, nesta ordem. O experimento foi conduzido sob pressão atmosférica nas temperaturas reacionais de 600, 700 e 800°C para os catalisadores de precipitação de esferas e impregnação úmida. A reação gasosa foi composta por uma razão molar 6:1 de $N_2:CH_4$,

empregou-se um fluxo total dos reagentes de $70\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A reação de decomposição do CH_4 a altas temperaturas favorece a deposição de coque, por isso optou-se pela diluição com N_2 do CH_4 e o uso de um fluxo relativamente alto.

3.2.2 Catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$:

Neste estudo foram utilizados 0,05g dos catalisadores obtidos pelo método de precipitação de esferas (PE), com teores de 2, 6 e 9% de cobalto suportado em alumina, calcinados à 600°C por 1,5h. A legenda a seguir (2%-Co/ Al_2O_3 #600PE, 6%-Co/ Al_2O_3 #600PE e 9%-Co/ Al_2O_3 #600PE), representa o teor metálico, o suporte, a temperatura de calcinação e o método de preparação. O experimento foi conduzido sob pressão atmosférica nas temperaturas reacionais de 600, 700 e 800°C . A reação gasosa foi composta por uma razão molar 6:1 de $\text{N}_2:\text{CH}_4$ para estes catalisadores, e variou-se a razão molar de 2,5:1 e 4:1 de $\text{N}_2:\text{CH}_4$ para os catalisadores com 9%, o qual empregou-se um fluxo total dos reagentes de $35\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.2.3 Catalisadores de Ni/SiO_2 , Co/SiO_2 , Ni/ZnO e $\text{Ni}/\text{Nb}_2\text{O}_5$:

Para estes experimentos foram utilizados 0,1g dos catalisadores obtidos pelo método de impregnação úmida (IU), com teores de níquel de 5, 10 e 20% suportados em sílica, calcinados à 550°C por 5h (5%-Ni/ SiO_2 #550IU, 10%-Ni/ SiO_2 #550IU e 20%-Ni/ SiO_2 #550IU), e com teores de cobalto de 5 e 10% suportados em sílica e teor de 10% de níquel suportado em zinco, calcinados à 550°C durante 5h (5%-Co/ SiO_2 #550IU, 10%-Co/ SiO_2 550IU e (10%-Ni/ ZnO 550IU), respectivamente. Os catalisadores com teor de 10%

de níquel suportado em zinco e nióbio foram calcinados à 700°C/5h (10%-Ni/ZnO#700IU e 10%-Ni/Nb₂O₅#700IU). As legendas citadas anteriormente representam os teores metálicos, os suportes, as temperaturas de calcinação e o método de preparação. O experimento foi conduzido sob pressão atmosférica nas temperaturas reacionais de 700°C e 800°C para os catalisadores de 5%-Ni/SiO₂#550IU, 10%-Ni/SiO₂#550IU, 10%-Ni/ZnO550IU, 10%-Ni/Nb₂O₅#700IU. E 700°C para 20%-Ni/SiO₂#550IU. A reação gasosa foi composta por uma razão molar 7:1 de N₂:CH₄, o qual empregou-se um fluxo total dos reagentes de 80mLmin⁻¹. A reação de decomposição do CH₄ a altas temperaturas favorece a deposição de coque, por isso optou-se pela diluição do CH₄ com N₂ e o uso de um fluxo relativamente alto.

3.3 Caracterização dos catalisadores:

Em catálise heterogênea, as caracterizações físico-químicas dos materiais são de grande importância. No intuito de se obter mais informações sobre o catalisador: composição, textura, estrutura química, e atividade catalítica, isto é, as diferentes características do material e como se relacionam entre si, torna-se útil o emprego de diferentes técnicas.

As amostras foram caracterizadas por meio de medidas Adsorção Física de N₂ - Área Superficial Específica (método BET), distribuição de diâmetro de poros (método BJH), Difração de Raios-X (DRX), Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.3.1 Espectrometria de Absorção Atômica (EAA):

É possível quantificar as espécies de Ni e Co presentes no material. As medidas foram determinadas através de um espectrômetro atômico (Varian Model SpectrAA 50), equipado com atomizador de chama de ar-acetileno e uma lâmpada de cátodo oco de cobalto e Níquel Hitachi (HLA-4S).

3.3.2 Adsorção física de N₂: Determinação da Área Superficial Específica (método BET) e Distribuição de Diâmetro de Poros (método BJH):

Informa a respeito da área superficial total disponível e também da porosidade existente, a qual muitas vezes é determinante na atividade e seletividade catalítica.

As amostras foram caracterizadas através do instrumento automático de fisissorção Autosorb – 1C (Quantachrome Corporation), localizado no DQ da UFSC. Antes da análise, as amostras foram degaseificadas sob vácuo em 200°C, na estação de tratamento, durante 2 horas. Em seguida, foram submetidas às análises das isotermas de adsorção/dessorção física de nitrogênio a 77K, na estação de análise. Os valores de área superficiais específicas foram calculados a partir da curva de adsorção conforme o método descrito por Brunauer- Emmett- Teller (BET)⁸, as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).⁹

A **Tabela 1** informa os valores obtidos para as áreas superficiais específicas dos materiais empregados como suportes na preparação dos diferentes catalisadores utilizados neste trabalho.

Tabela 1. Variação dos valores de área superficial específica pelo método BET dos suportes empregados.

Suportes	A_s ($m^2 g^{-1}$)
Al ₂ O ₃ #550PE	343
Al ₂ O ₃ #700PE	313
Al ₂ O ₃	200
SiO ₂	180
ZnO	70
Nb ₂ O ₅	180

A_s : área superficial

3.3.3 Difração de Raio-X (DRX):

Esta técnica faz uma avaliação das fases cristalográficas presentes e tamanhos dos cristalitos, ou seja, uma caracterização microestrutural das amostras, devido à composição e ao método empregado.¹⁰

Para a caracterização foram utilizados um difratômetro Siemens D5000, equipado com um monocromador de grafite e usando radiação $K\alpha$ do Cu, localizado nas dependências do DQ da UFSCar e um difratômetro Rigaku miniflex equipado com um monocromador de grafite e usando radiação $K\alpha$ do Cu, localizado nas dependências do DF da UFSC. As medidas foram realizadas utilizando uma variação de ângulo 2θ entre 10 e 80.

3.3.4 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP):

Esta técnica analisa as espécies com diferentes redutibilidades presentes na superfície do catalisador e a temperatura a qual estas espécies se reduzem. Foi realizado em um equipamento construído pelo grupo do LABOCATH.

Para determinação da faixa de temperatura de redução do catalisador, a amostra foi previamente preparada sob fluxo de N_2 ($50\text{cm}^3\text{min}^{-1}$) a 200°C durante 30 minutos; após o resfriamento da amostra até temperatura ambiente, o N_2 foi substituído pela mistura gasosa H_2/N_2 5,0% em H_2 . Através do aumento programado da temperatura (5°C min^{-1} , ambiente até 940°C) determinou-se em que faixa de temperatura ocorre à redução metálica através do consumo de H_2 . Tal consumo de H_2 foi determinado através de sistema de detecção de condutividade térmica (TCD), utilizando um cromatógrafo gasoso.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Esta técnica informa sobre a morfologia dos materiais utilizados. As imagens foram obtidas por meio de um aparelho Philips XL30, operando numa voltagem de aceleração de 20kV.

3.4 Referências

- 1 Figueiredo, J. L.; Ramôa, F. R.; **Catálise Heterogênea**. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989
- 2 Tarhan, O. M.; **Catalytic Reator Design**, p.47, 1983.
- 3 Nishihata, Y.; Mizuki, J.; Akao, T.; Tanaka, H.; Uenishi, M.; Kimura, M.; Okamoto, T.; Hamada, N. Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control. *Nature*, 418,164, 2002.
- 4 Ciola, R.; **Fundamentos da Catálise**, Ed.Moderna: Universidade de São Paulo, 1981.
- 5 Suelves, I.; Lázaro, M.J.; Moliner, R.; Echegoyen, Y.; Palacios, J.M; **Catal. Today**, 116, 271,2006.
- 6 Bowker, M., **The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis**. New York, Oxford University Press Inc., 92p, 1998.
- 7 Aiello, R.; Fiscus, J. E.; Loye, H. C.; Amiridis, M. D.; **Appl. Catal., A**, 192, 227-234, 2000.
- 8 Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. **J. Am. Chem. Soc.**, v.60, 309, 1938.
- 9 Barret, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I- Computation from nitrogen isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, v.73, 373, 1951.
- 10 Klug, H.; Alexander, L.; **X-Ray Diffraction Procedures**. John Willey and Sons, New York, 1954.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. Resultados Experimentais:

Devido à variada natureza dos catalisadores e às diferentes condições operacionais, tais como o método de preparação, fluxo dos gases, massas dos catalisadores, razões molares dos substratos e temperaturas reacionais e de calcinação, os resultados foram organizados e discutidos com base nos testes catalíticos na reação de decomposição do metano (CH_4) e nas caracterizações físico-químicas dos materiais obtidos.

4.1 Catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃ - Suporte Al₂O₃ Preparado pelo Método de Precipitação de Esferas:

Inicialmente serão apresentados os catalisadores de Ni e Co suportados em Al₂O₃ preparada pelo método de precipitação de esferas, descrito anteriormente no capítulo 3, pág. 25.

Os resultados obtidos com o catalisador de Ni/Al₂O₃ fazem parte de um trabalho anterior desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa - LABOCATH¹. Como objeto de comparação realizaram-se os mesmos ensaios com a substituição do metal de Ni pelo metal Co e do fluxo total de 70 mLmin⁻¹ para 35 mLmin⁻¹.

4.1.1 Catalisadores de Co/Al₂O₃

4.1.1.1 Testes Catalíticos

A atividade catalítica do material de Co/Al₂O₃ com diferentes conteúdos metálicos (2, 6, 9%), obtidos pelo método de precipitação de esferas e calcinado à 600°C (2%-Co/Al₂O₃#600PE, 6%-Co/Al₂O₃#600PE e 9%- Co/Al₂O₃#600PE), cujas legendas seguem o mesmo processo já descrito na pág. 29, foram testados na reação de decomposição do CH₄ para produção de H₂ (**Equação 4**, pág 13). O tempo de corrida da reação foi de 240 min e somente H₂ foi detectado no gás efluente como produto da reação. Assim carbono e H₂ podem ser considerados como os únicos produtos da reação. Os teores metálicos foram confirmados por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA).

A **Figura 8** mostra o comportamento catalítico dos materiais de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes conteúdos metálicos e temperatura reacional, em função do tempo de reação.

Para os testes conduzidos a 600°C , nenhum catalisador (2, 6 e 9% de Co) apresentou atividade. Contudo, para os testes conduzidos a 700°C , o catalisador com 9% de Co foi ativo. Na temperatura reacional mais elevada, 800°C , todos os catalisadores mostraram-se ativos. Como a decomposição do CH_4 é uma reação moderadamente endotérmica, a sua conversão aumenta com o aumento da temperatura reacional.

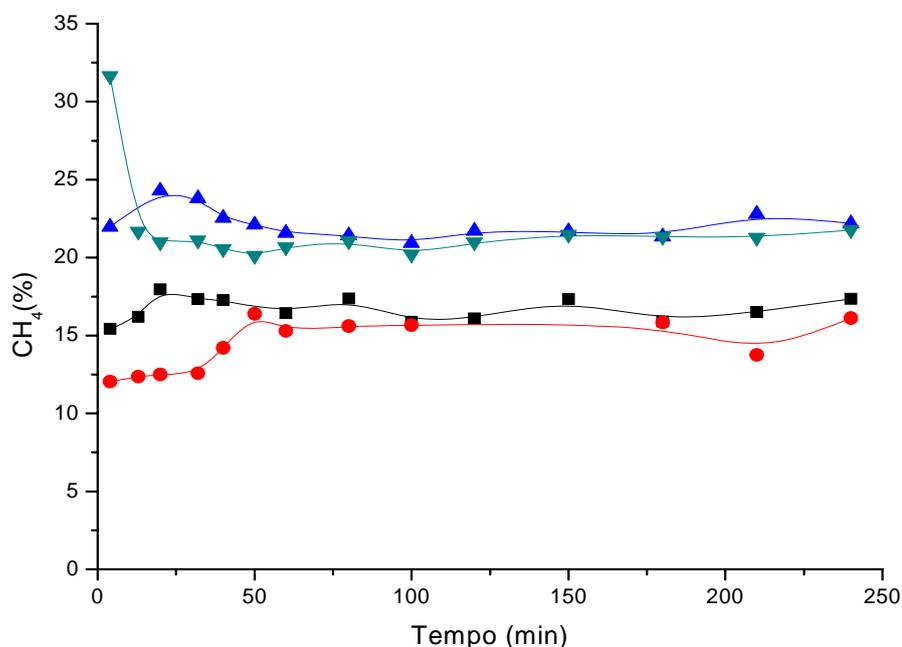


Figura 8. Comportamento dos catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de decomposição do CH_4 com teor metálico de (■) 2% , (●) 6% e (▲) 9% na temperatura reacional de 800°C e de (▼) 9% na temperatura de 700°C , em função do tempo de reação. Razão molar $\text{N}_2:\text{CH}_4$ (6:1).

Os valores de conversão do CH_4 foram satisfatórios (entre 13 e 31%). Os maiores valores de conversão do CH_4 foram alcançados pelos catalisadores com maior quantidade de carga de Co (9%), sugerindo que a maior presença de metal tornou os catalisadores mais ativos, pois os sítios

ativos responsáveis pela quebra da ligação carbono-hidrogênio, estão em número e mantendo uma dispersão satisfatória. O catalisador de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 9% na reação a 700°C , apresentou alto valor de conversão inicial (31%), seguida por uma rápida queda da atividade catalítica, alcançando uma taxa constante de conversão (22%) até o final da reação (240min). Este comportamento pode estar relacionado à deposição de carbono que promove um bloqueio da superfície ativa.^{2, 3} Esta deposição foi comprovada visualmente pela observação do catalisador após o teste catalítico.

Durante a reação, as moléculas de CH_4 são inicialmente adsorvidas e decompostas na superfície metálica das partículas do catalisador, resultando na formação de espécies de carbono quimissorvidas e liberando H_2 gasoso. As espécies de carbono se dissolvem e se difundem através da partícula metálica. A desativação ocorre quando a velocidade de difusão de saída do carbono através da partícula metálica do catalisador é menor do que a formação de carbono na superfície dos sítios de Co^0 . Sob essas circunstâncias, o carbono é depositado na superfície do catalisador e eventualmente encapsula a partícula metálica causando a perda da atividade.^{2, 4, 5}

O comportamento do catalisador 9%- $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi também avaliado em função da variação da concentração de metano no efluente de alimentação a escolha deste catalisador foi devido ao seu melhor desempenho. A **Figura 9** apresenta o comportamento do catalisador com as diferentes variações das razões molares de alimentação $\text{N}_2:\text{CH}_4$, em função do tempo de reação.

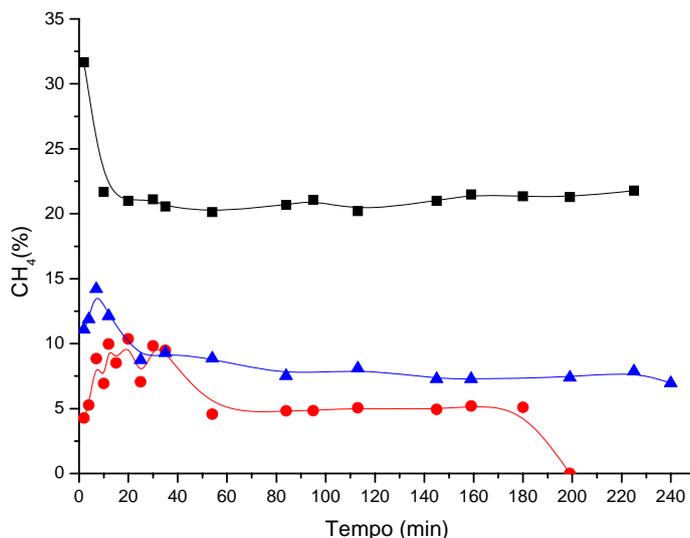


Figura 9. Comportamento dos catalisadores de 9%-Co/Al₂O₃ com diferentes razões molares de N₂:CH₄ (■) 6:1, (▲) 4:1 e (●) 2,5:1, na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação, à 700°C.

De acordo com os resultados, observa-se um aumento nos valores de conversão média do metano em função do aumento da relação molar de alimentação N₂:CH₄. Sob a condição de alimentação onde o metano encontrava-se mais diluído, o catalisador proporcionou o maior valor de conversão aproximadamente 22% até o final do teste. Já quando o metano estava em maior concentração no efluente de entrada do sistema reacional, ou seja, nas menores relações molares N₂:CH₄, o catalisador proporcionou valores de conversão mais baixos, não superiores a 12%. Este comportamento pode ser devido ao fato da quantidade de sítios ativos presentes na massa deste catalisador não ser suficiente para converter parte das moléculas do reagente que entra em contato com a superfície catalítica. Dessa maneira, certa quantidade do reagente passaria pelo leito catalítico sem sofrer nenhum tipo de interação efetiva com a superfície catalítica, estando presente em maiores concentrações no efluente reacional,

ocasionando baixos valores de conversão do metano. Em adição, na condição de maior concentração de metano, observou-se uma contínua desativação catalítica até a perda total da atividade após 200 minutos de reação. Este fato deve-se principalmente as condições mais drásticas de operação em que a formação de coque é favorecida, bloqueando a superfície do sítio ativo. Entretanto, nas condições onde o metano encontrava-se mais diluído, não foi observada a desativação total do catalisador. Sob essas condições, o CH₄ está mais diluído fazendo com que a deposição de carbono seja menor ou menos favorecida, e então os valores de conversão permaneçam constantes e altos até o final da reação.

4.1.1.2 Análise de Adsorção Física de N₂ – (BET, BJH)

Estudou-se o comportamento das áreas superficiais dos materiais e a variação do volume dos poros antes (A_{si} , V_{pi}) e depois (A_{sf} , V_{pf}) dos testes catalíticos em função do teor metálico e da temperatura reacional, conforme representado na **Tabela 2**.

Tabela 2. Variação dos valores de área superficial específica pelo método BET e volume dos poros pelo método BJH, em função da temperatura reacional e do teor metálico. Antes e após os testes catalíticos.

Catalisadores	A_{si} (m ² g ⁻¹)	V_{pi} (cm ³ g ⁻¹)	A_{sf}^a (m ² g ⁻¹)	V_{pf}^a (cm ³ g ⁻¹)	A_{sf}^b (m ² g ⁻¹)	V_{pf}^b (cm ³ g ⁻¹)
2% -Co/Al ₂ O ₃ (6:1)	323	0,459	n.a.a	n.a.a	199	0,267
6% -Co/Al ₂ O ₃ (6:1)	336	0,495	n.a.a	n.a.a	245	0,387
9%- Co/Al ₂ O ₃ (6:1)	252	0,362	184	0,256	156	0,254
9%- Co/Al ₂ O ₃ (5:2)	252	0,362	201	0,272	--	--
9% -Co/Al ₂ O ₃ (4:1)	252	0,362	287	0,405	--	--

Temperaturas reacionais: (a) 700°C, (b) 800°C; n.a.a: não apresentou atividade.

Pode-se observar que para quase todos os catalisadores, a área superficial (BET) foi significativamente reduzida do seu valor inicial após a reação de decomposição do CH_4 . Por exemplo, a área superficial do catalisador de 9%-Co/ Al_2O_3 após a reação à temperatura de 700°C , diminuiu de 252 para $184\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O volume total do poro (BJH) também diminuiu para este catalisador, de 0,362 para $0,256\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

4.1.1.3 Análises de Difração de Raio-X (DRX):

A difração de raios-X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais de Co/ Al_2O_3 obtidos pelo método de precipitação de esferas.

Os resultados das análises de difração de raios-X dos catalisadores esféricos de 2, 6, 9%-Co/ Al_2O_3 estão apresentados na **Figura 10**.

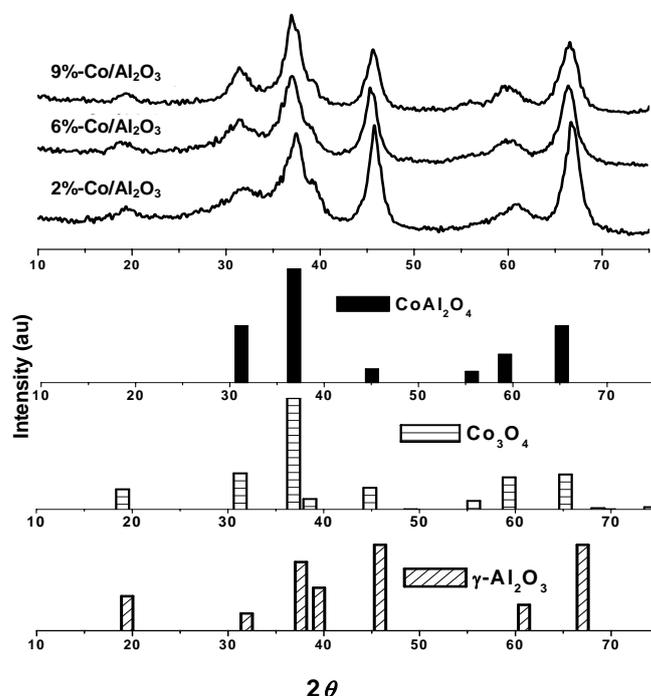


Figura 10. Difração de raios-X dos catalisadores de 2, 6 e 9%-Co/ Al_2O_3 obtidos pelo método de precipitação de esferas.

De acordo com a literatura, os picos de difração em $2\theta = 32^\circ$, 37° , 45° , 60° e 66° , podem ser atribuídos tanto ao Co_3O_4 de estrutura espinélia, quanto ao CoAl_2O_4 , pois os padrões de difração de ambos os óxidos são muito próximos. Como esperado, um aumento no teor de cobalto provocou um aumento na intensidade do pico principal de difração em $2\theta = 37^\circ$, sugerindo uma melhor formação dos cristais. Para os maiores teores de cobalto evidenciaram-se os sinais em $2\theta = 32^\circ$, 37° e 60° , também referentes ao óxido de cobalto, tornando mais completa a identificação de sua estrutura.⁶

4.1.1.4 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP):

Fêz-se a análise do material de 6%-Co/ Al_2O_3 #600PE para observar quais as espécies redutíveis na superfície deste catalisador e a temperatura nas quais essas espécies se reduzem.

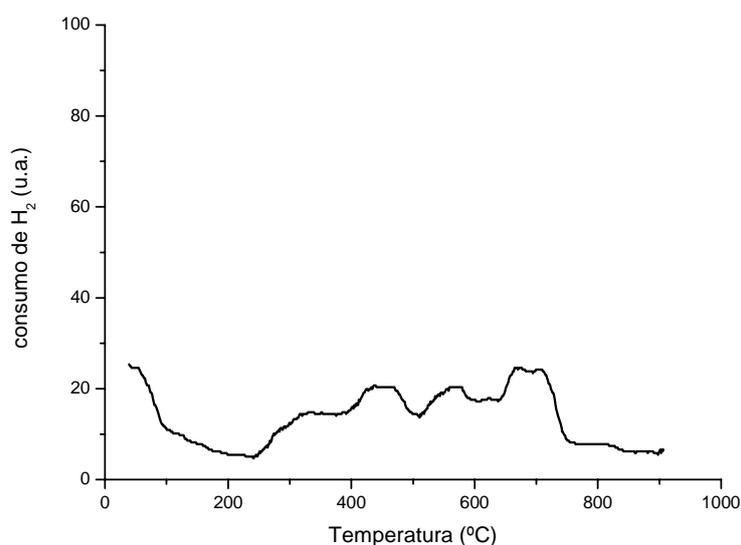


Figura 11. Perfil de redução em temperatura programada (RTP) para o catalisador de 6%-Co/ Al_2O_3 #600PE.

O perfil da curva de redução em temperatura programada para a amostra 6%-Co/Al₂O₃#600PE está ilustrado na **Figura 11**. Pode ser observado duas regiões principais, a primeira localizada a temperaturas mais baixas, entre 250 e 470°C e a outra localizada a temperaturas um pouco mais elevadas, entre 500 e 750°C. A área próxima a 330 está relacionado a duas etapas de redução $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$. A área próxima de 450°C está relacionada à redução das espécies de óxido de cobalto (Co^{3+} e Co^{2+}), os quais interagem fortemente com o suporte, ou componentes amorfos da superfície do cobalto-suportado.⁶

4.1.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador, como demonstrado na **Figura 12**.

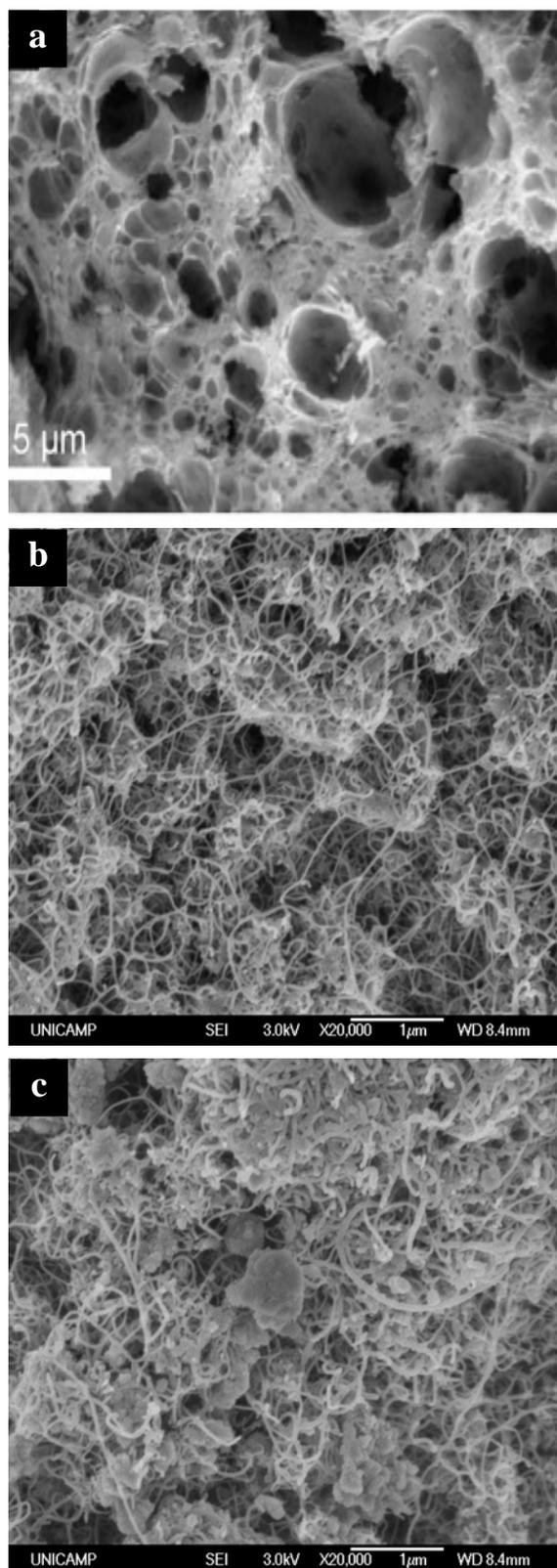


Figura 12. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos catalisadores de 9% - $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (a) antes e (b) Razão Molar $\text{N}_2:\text{CH}_4$ 4:1 e (c) Razão Molar $\text{N}_2:\text{CH}_4$ 6:1, após a reação de decomposição do CH_4 .

De acordo com as imagens, observa-se que há uma mudança na superfície das amostras do catalisador de 9%-Co/Al₂O₃ após o teste catalítico (mostrado nas **Figuras 12b e c**), onde a deposição de carbono é claramente vista na superfície da amostra. Além disso, sugere-se que o carbono produzido foi de diferentes tipos. Uma parte do carbono depositado pode estar na forma de filamentos de carbono e a outra parte na forma de um aglomerado irregular. ⁷

4.1.2 Catalisadores de Ni/Al₂O₃

Como descrito anteriormente estes dados servem como base de comparação para os testes catalíticos com os materiais de Co/Al₂O₃, contudo, realizaram-se os mesmos ensaios, com diferença no tratamento térmico e no fluxo total.

4.1.2.1 Testes Catalíticos

A atividade catalítica dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ (3,8%), calcinado à 550 e 700°C (3,8%-Ni/Al₂O₃#550PE, 3,8%-Ni/Al₂O₃#700PE), foram testados na reação de decomposição do CH₄ para produção de H₂. O tempo de corrida da reação foi de até 90 min e somente H₂ foi detectado no gás efluente como produto da reação. Assim carbono e H₂ podem ser considerados como os únicos produtos da reação. Estes teores metálicos foram confirmados por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA).

A **Figura 13** mostra o comportamento catalítico dos materiais de Ni/Al₂O₃ com diferentes temperaturas de calcinação e reacional, em função do tempo de reação.

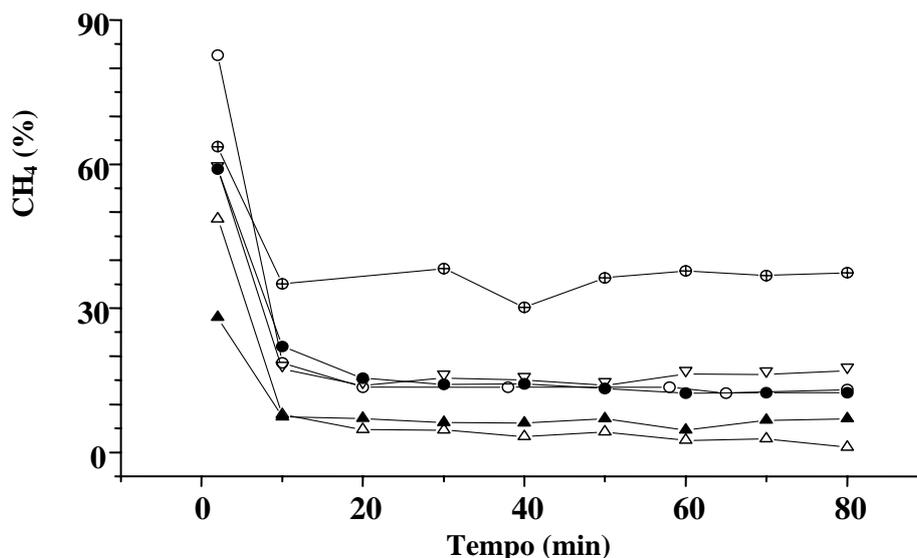


Figura 13. Comportamento dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ na reação de decomposição CH₄ com diferentes temperaturas de calcinação e reacionais (T_c/T_r) (○) 550/700°C, (△) 700/700°C, (●) 550/600°C, (▲) 700/600°C, (▽) 700/800°C e (⊕) 550/800°C, em função do tempo de reação. Razão molar N₂:CH₄ (6:1).

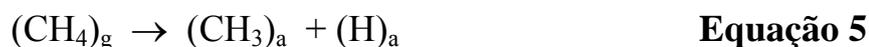
De acordo com os resultados, pode ser observado que para todos os catalisadores, os valores de conversão inicial da decomposição do CH₄ aumentou com o aumento da temperatura reacional. O catalisador de 3,8%-Ni/Al₂O₃ calcinado a 550°C, na temperatura reacional de 700°C, apresentou maior atividade inicial que o catalisador de 3,8%-Ni/Al₂O₃ calcinado a 700°C, na temperatura reacional de 600°C, o qual obteve a menor atividade inicial.

Os altos valores iniciais da decomposição para todos os catalisadores testados, foi seguida por uma queda rápida na atividade catalítica, alcançando uma taxa de conversão quase-constante (10-20 min), o qual permaneceu estável por vários minutos. Este comportamento pode estar relacionado à deposição de carbono que promove um bloqueio de parte da superfície ativa, **Equação 7**, pág.49.^{2,3}

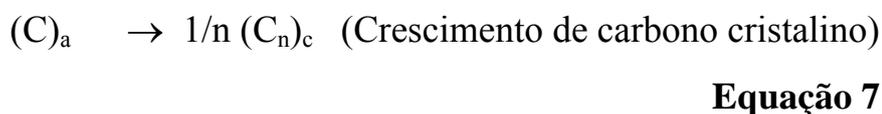
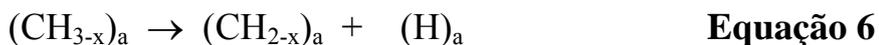
Contudo, é interessante notar que a atividade é diferente para diferentes catalisadores, sendo a atividade dependente do catalisador e da

temperatura . Por exemplo, a conversão do CH₄ apresentada pelo catalisador calcinado em 550°C, na temperatura reacional de 800°C, permanece aproximadamente 20% mais alta comparativamente aquela do catalisador calcinado a 700°C, na mesma temperatura reacional, depois de 20 min. este comportamento pode estar relacionado a formação de sítios catalíticos com diferentes características na superfície das amostras (confirmado pelas análises de RTP e DRX) promovida pelas diferentes temperaturas de calcinação as quais os materiais foram expostos.

O mecanismo comumente aceito para decomposição do CH₄ sobre catalisadores de Ni, (podendo-se também acrescentar outros metais como o Co), incluem etapas de ativação e decomposição do CH₄ na superfície metálica. A reação inicia com a adsorção dissociativa da molécula do CH₄ na superfície dos sítios ativos: ⁴



Isto é seguido por uma série de etapas de reações de dissociação na superfície levando a formação de carbono e hidrogênio:



Onde, $0 < x < 2$, os subscritos (a), (c) e (g) denotam espécies adsorvidas, cristalinas e gasosas, respectivamente.

4.1.2.2 Análises de Difração de Raio-X (DRX):

A **Figura 14**, apresenta os resultados das análises de Raio-X dos catalisadores de 3,8%-Ni/Al₂O₃ na forma reduzida.

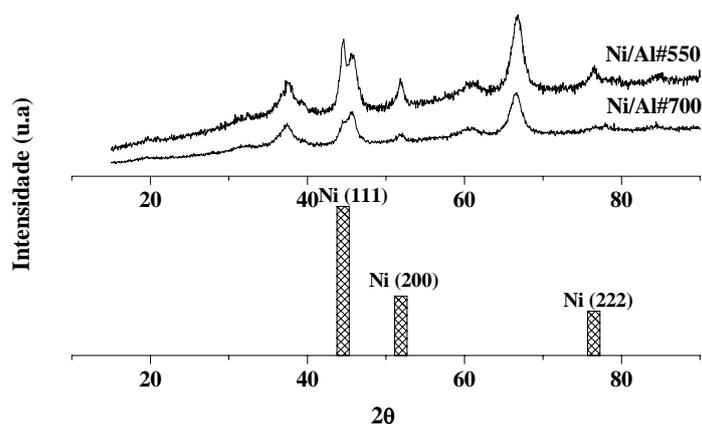


Figura 14. Difratogramas de raios-X das amostras de Ni calcinadas em 550 e 700°C, na forma reduzida.

Observa-se para o catalisador 3,8%-Ni/Al₂O₃#550PE, a presença dos picos de difração relacionados aos planos cristalinos (111), (200) e (222) do Ni metálico mais intensos comparativamente ao catalisador 3,8%-Ni/Al₂O₃#700PE, indicando uma maior possibilidade (facilidade) de redução apresentada pelo primeiro. Em adição, observa-se o decréscimo relativo da intensidade dos picos correspondentes aos planos cristalinos do Ni metálico para o catalisador 3,8%-Ni/Al₂O₃#700PE, indicando a presença de forte interação metal-suporte devido à elevada temperatura de tratamento térmico imposta ao material.

Este fato pode explicar a maior capacidade de decomposição do CH₄ apresentada pelo catalisador calcinado a 550°C. Desta forma, a fase ativa está acessível (ou evidente) no material calcinado em uma temperatura mais baixa, como consequência tal catalisador está apto a manter sua

elevada atividade. Na presença do Ni, o catalisador se torna mais ativo e o sítio ativo metálico é o responsável pela quebra das ligações C-H na clivagem da molécula do CH₄.

Por outro lado, a formação da fase NiAl₂O₄ (indicando uma forte interação metal-suporte) apresentada pelo catalisador calcinado na temperatura mais elevada (700°C), diminui a concentração do componente ativo no catalisador e esse fato é presumido dificultar a adsorção do CH₄ na superfície metálica da partícula catalítica. Esse fenômeno pode ser responsável pela baixa conversão do CH₄ observada sobre este catalisador.¹

4.1.2.3 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP):

A **Figura 15** ilustra o perfil das espécies redutíveis na superfície dos materiais de 3,8%-Ni/Al₂O₃.

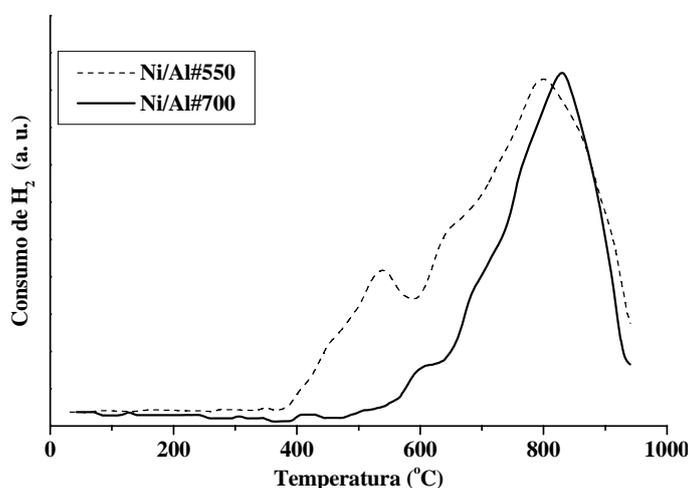


Figura 15. Perfis de redução em temperatura programada para os diferentes catalisadores de 3,8%-Ni/Al₂O₃#550PE e 3,8%-Ni/Al₂O₃#700PE.

Para a amostra Ni/Al₂O₃ calcinada em 550°C, a redução inicia em 350°C, apresentando dois valores de consumo máximo de H₂. O primeiro

pico (próximo de 540°C) devido, provavelmente, ao níquel mais exposto ou acessível (NiO), o segundo pico em temperatura mais elevada (próximo a 800°C) devido ao níquel presente no interior dos poros do material, possuindo além de menor acessibilidade ao H₂, uma maior interação com o suporte (NiAl₂O₄). A amostra calcinada em 700°C apresenta uma ampla faixa de consumo de H₂, iniciando em 450°C até a temperatura final do processo, porém o pico de consumo máximo de H₂ foi observado em 830°C, característico da fase NiAl₂O₄ indicando uma maior interação metal-suporte, promovida pela temperatura de calcinação mais elevada imposta ao material. ¹

Fazendo uma comparação sobre os resultados dos testes catalíticos apresentados dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Co/Al₂O₃, pode-se constatar que embora seguindo condições reacionais diferentes, ambos catalisadores apresentaram valores de conversão do CH₄ satisfatórios, mas o catalisador com 3,8%-Ni/Al₂O₃ conduzido ao teste a 800°C e calcinado a 550°C, merece destaque por ter apresentado durante todo o processo reacional os maiores valores de conversão do CH₄.

4.2 Catalisadores Obtidos pelo Método de Impregnação Úmida

4.2.1 Catalisadores de Ni/Al₂O₃

O catalisador de Ni/Al₂O₃, desenvolvido pelo nosso grupo, foi também utilizado como objeto de comparação. Neste caso foram realizados nas mesmas condições reacionais, conforme descrito na pág. 28.

4.2.1.1 Testes Catalíticos

A atividade catalítica do material de 10%-Ni/Al₂O₃ calcinado à 700°C (10%-Ni/Al₂O₃#700IU), foi testado na reação de decomposição do CH₄ para produção de H₂. O tempo de corrida da reação foi de 240 min e somente H₂ foi detectado no gás efluente como produto da reação. Assim carbono e H₂ podem ser considerados como os únicos produtos da reação.

A **Figura 16** mostra o comportamento geral do catalisador de Ni/Al₂O₃ obtido pelo método de impregnação úmida (IU) em diferentes temperaturas reacionais.

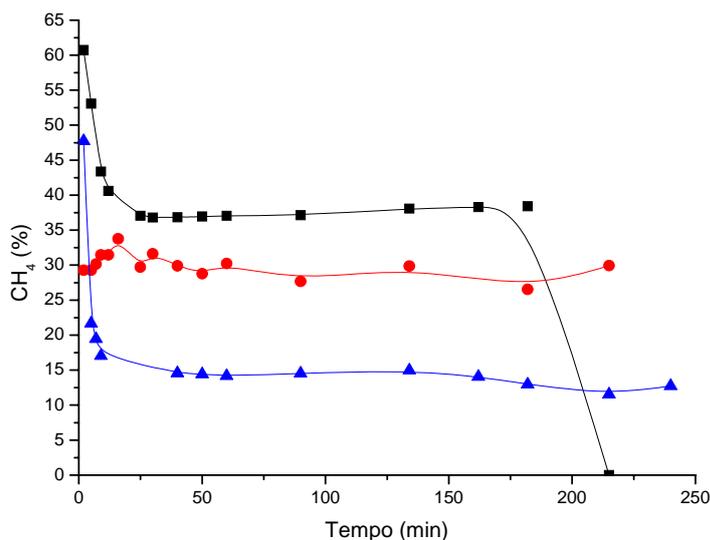


Figura 16. Comportamento dos catalisadores de 10%-Ni/Al₂O₃ na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação com diferentes temperaturas reacionais (■) 600°C, (●) 700°C e (▲) 800°C. N₂:CH₄ (6:1).

Podemos observar através da **Figura 16**, que o catalisador com 10%-Ni/Al₂O₃ conduzido aos testes nas diferentes temperaturas reacionais (600, 700 e 800°C), apresentou altos valores iniciais de conversão do CH₄ até 61%. Para as reações conduzidas a 600 e 800°C, os altos valores foram seguidos por uma queda rápida na atividade catalítica (para 37 e 14%) respectivamente, mantendo-se com estas conversões até o final da reação (240 min), para a reação a 800°C, e até a perda completa da atividade (180 min) para a reação a 600°C. Novamente estamos relacionando o comportamento de desativação à deposição de carbono que promove um bloqueio da superfície ativa.^{2,3}

Fazendo uma análise sobre os resultados dos testes catalíticos apresentados pelos catalisadores de Ni/Al₂O₃ com diferentes métodos de preparação, pode ser constatado que seguindo as mesmas condições reacionais, ambos catalisadores apresentaram valores de conversão do CH₄ satisfatórios. Os catalisadores com 3,8%-Ni/Al₂O₃#550PE conduzido ao teste a 800°C e o 10%-Ni/Al₂O₃#700IU, merecem destaque por ter

apresentado durante todo o processo reacional as maiores atividades catalíticas, mesmo com a perda da atividade do segundo (180 min). Contudo, os dois métodos utilizados mostraram-se efetivos para o processo de decomposição.

4.2.1.2 Análise de Adsorção Física de N₂ – (BET, BJH)

Fêz-se a análise das áreas superficiais (BET) e da variação do volume dos poros (BJH) para o catalisador de 10%-Ni/Al₂O₃ (10%-Ni/Al₂O₃#700IU) em função da temperatura reacional utilizada nos testes, conforme descrito na **Tabela 3**.

Tabela 3. Variação dos valores de área superficial específica pelo método BET e volume dos poros pelo método BJH, em função da temperatura reacional.

Catalisador	A _{si} (m ² g ⁻¹)	Vp _i (cm ³ g ⁻¹)	A _{sf} (m ² g ⁻¹)	Vp _f (cm ³ g ⁻¹)	A _{sf} (m ² g ⁻¹)	Vp _f (cm ³ g ⁻¹)	A _{sf} (m ² g ⁻¹)	Vp _f (cm ³ g ⁻¹)
10%- Ni/Al ₂ O ₃	164	0,462	n.a.a	n.a.a	180	0,485	199	0,485

Temperaturas reacionais: (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C; n.a.a: não apresentou atividade.

Os dados da **Tabela 3** mostram que houve um aumento da área superficial (BET) e do volume do poro (BJH) para o catalisador de 10%-Ni/Al₂O₃#700IU após os testes catalíticos a 700 e 800°C. A área superficial deste catalisador aumentou, por exemplo, de 164 para 199 m²g⁻¹. O volume total do poro (BJH) também aumentou, embora não seja significativo, de 0,462 a 0,485 cm³g⁻¹. Tais observações sugerem que o carbono esteja depositado na superfície e que se apresenta finamente dividido, contribuindo para o aumento da área superficial. A análise de variações da área superficial específica e volume de poros dos materiais, quando não são muito significativas, são difíceis de interpretar, principalmente em virtude

dos metais, antes dos testes catalíticos estarem na forma de óxidos e após a reação já estarem na forma reduzida. Estas transformações por si só já modificam as espécies presentes.

Para o teste à 600°C, não foi medida a (BET) e o volume do poro (BJH), pois este catalisador sofreu desativação completa após 180 min de corrida. Foi dada preferência nas análises para os catalisadores com maior estabilidade catalítica.

4.2.1.3 Análises de Difração de Raio-X (DRX):

Analisou-se o difratograma de raios-X (DRX) para o catalisador 10-Ni/Al₂O₃ (10%-Ni/Al₂O₃#700IU), obtido pelo método de impregnação úmida. A **Figura 17** mostra a fase cristalina deste catalisador.

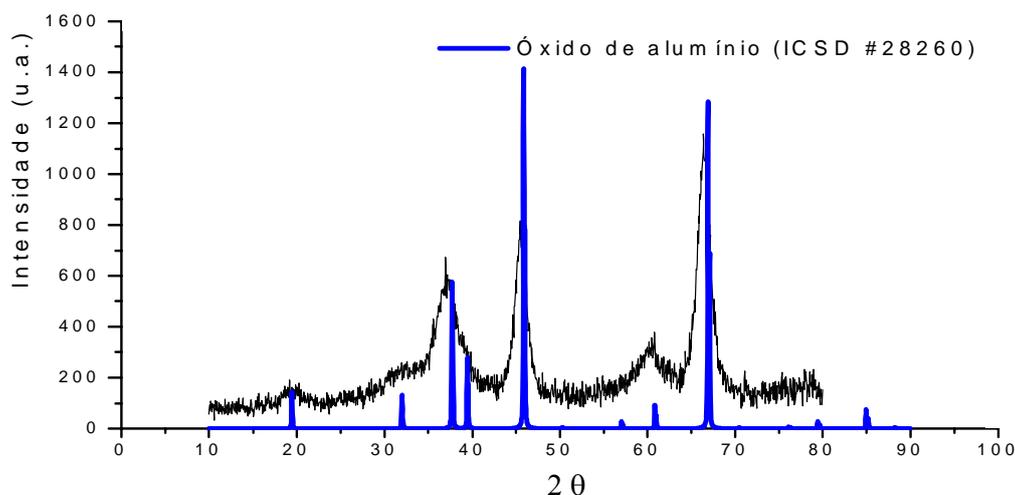


Figura 17. Difratograma de raios-X do catalisador Ni/Al₂O₃ (10%-Ni/Al₂O₃#700IU), preparado pelo método de impregnação úmida.

Através do difratograma da **Figura 17** pode-se observar que o material obtido é de cristalinidade relativamente baixa. Isto é evidenciado pela baixa resolução (ou definição) dos picos obtidos. A baixa cristalinidade pode ter ocorrido devido ao tratamento térmico empregado para essa amostra. Comparando o difratograma obtido para este catalisador,

com as amostras do banco de dados do programa utilizado, pode-se observar a semelhança com o ICSC 28260, referente ao óxido de alumínio, mesmo apresentando o parâmetro de rede da amostra ligeiramente maior que o de referência. Isso pode ser visualizado devido à amostra apresentar um pequeno deslocamento para a esquerda. Conforme resultados experimentais apresentados por Assaf e Bravo ⁸, além da γ -alumina (Al_2O_3), pode haver a presença dos compostos óxido de níquel (NiO) e aluminato de níquel (NiAl_2O_4) devido aos picos principais destas três espécies apresentarem-se em posições angulares muito próximas. Isso pode também causar o deslocamento na posição desses picos em função da interação entre fases.

4.2.1.4 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP):

Os resultados da redução em temperatura programada da amostra 10%-Ni/ Al_2O_3 #700IU, estão ilustrado na **Figura 18**.

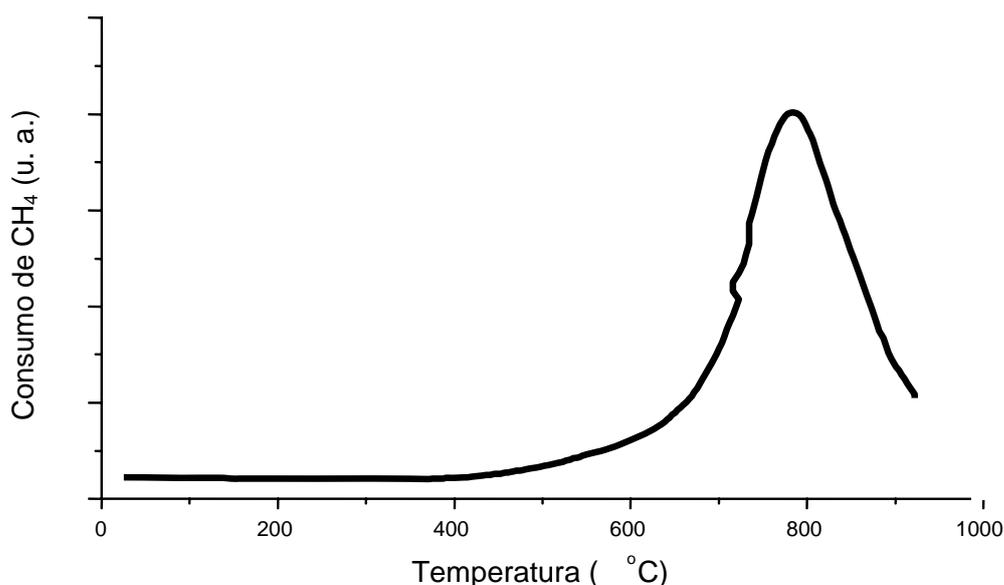


Figura 18: Perfil de redução em temperatura programada (RTP) do catalisador 10%-Ni/ Al_2O_3 #700IU.

Determinou-se as espécies de Ni/Al₂O₃ redutíveis e a temperatura a qual estas espécies reduziram. O que pode ser observado é que há uma ampla faixa de redução do metal através do consumo de hidrogênio, iniciando em 400 °C até o final do processo. Contudo, não foi observado consumo significativo de H₂ em temperatura abaixo de 500°C, o que indica que não há a presença de NiO neste material. O pico máximo de consumo de H₂ foi a 780°C, que é característico da fase aluminato de níquel (NiAl₂O₄), indicando uma forte interação do Ni com o suporte, promovida pela temperatura de calcinação aplicada ao material.^{9, 10}

4.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador de 10%-Ni/Al₂O₃#700IU, como demonstrado na **Figura 19**.

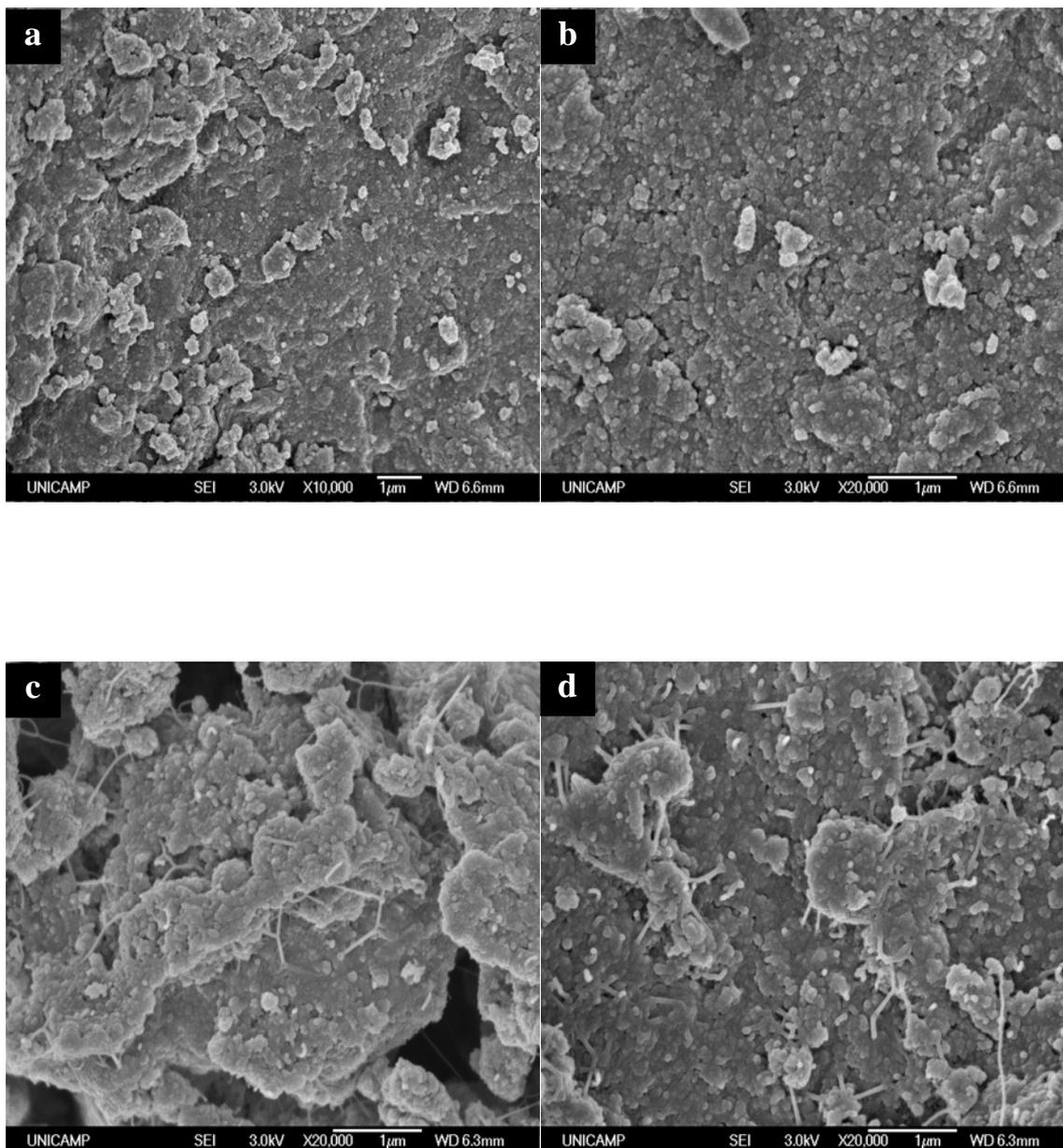


Figura 19. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos catalisadores de 10%-Ni/Al₂O₃#700IU (a e b) antes e (c e d) após a reação de decomposição do CH₄.

Sugere-se que os pontos mais claros sejam de partículas de Ni nos catalisadores antes (**Figuras 19a, b**) e após (**Figuras 19c, d**) os testes. Observa-se que há uma mudança nas superfícies das amostras após o teste catalítico, onde pode ser observado o depósito de carbono sendo identificados dois tipos, na forma de filamentos e na forma de aglomerados irregulares.⁷

4.2.2 Catalisadores de Ni/SiO₂

4.2.2.1 Testes Catalíticos

A atividade catalítica dos materiais de Ni/SiO₂ com teores metálicos de 5, 10 e 20%, calcinados à 550°C (5%-Ni/SiO₂#550IU, 10%-Ni/SiO₂#550IU e 20%-Ni/SiO₂#550IU), foram conduzidos em diferentes temperaturas reacionais, foram submetidos a reação de decomposição do CH₄. O tempo de corrida da reação foi de até 240 min e somente H₂ foi detectado no gás efluente como produto da reação. Assim carbono e H₂ podem ser considerados como os únicos produtos da reação.

A **Figura 20** mostra o comportamento catalítico dos materiais de Ni/SiO₂#550IU com diferentes conteúdos metálicos (10 e 20%) em função da temperatura reacional, à 700°C.

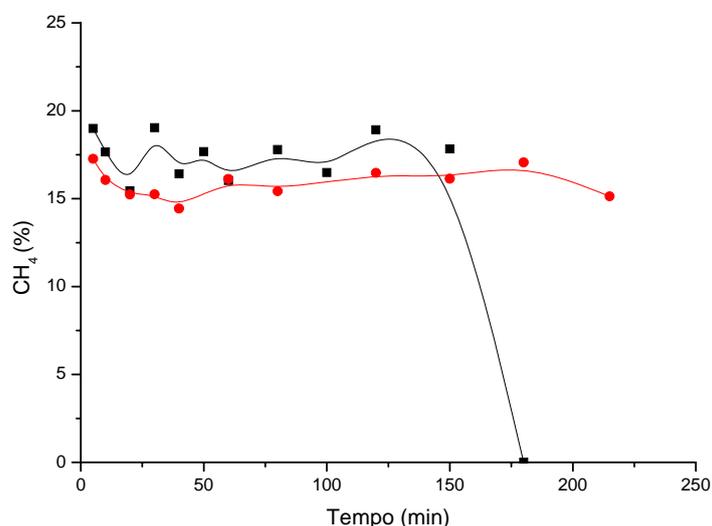


Figura 20. Comportamento dos catalisadores de Ni/SiO₂ com teor metálico de (■) 10% e (●) 20%, na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação, à 700°C. Razão molar N₂:CH₄ (7:1).

Para os testes conduzidos à 700°C, apenas o catalisador com 5% de Ni não apresentou atividade. Com os catalisadores de 10 e 20% de Ni, foram obtidos valores de conversão constantes. Já o catalisador com 10% de Ni apresentou maiores valores de conversão de CH₄ (17%), porém houve uma perda total da atividade catalítica (150 min), sendo interrompido o teste reacional neste momento. Isto pode estar relacionado à alta atividade catalítica, que promove à deposição de coque na superfície deste catalisador.^{2,3} Para o teste com o catalisador com 20% Ni, obtiveram-se os valores de conversão constantes até o final da reação. O que mostra que a quantidade de sítios ativos presentes nesse catalisador foi suficiente para converter as moléculas de reagente que entravam em contato com a superfície catalítica. Fazendo com que este material se mantivesse ativo até o final do teste catalítico.

Somente nos testes com a temperatura reacional mais elevada, os catalisadores de 5 e 10%-Ni/SiO₂ mostraram ser mais ativos.

A **Figura 21** representa o comportamento dos materiais com 5 e 10% de Ni, na reação de decomposição do CH₄, à 800°C.

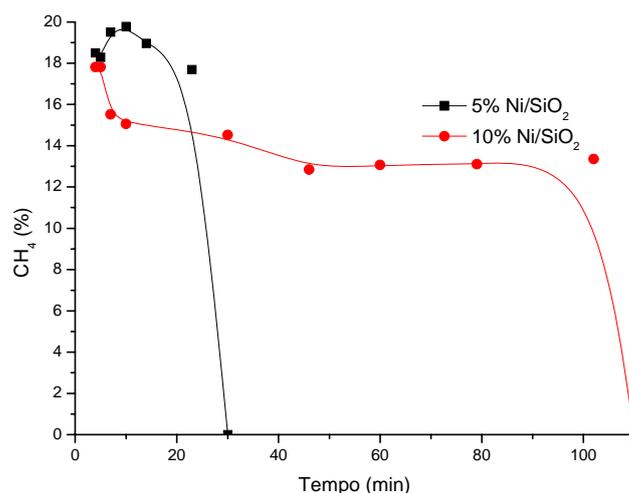


Figura 21. Comportamento dos catalisadores de Ni/SiO₂ com teor metálico de (■) 5% e (●) 10%, na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação, à 800°C. Razão molar N₂:CH₄ (7:1).

Para as reações com estes catalisadores, os valores de conversão do CH₄ apresentaram resultados satisfatórios (entre 18 e 20%). Os maiores valores de conversão do CH₄ alcançados na reação, foi com o catalisador de menor conteúdo metálico de 5%-Ni, a alta atividade catalítica foi seguida pela desativação deste após 20 minutos de reação. Este comportamento pode estar relacionado ao fato da alta temperatura reacional favorecer o depósito de carbono na superfície do catalisador, promovendo um bloqueio da superfície ativa, como já citado anteriormente.^{2,3}

Para o teste reacional conduzido com catalisador de 10%-Ni, o alto valor de conversão inicial (18%), foi seguido por uma queda rápida da atividade catalítica, alcançando valores de conversão do CH₄ constantes até a perda da atividade (100 min). Pode se destacar também que este catalisador apresentou maior estabilidade na reação à 800°C.

4.2.2.2 Análise de Adsorção Física de N₂ – (BET, BJH)

Neste experimento, estudou-se o comportamento das áreas superficiais dos catalisadores de Ni/SiO₂ e a variação do volume dos poros em função da adição dos metais e da temperatura reacional.

A **Tabela 4**, ilustra a variação dos valores de área superficial específica e volume dos poros em função da temperatura reacional e da adição do metal.

Tabela 4: Variação dos valores de área superficial específica e volume dos poros em função da temperatura reacional e da adição do metal. Antes e após os testes catalíticos.

Catalisadores	A_{si} (m^2g^{-1})	V_{pi} (cm^3g^{-1})	A_{sf}^a (m^2g^{-1})	V_{pf}^a (cm^3g^{-1})	A_{sf}^b (m^2g^{-1})	V_{pf}^b (cm^3g^{-1})
5%-Ni/SiO ₂	206	0,305	n.a.a	n.a.a	240	0,340
10%-Ni/SiO ₂	168	0,271	130	0,079	171	0,271
20%-Ni/SiO ₂	182	0,284	112	0,076	-	-

Temperaturas reacionais: (a) 700°C, (b) 800°C ; n.a.a: não apresentou atividade.

Analisando a **Tabela 4**, pode-se relatar que, para os catalisadores de 10%-Ni/SiO₂ e 20%-Ni/SiO₂, a área superficial (BET) foi levemente reduzida após a reação de decomposição do CH₄ a 700°C. Por exemplo, a área superficial do catalisador de 10%-Ni/SiO₂ após a reação diminuiu de 168 para 130 m^2g^{-1} . O volume total do poro (BJH) diminuiu substancialmente para este catalisador após a reação, de 0,271 a 0,079 cm^3g^{-1} . Este fenômeno é resultante da deposição do carbono aglomerado especialmente nos poros do catalisador de Ni/SiO₂. A rápida desativação dos catalisadores devido à deposição de carbono é o maior problema para a produção de H₂, a partir desta rota. A deposição de carbono indesejável leva ao bloqueio dos poros e uma cobertura dos sítios ativos. Outro dado importante está relacionado ao aumento da área superficial e do volume do poro do catalisador de 5%-Ni/SiO₂ após o teste catalítico á 800°C. A área superficial deste catalisador após a reação aumentou de 206 para 240 m^2g^{-1} . Este comportamento pode demonstrar que a alta atividade, seguida pela perda da atividade (20 min), durante a reação de decomposição do CH₄ levou a um aumento da área superficial. O volume total do poro (BJH) apresentou aumento pouco significativo para este catalisador, de 0,305 a 0,340 cm^3g^{-1} . Sugerindo que o carbono possa estar depositado na forma de partículas finamente divididas, na superfície do catalisador, ocasionando

um bloqueio parcial da superfície ativa. Contudo, o catalisador com 10%-Ni/SiO₂ não apresentou variação significativa nos valores da área superficial e volume do poro após a reação de decomposição do CH₄ à 800°C. A área superficial deste catalisador passou de 168 para 171 m²g⁻¹, após o teste catalítico. E o volume total do poro (BJH) pouco mudou, 0,271 cm³g⁻¹, sugerindo que a baixa atividade e a estabilidade, fizessem com que os valores da área superficial e volume do poro quase não variassem.

4.2.2.3 Análises de Difração de Raio-X (DRX):

Com o intuito de obter informações sobre as fases cristalinas de Ni no suporte, a amostra com 10%-Ni/SiO₂ foi analisada através de medidas de DRX, como mostrado na **Figura 22**.

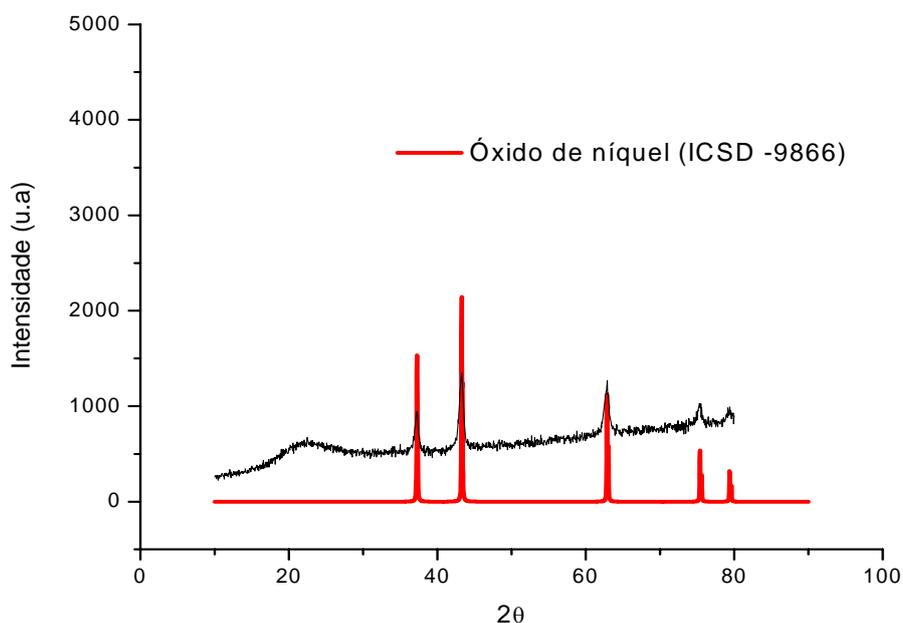


Figura 22. Difratograma de raios-X do catalisador 10%-Ni/SiO₂ (10% - Ni/SiO₂#550IU), preparado pelo método de impregnação úmida.

Observa-se que este material possui baixa cristalinidade, o qual é evidenciado pelos picos mal definidos. A baixa cristalinidade pode ser consequência do tratamento térmico empregado para essa amostra (550°C).

Comparando o difratograma obtido para este catalisador, com as amostras do banco de dados do programa utilizado, pode-se observar a semelhança com o ICSC 9866, referente ao óxido de níquel.¹¹

4.2.2.4 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP):

Os resultados das análises das espécies redutíveis dos materiais de 5, 10 e 20%-Ni/SiO₂ estão representados na **Figura 23**.

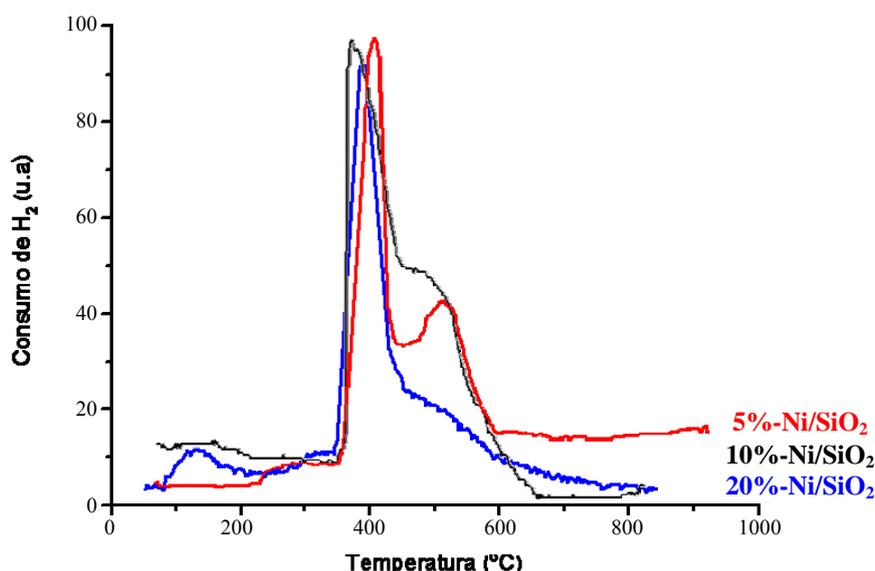


Figura 23. Redução em Temperatura Programada (RTP), perfil dos catalisadores com (-)5, (-)10 e (-)20% - Ni/SiO₂#550IU.

De acordo com os perfis das curvas de RTP ilustrados na **Figura 23**, pode-se observar a presença de 2 picos de redução com máximos em 380°C e 490°C. Estes picos abaixo de 500°C, de acordo com a literatura são característicos das espécies de NiO, o qual é atribuído a pouca interação com o suporte. Outro fato relevante é que não há nenhum consumo de H₂ acima de 550°C, sugerindo que não há espécies de óxido de níquel

interagindo quimicamente com o suporte (silicato de níquel) nestas amostras, reforçando as medidas de DRX. Este fato pode ser evidenciado pela temperatura a qual as amostras foram calcinadas (550°C).¹¹

A análise dos dados de RTP, em conjunto com o comportamento catalítico, indica que espécies ativas podem ser obtidas a partir de partículas de Ni pouco interativas com o suporte (temperaturas de redução relativamente baixas).

Outra observação é que as diferentes espécies químicas redutíveis originam diferentes espécies ativas e que provavelmente sofram desativação diferenciada. O catalisador a 20%, que apresentou uma só região de consumo de H₂, na região de menor temperatura apresentou-se estável durante um maior tempo de reação (> 200min).

4.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador de 10%-Ni/SiO₂#550IU, como demonstrado na **Figura 24**.

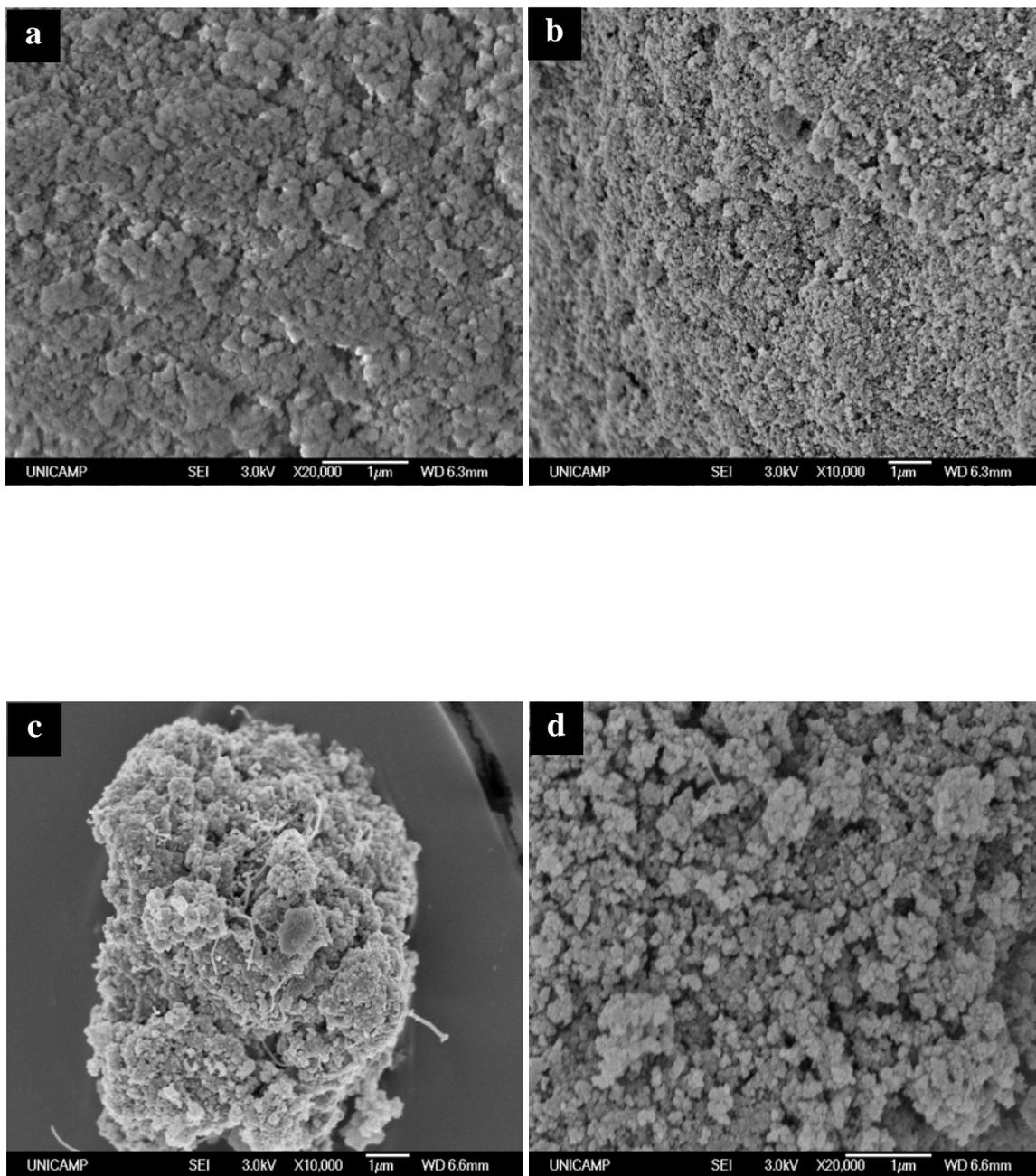


Figura 24. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície dos catalisadores de 10%-Ni/SiO₂#550IU (a e b) antes e (c e d) após a reação de decomposição do CH₄.

De acordo com as imagens, observa-se que há uma mudança na superfície das amostras do catalisador de 10%-Ni/SiO₂ após o teste catalítico (mostrado nas **Figuras 24c, d**), onde a deposição de carbono é claramente vista na superfície da amostra. Além disso, sugere-se que os carbonos produzidos foram de diferentes tipos. Pelas imagens da **Figura 24c**, observa-se que uma pequena parte do carbono depositado possa estar na forma de filamentos de carbono e a outra parte (maior), na forma de um aglomerado irregular. ¹²

4.2.3 Catalisadores de Co/SiO₂

4.2.3.1 Testes Catalíticos

A atividade catalítica dos catalisadores de 5 e 10%-Co/SiO₂ calcinados a 550°C (5%-Co/SiO₂#550IU e 10%-Co/SiO₂#550IU), foram submetidos à reação de decomposição do CH₄ para produção de H₂. O tempo de corrida da reação foi de 240 minutos e somente H₂ foi detectado no gás efluente como produto da reação. Assim carbono e H₂ podem ser considerados como os únicos produtos da reação.

A **Figura 25** retrata o comportamento catalítico dos materiais de Co/SiO₂#550IU com diferentes conteúdos metálicos em função da temperatura reacional.

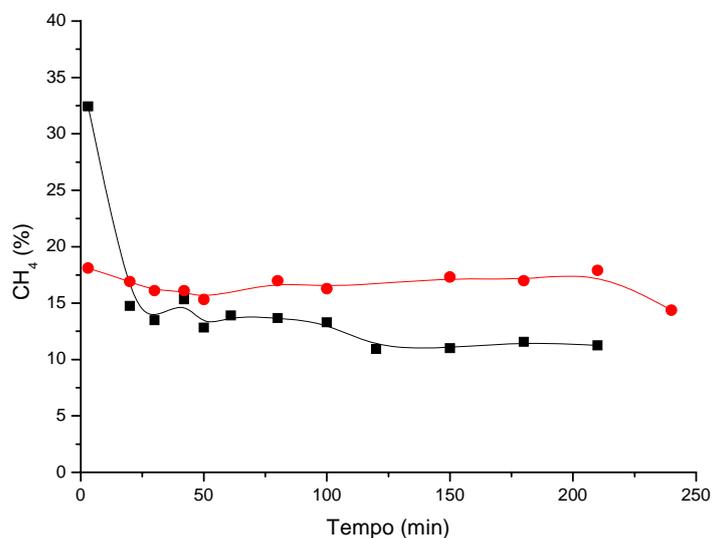


Figura 25. Comportamento dos catalisadores de Co/SiO₂ com teor metálico de (■) 5% e (●) 10%, na reação de decomposição do CH₄ em função da tempo de reação, à 700°C. Razão molar N₂:CH₄ (7:1).

Pode-se observar na figura que os testes conduzidos à 700°C, apresentaram valores de conversão inicial do CH₄ satisfatórios (entre 18 e 32%). O catalisador com maior carga metálica (10%-Co/SiO₂), apresentou patamares constante de conversão até o final da reação (240 min), evidenciando que a presença da ação catalítica da fase ativa metálica de Co presente em maior concentração neste catalisador tornou-se mais ativo, reforçando que os sítios ativos metálicos são responsáveis pela quebra da ligação C-H (carbono-hidrogênio) na decomposição do CH₄ e produzir H₂. O catalisador com 5%-Co/SiO₂ apresentou alto valor de conversão inicial (32%), seguida por uma queda rápida da atividade catalítica, alcançando uma taxa constante de conversão até o final da reação (210min). Este comportamento pode ser devido à deposição de carbono que promove um bloqueio da superfície ativa.^{2,3}

4.2.3.2 Análise de Adsorção Física de N₂ – (BET, BJH)

Através desta análise, estudou-se o comportamento das áreas superficiais dos catalisadores de Co/SiO₂ obtidos pelo método de impregnação úmida e a variação do volume dos poros em função da adição dos metais e do tratamento térmico.

A **Tabela 5**, retrata a variação dos valores de área superficial específica e volume dos poros em função da temperatura reacional e do conteúdo metálico.

Tabela 5: Variação dos valores de área superficial específica (BET) e volume dos poros (BJH) em função da temperatura reacional e do conteúdo metálico, antes e após os testes catalíticos.

Catalisadores	A_{si} (m^2g^{-1})	V_{pi} (cm^3g^{-1})	A_{sf}^a (m^2g^{-1})	V_{pf}^a (cm^3g^{-1})
5%-Co/SiO ₂	274	0,391	243	0,364
10%-Co/SiO ₂	125	0,079	191	0,298

Temperatura reacional: (a) 700°C.

Como pode ser visto na **Tabela 5**, o valor da área superficial (BET) para o catalisador com menor conteúdo metálico (5%-Co/SiO₂) foi parcialmente reduzido de 274 para 243 m^2g^{-1} . Isto pode ser relatado, mostrando a alta atividade durante a reação de decomposição do CH₄, leva a uma maior diminuição da área superficial. O volume total do poro (BJH) também diminuiu para este catalisador após a reação, de 0,391 a 0,364 cm^3g^{-1} . Outro destaque está relacionado ao aumento da área superficial e do volume do poro do catalisador de 10%-Co/SiO₂ após o teste catalítico a 700°C. A área superficial deste catalisador após a reação aumentou de 125 para 191 m^2g^{-1} e o volume do poro de 0,079 a 0,298 cm^3g^{-1} . Este fenômeno pode em parte ser resultante da deposição do carbono especialmente nos poros e na superfície destes catalisadores, o qual contribui fortemente para as características da área superficial e volume do poro dos catalisadores de Co/SiO₂, contudo é possível, pela indicação dos perfis de RTP, **Figura 26**, pág. 73 que as espécies de Co são de difícil redução e é provável que esta redução continue durante o período da reação, uma vez que a atmosfera reacional é altamente redutiva.

4.2.3.3 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP):

Fêz-se a análise dos materiais de 5 e 10%-Co/SiO₂ para observar quais as espécies redutíveis na superfície destes catalisadores e a temperatura a qual estas espécies se reduzem.

De acordo com a **Figura 26**, para o catalisador de 5%-Co/SiO₂ pode-se observar que o consumo de H₂ começa em torno dos 180°C e vai até o final do processo. A região próxima à 200°C, o pico máximo de consumo de H₂ em 340°C e o ombro em 360°C, são atribuídos à redução do Co₃O₄ a cobalto metálico. Em torno de 500-600°C, o consumo de H₂ é referente à redução do CoO. E acima destas temperaturas, ocorre a redução do silicato de cobalto, sugerindo que o Co esteja menos redutível, indicando uma maior interação com o suporte.^{13, 14}

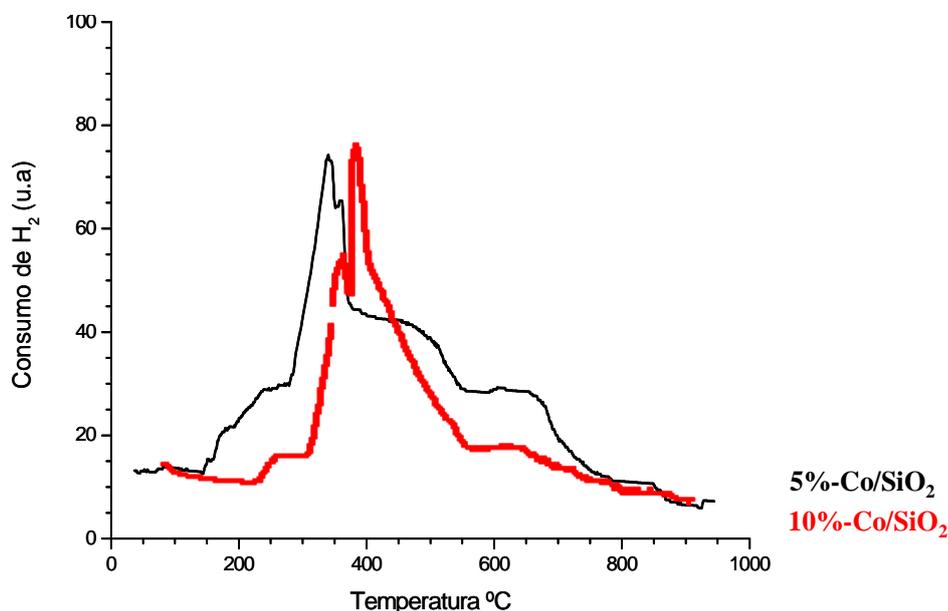


Figura 26. Perfis de redução em temperatura programada (RTP) dos catalisadores (-)5% e (-)10%-Co/SiO₂, preparado pelo método de impregnação úmida e calcinados a 550°C.

Para o catalisador de 10%-Co/SiO₂, pode-se ressaltar que os picos entre 280 a 400°C, referem-se à redução do Co₃O₄ e CoO, respectivamente. O baixo consumo de H₂ próximo a 600°C, é atribuído ao silicato de cobalto.¹³

Uma observação importante obtida a partir dos perfis das curvas de RTP para catalisadores de Ni e Co preparados com diferentes teores metálicos é que o número de espécies químicas redutíveis diminui com o aumento do teor metálico. Uma possível interpretação deste comportamento é que as partículas que interagem mais fortemente com o suporte, quando em menor número, podem estar encapsuladas pelas partículas que sofrem redução em temperaturas menores, não estando acessíveis então para redução. Tal conclusão pode dar suporte ao comportamento catalítico diferente, independente do teor metálico. Pode-se avançar nas interpretações, sugerindo-se, a partir das observações do comportamento catalítico dos materiais Co/SiO₂, que as espécies mais interativas com o suporte, contribuam menos para a atividade do material.

4.2.4 Catalisadores de Ni/ZnO

4.2.4.1 Testes Catalíticos

Para investigar a atividade catalítica dos catalisadores de 10%-Ni/ZnO calcinados à 550 e 700°C (10%-Ni/ZnO#550IU e 10%-Ni/ZnO#700IU), estes foram submetidos a reação de decomposição do CH₄, em função da temperatura reacional (**Figura 27**) e de calcinação (**Figura 28**). O tempo de corrida da reação foi de 240 min e somente H₂ foi detectado no gás efluente como produto da reação. Assim carbono e H₂ podem ser considerados como os únicos produtos da reação.

A **Figura 27** mostra os valores de conversão do metano, utilizando o catalisador com 10%-Ni/ZnO#550IU em diferentes temperaturas reacionais.

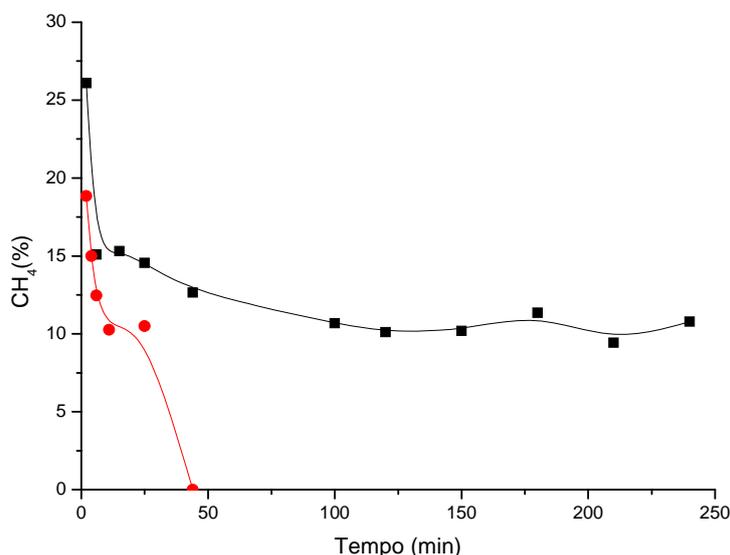


Figura 27. Comportamento dos catalisadores com 10%-Ni/ZnO#550IU na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação em diferentes temperaturas reacionais (■) 700°C e (●) 800°C. Razão molar N₂:CH₄ (7:1).

Pode-se observar que as reações de conversão do CH_4 apresentaram valores de conversão de 26 e 18%, utilizando este catalisador a temperaturas reacionais de 700 e 800°C respectivamente. Observou-se que o catalisador de 10%-Ni/ZnO não é estável na temperatura de 800°C. Sua atividade inicial diminuiu rapidamente até a desativação completa em menos de 25 min.

Para o catalisador de 10%-Ni/ZnO foram empregadas duas temperaturas de calcinação, 550 e 700°C (**Figura 28**).

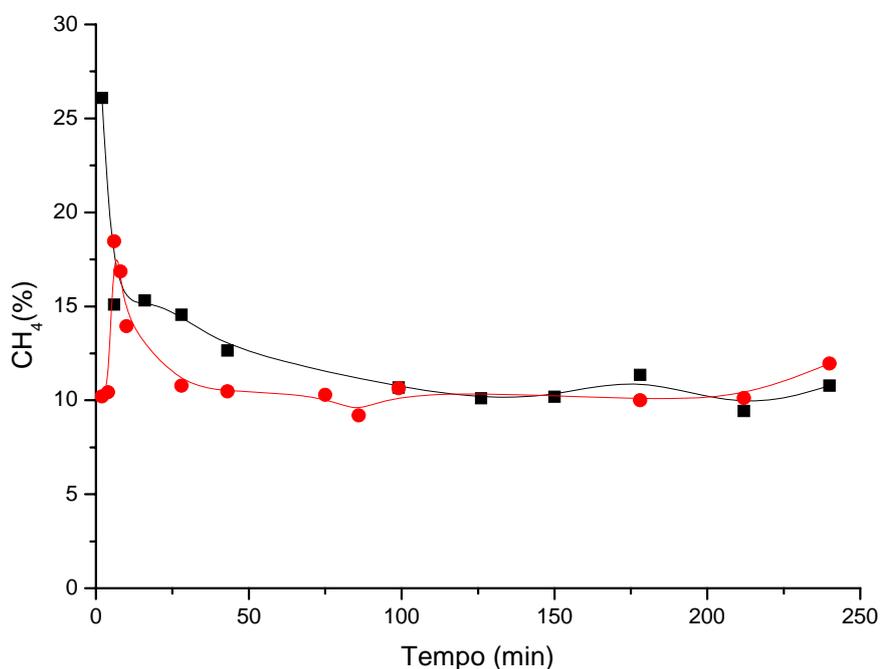


Figura 28. Comportamento dos catalisadores com 10%-Ni/ZnO calcinados à (■) 550°C e (●) 700°C na reação de decomposição do CH_4 em função do tempo de reação, à 700°C. Razão molar $\text{N}_2:\text{CH}_4$ (7:1).

O que pode ser observado a partir do comportamento apresentado na **Figura 28** é que não houve diferença significativa nos valores de conversão do CH_4 indicando que estes catalisadores são estruturalmente e/ou morfológicamente semelhantes.

4.2.4.2 Análise de Adsorção Física de N₂ – (BET, BJH)

Através desta caracterização, estudou-se o comportamento das áreas superficiais dos catalisadores de Ni/ZnO obtidos pelo método de impregnação úmida e a variação do volume dos poros em função do tratamento térmico.

A **Tabela 6**, retrata a variação dos valores de área superficial específica e volume dos poros em função da temperatura de calcinação.

Tabela 6: Variação dos valores de área superficial específica (BET) e volume dos poros (BJH) em função da temperatura de calcinação, antes e após os testes catalíticos.

Catalisadores	A _{si} (m ² g ⁻¹)	V _{pi} (cm ³ g ⁻¹)	A _{sf} ^a (m ² g ⁻¹)	V _{pf} ^a (cm ³ g ⁻¹)
10%-Ni/ZnO#550IU	6	0,008	42	0,039
10%-Ni/ZnO#700IU	15	0,012	90	0,016

Temperatura reacional: (a) 700°C

Pode ser destacado através dos dados da **Tabela 6**, que houve um aumento significativo da área superficial (BET) e do volume do poro (BJH) para ambos catalisadores após o teste catalítico à 700°C. Por exemplo, a área superficial do catalisador 10%-Ni/ZnO#550IU aumentou de 6 para 42 m²g⁻¹ e o volume do poro de 0,008 a 0,039 cm³g⁻¹. Não fêz-se medidas da área superficial e Volume de poros para o catalisador 10%-Ni/ZnO#550IU conduzido ao teste catalítico a uma temperatura de 800°C, pois este perdeu a atividade rapidamente (30 min). No estágio atual do trabalho temos a lamentar não ter realizado este ensaio pois com certeza traria alguma informação adicional para a interpretação do fenômeno de desativação.

Uma observação visual e única com estes catalisadores de Ni suportados em ZnO indicam que o material é pouco estável, ocorrendo uma segregação de partículas que se depositam na parte fria do reator, abandonando o leito catalítico.

4.2.4.3 Análises de Difração de Raio-X (DRX):

A difração de raios-X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos nos catalisadores 10%-Ni/ZnO#700IU.

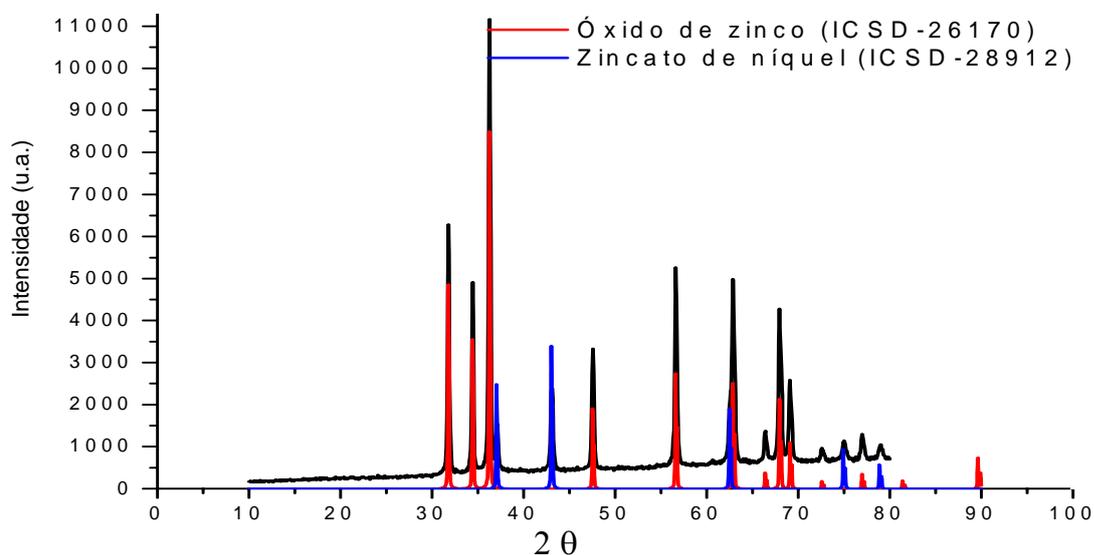


Figura 29. Difratograma de raios-X do catalisador Ni/ZnO preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C por 5h.

Ao analisar o difratograma da amostra 10%-Ni/ZnO#700IU (**Figura 29**), observa-se que a amostra encontra-se bem cristalizada pois seus picos são finos e bem definidos. Comparando o difratograma obtido para o catalisador com as amostras do banco de dados, pode-se observar que a amostra apresenta duas fases cristalinas. Uma delas é o óxido de zinco (ICSC 26170) e o outro é o zincato de níquel (ICSC 28912).¹⁵

4.2.4.4 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP):

Esta técnica analisou as espécies redutíveis de 10%-Ni/ZnO na superfície e a temperatura a qual estas espécies se reduzem.

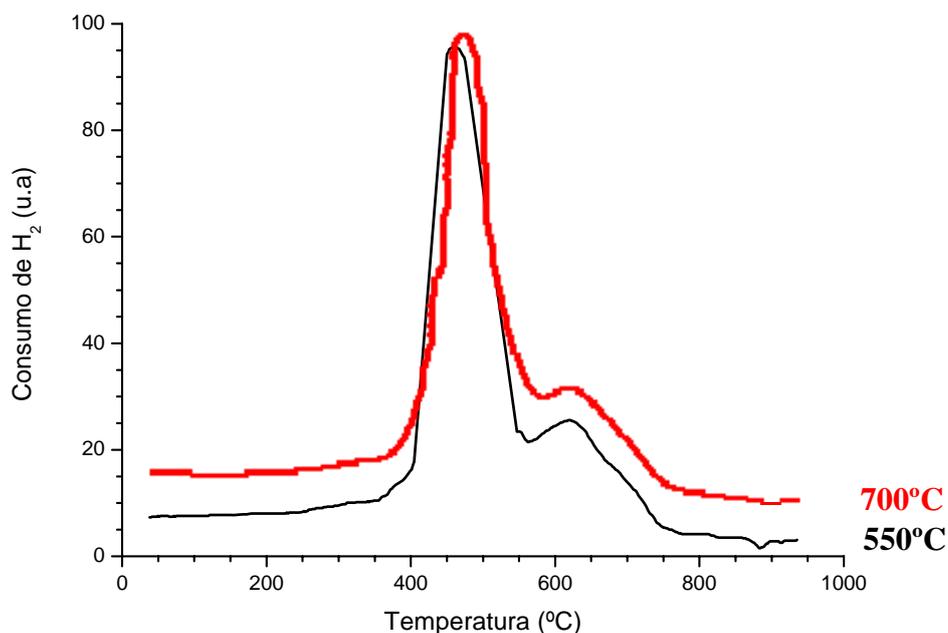


Figura 30. Perfis de redução em temperatura programada (RTP) do catalisador 10%-Ni/ZnO preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a (-)550 e (-)700°C.

Observa-se uma semelhança entre os perfis das curvas de RTP para a amostra 10%-Ni/ZnO calcinada a 550 e 700°C (**Figura 30**). A redução deste catalisador inicia-se em 350 °C, finalizando em 750 °C apresentando dois valores de temperatura de consumo máximo de H₂. Sendo o primeiro pico em 450°C devido provavelmente, ao níquel mais exposto (NiO). O segundo pico (ombro), próximo a 600°C, sugerindo que sejam as espécies redutíveis características do zincato de níquel, ou seja, indicando uma forte interação com o suporte. Fato este, evidenciado pela temperatura a qual a amostra foi calcinada (550 e 700°C), com a observação de que neste caso,

mesmo temperaturas de calcinação relativamente baixas ($<550^{\circ}\text{C}$) são suficientes para promover uma forte interação metal-suporte como comprovado pelas medidas de DRX.

Estes resultados são análogos aos obtidos anteriormente para Ni/SiO₂ (em 4.2.2.4, pág 66, 67) e também por Pompeo e col. para os catalisadores de Ni/SiO₂.¹¹

4.2.5 Catalisadores de Ni/Nb₂O₅

4.2.5.1 Testes Catalíticos

A fim de estudar a atividade catalítica do catalisador de 10%-Ni/Nb₂O₅ calcinado à 700°C (10%-Ni/Nb₂O₅#700IU), este foi submetido à reação de decomposição do CH₄, em função da temperatura reacional. O tempo de corrida da reação foi de 240 min e somente H₂ foi detectado no gás efluente como produto da reação. Assim carbono e H₂ podem ser considerados como os únicos produtos da reação.

A **Figura 31** apresenta os valores de conversão do metano, utilizando o catalisador com 10%-Ni/Nb₂O₅ em diferentes tempos reacionais.

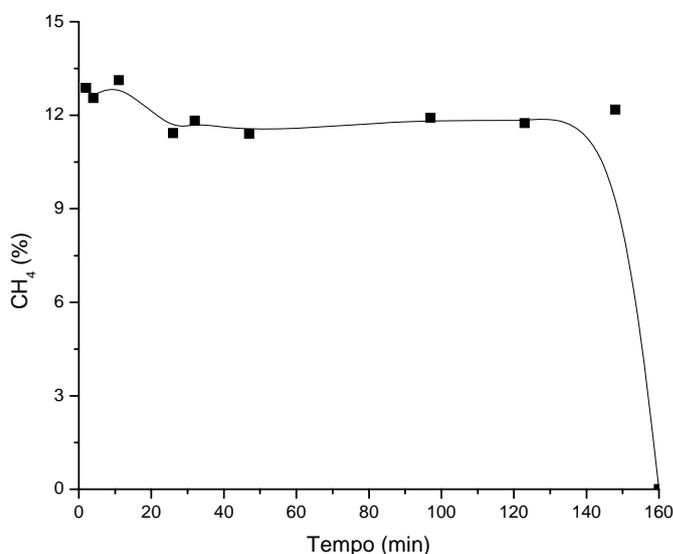


Figura 31. Comportamento do catalisador de (■) 10%-Ni/Nb₂O₅ na reação de decomposição do CH₄ em função do tempo de reação, à 800°C. Razão molar N₂:CH₄ (7:1).

Pode-se observar através da figura que para os testes conduzidos a 800°C, o catalisador com 10%-Ni/Nb₂O₅ mostrou-se ativo para promover o

processo de decomposição do metano. Nos testes realizados à 700°C este catalisador não apresentou atividade. Um dado relevante, é que este catalisador apresentou valores de conversão do CH₄ satisfatórios (11%), com patamares constantes de conversão até a perda total da atividade catalítica (150 min).

4.2.5.2 Análise de Adsorção Física de N₂ – (BET, BJH)

O valor da área superficial específica (BET) e o volume do poro (BJH) antes do teste para o catalisador 10%-Ni/Nb₂O₅#700IU é de 34 m²g⁻¹ e 0,0602 cm³g⁻¹, respectivamente. Não foi medida a área superficial (BET) e o volume do poro (BJH) após o teste, pois este catalisador não foi ativo para o processo de decomposição do CH₄, na reação a 700°C e com a perda da atividade na reação a 800°C. A impregnação deste suporte com o nitrato de níquel e tratamento térmico de calcinação ao ar reduziram significativamente a área superficial deste material, passando de 180 para 34 m² g⁻¹.

4.2.5.3 Análises de Difração de Raio-X (DRX):

A difração de raios-X foi utilizada para caracterização das fases existentes nos materiais obtidos nos catalisadores com 10%-Ni/Nb₂O₅ (10%-Ni/Nb₂O₅#700IU).

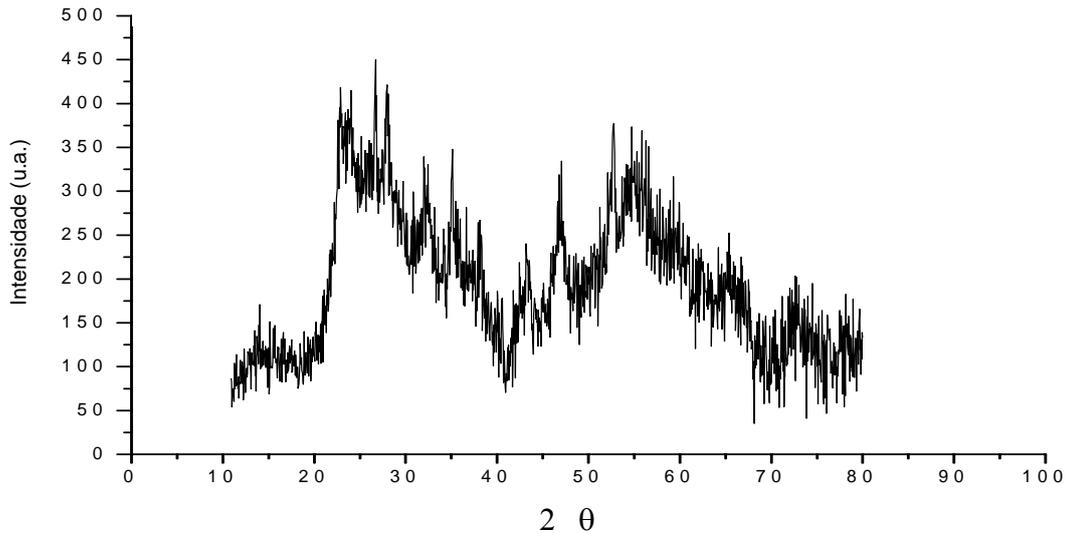


Figura 32. Difratoograma de raios-X do catalisador Ni/Nb₂O₅ preparado pelo método de impregnação úmida calcinado a 700 °C (10%-Ni/Nb₂O₅#700IU).

A **Figura 32** mostra o resultado da difração de raios-X da amostra 10-Ni/Nb₂O₅. A sua baixa cristalinidade dificulta a visualização dos picos. Devido a isso não podemos comparar o difratograma obtido com alguma amostra do banco de dados.

4.2.5.4 Análise de Redução em Temperatura Programada (RTP):

Esta técnica analisou as espécies redutíveis de Ni/Nb₂O₅ na superfície deste catalisador e a temperatura a qual estas espécies se reduzem.

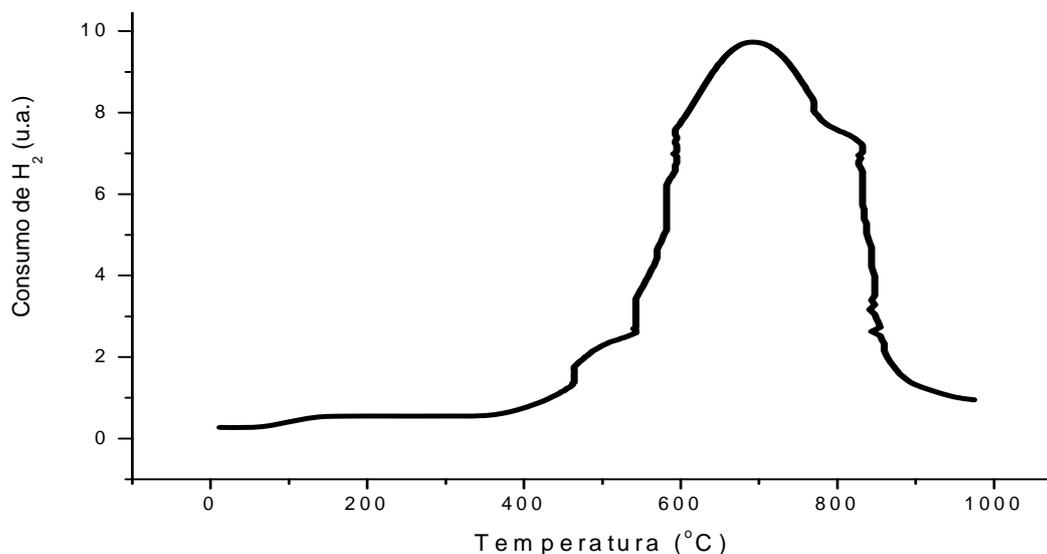


Figura 33. Perfil de redução em temperatura programada (RTP) do catalisador 10%-Ni/Nb₂O₅#700IU.

Observa-se que o perfil da curva do RTP para o catalisador 10%-Ni/Nb₂O₅ (**Figura 33**), apresenta uma grande faixa de temperatura de redução com início em 350 °C e finalizando em 900°C, esta largura do pico sugere uma ampla distribuição de tamanho das partículas.¹⁶ O pico entre 460 e 850°C são atribuídos a redução do Ni⁺² a Ni⁰. Um fato importante a ser destacado, está na alta temperatura de redução, onde há uma forte interação metal-suporte, que se reflete fortemente nas propriedades catalíticas deste catalisador.¹⁷

4.3 Referências

- 1 Almeida, R. M.; Fajardo, H. V.; Mezalira, D. Z.; Nuernberg, G. B.; Noda, L. K.; Probst, L. F. D.; Carreño, N. L.V.; **Journal of Molecular Catalysis A**, 259, 328–335, 2006.
- 2 Wang, H.; Baker, R. T. K.; **J. Phys. Chem. B**, 108, 20273-20277, 2004.
- 3 Bai, Z.; Chen, H.; Li, B.; Li, W.; **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, 73, 335-341, 2005.
- 4 Muradov, N.; Smith, F.; T-Raissi, A.; **Catal. Today**, 102-103, 225-233, 2005.
- 5 Takenaka, S.; Shigeta, Y.; Tanabe, E.; Otsuka, K.; **J. Phys. Chem. B**, 108, 7656-7664, 2004.
- 6 Zhang, Y.; Xiong, H.; Liew, K.; Li, Jinlin.; **J. of Mol. Catal. A**, 237, 172–181, 2005.
- 7 Suelves, I.; Lázaro, M. J.; Moliner, R.; Corbella, B. M.; Palácios, J.M.; **International Journal of Hydrogen Energy**, 30, 1555 – 1567, 2005.
- 8 Bravo, C. A. F.; Assaf, J. M.; “*Desativação de Catalisadores Ni/Al₂O₃ Aplicados à Reforma Seca do Metano: Efeitos da Dispersão do Leito e da Diluição dos Reagentes*”. Em: Anais do **XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Águas de São Pedro, SP, 2000.
- 9 Souza, M. M. V. M.; Clavé, L.; Dubois, V.; Perez, C. A.C.; Schmal, M.; **Applied Catalysis A: General**, 272 (2004) 133–139.
- 10 Pompeo, F.; Nichio, N. N.; Souza, M. M. V. M.; Cesar, D. V.; Ferretti, O. A.; Schmal, M.; **Applied Catalysis A: General**, 316(2), 175-183, 2007.
- 11 Pompeo, F.; Nichio, N. N.; González, M. G.; Montes, M.; **Catalysis Today**, 107–108, 856–862, 2005.
- 12 Aiello, R.; Fiscus, J. E.; Loye, H. C.; Amiridis, M. D.; **Appl. Catal. A: General**, 192, 227-234, 2000.
- 13 Puskas, I.; Fleisch, T. H.; Kaduk, J. A., Marshall, C. L.; Meyers, B.L.; Castagnola, M. J.; Indacochea, J. E.; **Appl. Catal. A: General**, 316, 197–206, 2007.
- 14 Batista, M. S.; Santos, R. K .S.; Assaf, E. M.; Assaf, J. M.; Ticianelli, E. A.; **Journal of Power Sources**, 124, 99-103, 2003.

- 15 Homs, N.; Llorca, J.; Piscina, P. R.; **Catalysis Today**, 116, 361–366, 2006.
- 16 Nimwattanakul, W.; Luengnaruemitchai, A.; Jitkarnka, S.; **International Journal of Hydrogen Energy**, 31, 93 – 100, 2006.
- 17 Komandur, V.R.; Chary, K. S. L.; Mamidanna, R. V. S. M.; Kamaraju, S. R. R.; Papadaki, M.; **Catalysis Communications**, 4, 531–535, 2003.

Capítulo 5

Conclusão

5. Conclusões:

- Todos os catalisadores de Ni e Co, independente do suporte e do método de preparação apresentaram-se ativos na reação de decomposição do CH₄.
- Os catalisadores com maior recobrimento metálico da superfície proporcionaram uma maior atividade catalítica.
- O maior problema apresentado pela reação é a formação de coque que promove a desativação dos catalisadores, e um outro problema é estabilidade a altas temperaturas.
- Existe a possibilidade de depositar carbono na forma de nanotubos.
- Os catalisadores de 3,8%- Ni/Al₂O₃#550PE na reação a 800°C, e 10%-Ni/Al₂O₃#700IU, a 600°C, apresentaram os maiores valores de conversão do CH₄.
- O catalisador de Ni/Al₂O₃ preparado por impregnação úmida forma preferencialmente aluminato de níquel, outros catalisadores que apresentam também forte interação com o suporte são Ni/ZnO e Ni/Nb₂O₅, diferente do catalisador de Ni/SiO₂ que formam preferencialmente óxido de níquel.

- Os catalisadores estudados apresentaram grande potencial para geração de H_2 livre de CO e CO_2 tornando o processo economicamente atrativo, particularmente para sua aplicação em células combustíveis.

Capítulo 6

Perspectivas e Plano Futuro

6. Perspectivas e Plano Futuro

- Realizar ensaios em função da relação molar para os demais catalisadores para melhor definir a razão W/F (tempo de contato).
- Realizar ensaios de adsorção de H₂ e/ou CO para quantificar o número de sítios metálicos.
- Empregar outras técnicas de caracterizações como Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), Espectroscopia Raman, para melhor identificar a natureza do material depositado na superfície do catalisador.
- Usar técnicas de XPS para melhor caracterizar a superfície metálica do catalisador.
- Fazer um estudo mais detalhado com os catalisadores mais resistentes a desativação.