



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

**COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS**

Tese de Doutorado

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES
ZEOLÍTICOS DESTINADOS À REFORMA
DO METANO**

Alfredina dos Santos Araújo

Campina Grande, PB
Setembro - 2006

Desenvolvimento de Catalisadores Zeolíticos Destinados à Reforma do Metano

Alfredina dos Santos Araújo

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: Operações e Processos

Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodriguez

Orientadora

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel

Orientadora

Campina Grande, Paraíba, Brasil

Setembro de 2006

Desenvolvimento de Catalisadores Zeolíticos Destinados à Reforma do Metano

Alfredina dos Santos Araújo

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

Aprovada por:

Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodriguez

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel

Prof. Dr. Dílson Cardoso

Prof. Dr. Javier Mario Grau

Prof. Dr. Hervé Michel Laborde

Prof. Dr. Vicemário Simões

Campina Grande, Paraíba, Brasil

Setembro de 2006

DEDICATÓRIA

**“Um dia a tristeza de perder-te...
Hoje a alegria de saber que sempre estiveste presente segurando
a minha mão em todos os momentos.
Tenho muitas coisas para te falar, mas me faltam palavras
Para te dizer como é grande o meu amor por você,
pois és a razão do meu viver.”
Você foi o pilar essencial para a construção de mais
uma etapa da minha vida.**

Que saudades meu Pai!!!

A vida me deu o bem mais precioso minha família,

*Minha mãe, meus irmãos Marcone, Michelle,
Flóripes, Sérgio, Marina e Hugo.*

A Sérgio pelo amor, incentivo e confiança.

*Aos meus avós, meus tios e tias, a Márcio e
minhas sobrinhas Mirella, Maysa e Gabriel.*

Quanto é bom saber que todos vocês existem.

Depois de algum tempo você aprende que o tempo não é algo que se possa voltar atrás.

E você aprende que realmente pode suportar que é forte e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais.

Aprende que, ou você controla seus atos ou eles o controlarão e que ser flexível, não significa ser fraco ou não ter personalidade, pois não importa quão delicada e frágil seja uma situação, sempre existem dois lados.

Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar, se não fosse o medo de tentar.

William Shakespeare

AGRADECIMENTOS

Antes de iniciar o conteúdo desta Tese, quero expressar meus mais sinceros agradecimentos a todas as pessoas e instituições que participaram de alguma maneira, na realização da mesma.

A Professora Meiry Glúcia Freire Rodriguez, pela orientação, estímulo e amizade, durante todos esses seis e meio anos de convivência.

A Hervê pela amizade e por estar sempre ajudando a nossa equipe.

A Professora Maria do Carmo Rangel por apoio e incentivo durante o decorrer desta tese, por disponibilizar sua equipe e instalações durante os estágios realizados por mim no GECCAT- Instituto de Química - UFBA.

Ao Professor Dilson Cardoso por nos ajudar em vários momentos difíceis durante o desenvolvimento desta tese.

Ao Professor Javier Mário Grau do INCAPE pelo apoio prestado durante o estágio em Santa Fé, Argentina, inclusive pela realização da reação teste de deshidrogenação do ciclohexano.

Ao Professor Vicemário Simões por toda contribuição no desenvolvimento desta tese.

Ao professor Jailson Nicácio chefe do Departamento de Engenharia Química.

Ao engenheiro Ricardo Pimenta do CENPES – Petrobrás, com toda sua gentileza e por estar sempre a disposição para nos auxiliar.

Às minhas amigas que ainda têm uma enorme jornada a trilhar Bianca e Geovanna, pelo companheirismo e amizade.

Aos meus colegas de laboratório, Adriana, Ambrósio, Arthur, Bianca, Cláudia, Cassandra, Caroline, Geovanna, Karoline Britto, Marina, Otávia, Romulo, Rucilana e Wellington, pelos momentos de descontração.

Aos meus eternos amigos Andréa, Kleberson, Lucimar, Marina, Neuzete e Renato, pelo apoio sempre presente.

A Lucimar Pacheco Gomes, por toda amizade e ajuda em momentos decisivos da realização desta Tese.

A Antônia e Adriana pela realização dos testes catalíticos, a Simone, Manuela, Maurício, Rodrigo, Robert, Itana e todos do GECCAT pelos momentos de descontração no período em que estive em Salvador.

A minha irmã Marina Dias de Oliveira, que colaborou no meu crescimento, tanto profissional como pessoal. Pelo apoio nos momentos difíceis da minha vida, pelos momentos de felicidade e por tão dedicada amizade.

Aos meus amigos Toinho e Auxiliadora, Socorro Cândido e Ailton, Paulina e Márcio, pelos bons momentos que passamos juntos.

Aos funcionários Celma, Eranildo, Cajá, João, Zezinho e Sr. João que tanto me ajudou no laboratório.

Ao Programa de Recursos Humanos PRH – 25 (Professores, Pesquisador Visitante, alunos e funcionários) em especial a Ana e Anchieta. A Agência Nacional do Petróleo (ANP), à FINEP, CTPETRO e ao MCT, pelo indispensável suporte financeiro.

PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO DOUTORADO

- **Alfredina S. Araujo, Ana C. C. Andrade, Javier M. Grau, Meiry G. F. Rodrigues;** Desempenho de Catalisadores Pt/USY na Reforma de n-Octano - Será realizado em Novembro de 2006 – Foz do Iguaçu –PR.
 - **Alfredina S. Araujo, Ana C. C. Andrade, Javier M. Grau, Meiry G. F. Rodrigues;** REFORMA DO N-OCTANO SOBRE CATALISADORES DO TIPO Pt /USY- realizado 17-22 de Setembro de 2006 – Gramado –RS.
 - **Alfredina S. Araujo, Ana C. C. Andrade, Javier M. Grau, Meiry G. F. Rodrigues;** REFORMA CATALÍTICA DO N-OCTANO UTILIZANDO PT/NAY PARA PRODUÇÃO DE AROMÁTICOS - realizado 17-22 de Setembro de 2006 – Gramado –RS.
 - **Alfredina dos S. Araújo; Ana Carolina Chagas de Andrade; Javier Mario Grau; Meiry Gláucia F. Rodrigues;** REFORMA DO N-OCTANO UTILIZANDO CATALISADORES USY COM 1,5% DE PLATINA – realizado de 02 a 04 de agosto de 2006 – 6º Encontro de Catálise – Aracaju- SE.
 - **Alfredina dos S. Araújo; Ana Carolina Chagas de Andrade; Javier Mario Grau; Meiry Gláucia F. Rodrigues;** CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA LTL MODIFICADAS COM PLATINA – realizado de 02 a 04 de agosto de 2006 – 6º Encontro de Catálise – Aracaju- SE.
 - **Alfredina dos S. Araújo; Marina Dias de Oliveira; Geovana do Socorro Vasconcelos Martins; Ana Carolina Chagas de Andrade; Meiry Gláucia F. Rodrigues;** ANÁLISE TERMODIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA EM ZEÓLITAS DO TIPO L SUPORTADAS COM NÍQUEL – realizado de 02 a 05 de abril de 2006 - V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Poços de Caldas – MG.
-

- **Alfredina dos S. Araújo; Meiry Gláucia F. Rodrigues; Saulo de Tarso F. Grecco; Paulo Sérgio Santana Nobre; Maria do Carmo Rangel;** AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DO TIPO Pt/USY NA TRANSALQUILAÇÃO DO TRIMETILBENZENO, 1º Congresso de Congresso Argentino de Catálises; 2005 - Santa Fé – Argentina
 - **A.S. ARAÚJO, R. PIMENTA, M.G.F. RODRIGUES, S.T.F.GRECCO, P.S.S.NOBRE, M.C. RANGEL;** Influência dos Metais Níquel e Platina na Reação de Transalquilação do Trimetilbenzeno, apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, realizado de 02 à 05 de outubro de 2005, em Salvador – BA.
 - **OLIVEIRA, M. D., SOUTO, F.C., SÀTIRO, M.B., ARAÚJO,A.S., RODRIGUES, M. G. F.** Estudo de Catalisadores Zeolíticos para serem Aplicados na Reforma de Nafta de Petróleo : Síntese e Caracterização Da zeólita X, Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais (CBECIMAT) realizado em Porto Alegre no período de 28 de Novembro à 2 de Dezembro 2004, Curitiba - PR.
 - **ARAÚJO, A. S., OLIVEIRA, M. D., RODRIGUES, M. G. F., SILVA, L. S.,** Efeito da Presença da Quinoleína Sobre a Formação do Coque em Catalisadores Utilizados na Indústria de Petróleo – Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 2º MERCOCAT – Cordoba – Argentina, realizado de 22 à 24 de Outubro de 2004.
 - **ARAÚJO, A. S., OLIVEIRA, M. D., RODRIGUES, M.G.F.-** Caracterização dos Catalisadores Zeolíticos Desativados Utilizados na Industria de Petroleo – Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis – Mérida – México, realizado de 05 à 11 de setembro de 2004.
-

- **Alfredina Araújo Santos; Meiry Gláucia Freire Rodrigues; Lucimar Pacheco Gomes** - Craqueamento do n-heptano/quinoleína sobre a zeólita HY - Efeito da temperatura de reação sobre a formação de coque — XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis Porlamar - 2002, Isla de Margarita – Venezuela.
 - **ARAÚJO, A. S., RODRIGUES, M. G. F.** Desenvolvimento de Catalisadores Zeolíticos Destinados a Reforma a Vapor do Gás Natural. Apresentação em forma de Painel e publicado nos anais do livro de resumos da III Reunião de Avaliação Anual da Agência Nacional do Petróleo - Programa de Recursos Humanos (ANP - PRH-25) (2003).
 - **OLIVEIRA, M. D., SOUSA, B. V., ARAÚJO, A. S., RIBEIRO, O. M. S., SOUZA, J. R., DANTAS, J. H. A., RODRIGUES, M. G. F.** Caracterização dos Catalisadores de Níquel Suportado na Zeólita L, obtidos a partir da Troca Iônica utilizados na Indústria de Petróleo. Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no II Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul – SULMAT 2004 realizado em Joinville, Santa Catarina, de 14 a 17 de setembro de 2004.
 - **ARAÚJO, A. S., OLIVEIRA, M. D., DANTAS, J. H. A., SOUZA J.R RODRIGUES, M. G. F.** Caracterização dos Catalisadores Ni/USY utilizados na Indústria de Petrolífera. Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no II Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul – SULMAT 2004 realizado em Joinville, Santa Catarina, de 14 a 17 de setembro de 2004.
 - **Alfredina dos Santos Araújo, Meiry Gláucia Freire Rodrigues** – Caracterização das Zeólitas H-Y Desativadas para Utilização na Indústria Petroquímica – XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – de 09 à 13 de Novembro de 2002, realizado no Pirâmide Palace Hotel – Natal – RN.
 - **Alfredina dos Santos Araújo, Marina Dias de Oliveira, Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Hervê Michael Laborde, Maria do Carmo Rangel** –
-

Estudo de Catalisadores Zeolíticos para serem Utilizados na Reação de Reforma a Vapor – 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica – no período de 28 à 1 de Julho 2004, Curitiba - PR.

- **Alfredina dos Santos Araújo** – Caracterização dos Catalisadores Zeolíticos Desativados Utilizados na Indústria de Petróleo –I Simpósio da Região Nordeste sobre Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás Natural, foi realizado de 27 à 29 de Outubro de 2004 Recife – PE.
 - **Alfredina dos Santos Araújo** – Caracterização dos Catalisadores de Ni/USY Utilizados na Indústria Petrolífera – I Simpósio da Região Nordeste sobre Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás Natural, foi realizado de 27 à 29 de Outubro de 2004 Recife – PE.
 - **Alfredina dos Santos Araújo; Marina Dias de Oliveira; Maria do Carmo Rangel; Meiry Gláucia Freire Rodrigues** – Modificação de Zeólita Y com Níquel - Caracterização – V Encontro Norte/ Nordeste de Catálise - foi realizado de 24 à 26 de Novembro de 2004 Recife – PE.
-

Resumo

Nos últimos anos tem-se buscado rotas alternativas para a conversão do gás natural em gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, da qual pode ser obtido o H₂. A tendência à formação de coque pode ser minimizada pelo desenvolvimento de novos materiais catalíticos. Essa reação requer o emprego de catalisadores metálicos. Portanto neste trabalho, a reforma a vapor do metano foi realizada sobre catalisadores monometálicos à base de níquel e platina com seguintes teores 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0%, suportados na zeólita NaY. Os catalisadores metálicos foram preparados via impregnação por umidade incipiente e foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), redução a temperatura programada, área superficial específica, volumes de poros e a reação de deshidrogenação do ciclohexano. Os catalisadores foram avaliados na reação de reforma a vapor a 600°C, 1 atm e CH₄/H₂O = 4 por 360 minutos. O DRX e FTIRs indicaram que os processos de impregnação dos metais não mudaram as estruturas das zeólitas Y. Os perfis de RTP dos metais nas zeólitas foi possível observar que a redução das espécies de níquel inicia-se em 198°C e há um consumo máximo de hidrogênio em 483°C, no caso da platina a redução se inicia em 203°C. Na deshidrogenação do ciclohexano observou-se aumento da atividade da função catalítica que está relacionado com a maior densidade dos sítios catalíticos. Todos os catalisadores conduziram a atividades elevadas, relacionadas com a proximidade dos teores metálicos. No contexto geral, o catalisador platina-NaY mostrou atividades mais altas do que os catalisadores níquel-NaY.

Abstract

In the last years, it has been an increasing interest for new alternatives to natural gas conversion to synthesis gas, a mixture of hydrogen and carbon monoxide from which hydrogen can be obtained. This reaction requires the use of metallic sites and the tendency to produce coke can be minimized by the use of new catalytic materials. In order to develop new catalysts to this reaction nickel and platinum supported on NaY zeolite (0.5%, 1.0%, 1.5% and 2.0%) were studied in this work. Samples were prepared by incipient wet impregnation and characterized by thermal differential analysis, thermogravimetry, X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIRs), temperature programmed reaction (TPR), specific surface area and porosity measurements and cyclohexane dehydrogenation. The catalysts were evaluated in steam reforming at 600 °C, 1 atm and $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 4$ for 360 min. The XRD and FTIRs showed that metal impregnation did not change the structure of Y zeolite. From the TPR profiles, it was noted that the reduction of nickel began at 198°C with a maximum at 483°C. In the case of platinum the reduction began at 203°C. From the cyclohexane dehydrogenation, it was observed an increase of activity, which is related to the higher amount of catalytic sites. All catalysts showed high activities, closely related to the metal charge. As a whole, the platinum-NaY catalyst showed higher activities than the nickel-NaY ones.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	II
LISTA DE EQUAÇÕES.....	III
NOMECLATURA.....	IV
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	6
2.1. O histórico, o processo e aplicações.....	6
2.2. Reação de Reforma a Vapor do Metano.....	10
2.3. Catalisadores Empregados na Reforma a Vapor do Metano.....	15
2.4. Zeólitas.....	20
2.5. Zeólita Y.....	25
2.5.1 Estruturas Zeolíticas.....	26
2.6. Emprego dos Catalisadores a Base de Zeólitas na Reforma.....	28
2.7. Técnicas de Caracterização de Catalisadores.....	30
2.7.1 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG).....	30
2.7.2 Difração de Raios X.....	31
2.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho	31
2.7.4 Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.).....	32
2.7.4.1 Isotermas B.E.T.....	32
2.7.5 Redução a Temperatura Programada (RTP.).....	34
2.7.6 Reação Teste de Deshidrogenação do Ciclohexano (DHC).....	36
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1. Reagentes Utilizados.....	37
3.2. Preparação do Catalisador.....	38
3.3. Impregnação dos sais na zeólita NaY.....	39
3.4. Processo de Calcinação.....	40
3.5. Métodos de Ensaio de Caracterização.....	42
3.5.1. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG).....	42
3.5.2. Difração de Raios –X.....	42
3.5.3. Espectroscopia na região do infravermelho	43

3.5.4. Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.).....	44
3.5.4.1 Isotermas B.E.T.....	44
3.5.5. Redução à Temperatura Programada (RTP).....	44
3.5.6. Reação Teste de Deshidrogenação do Ciclohexano (DHC).....	45
3.5.7. Determinação do Teor de Carbono (%C).....	46
3.6. Teste Catalítico para Avaliação dos Catalisadores.....	47
3.6.3 Condições Operacionais.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG).....	52
4.2. Difração de Raios-X (DRX).....	53
4.3. Espectroscopia na região do infravermelho das bandas da Estrutura (IV).....	57
4.4. Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.).....	64
4.5. Redução à Temperatura Programada (RTP).....	71
4.6. Deshidrogenação do ciclohexano (DHC)	75
4.7. Atividade Catalítica.....	79
4.7.1 Reforma a vapor do metano.....	79
4.7.1.1 Resultados dos catalisadores Ni /NaY.....	79
4.7.1.2 Resultados dos catalisadores Pt/NaY.....	85
5. CONCLUSÕES	94
5.1. Caracterizações.....	94
5.1.1 Difração de Raios X.....	94
5.1.2 . Espectroscopia na região do infravermelho.....	95
5.1.3 . Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.).....	95
5.1.4 . Redução à Temperatura Programada (RTP).....	95
5.1.5. Deshidrogenação do ciclohexano (DHC)	96
5.2. Atividade Catalítica.....	96
5.2.1 Resultados dos catalisadores Ni /NaY.....	96
5.2.2 Resultados dos catalisadores Pt/NaY.....	97
6. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	101
ANEXOS.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rotas Diretas e Indiretas para a Conversão do Gás Natural.....	8
Figura 2. Esquema ilustrativo da rede de uma zeólita.....	22
Figura 3. Estrutura da Zeólita Y. Arranjo espacial das Unidades de Octaedros Truncados.....	26
Figura 4. Os cinco tipos de isotermas de adsorção.....	33
Figura 5. Esquema do processo de Impregnação.....	40
Figura 6. Esquema do processo de calcinação das amostras.....	41
Figura 7. Esquema do teste catalítico usado para avaliar os catalisadores na reação de reforma a vapor do Gás Natural.....	48
Figura 8. Fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento de tese.....	51
Figura 9. Curvas de DTA/TG da zeólita NaY comercial.....	52
Figura 10. Difratogramas das amostras 0,5% Ni/NaY, 1,0% Ni/NaY, 1,5% Ni/NaY e 2,0% de Ni/NaY, após calcinação.....	54
Figura 11. Difratogramas das amostras 0,5% Pt/NaY, 1,0% Pt/NaY, 1,5% Pt/NaY e 2,0% de Pt/NaY, após calcinação.....	55
Figura 12. Espectros de infravermelhos para a zeólita NaY impregnadas com o níquel (0,5% Ni/NaY, 1,0% Ni/NaY, 1,5% Ni/NaY e 2,0% de Ni/NaY).....	59
Figura 13. Espectros de infravermelhos para a zeólita NaY impregnadas com o níquel (0,5% Pt/NaY, 1,0% Pt/NaY, 1,5% Pt/NaY e 2,0% de Pt/NaY).....	61
Figura 14. Isotermas de adsorção de N ₂ para os catalisadores a) NaY, b) 0,5%Ni/NaY, c) 1,0%Ni/NaY, d) 1,5%Ni/NaY, e) 2,0%Ni/NaY, f) 0,5%Pt/NaY, g)1,0%Pt/NaY, h)1,5%Pt/NaY, e i) 2,0%Pt/NaY.....	69
Figura 15. Perfis de RTP para as amostras com níquel. a)0,5% Ni/NaY, b)1,0% Ni/NaY, c) 1,5% Ni/NaY, d) 2,0% Ni/NaY.....	72
Figura 16. Perfis de RTP das amostras contendo platina. a)0,5% Pt/NaY, b) 1,0%	

Pt/ NaY, c) 1,5% Pt/ NaY e d) 2,0% Pt/ NaY.	74
Figura 17. Desempenho dos catalisadores Ni/NaY na deshidrogenação de ciclohexano. Condições de reação: T= 300°C, P=1 atm, razão molar H ₂ /HC = 14,35, WHSV= 12,5 h ⁻¹	76
Figura 18. Desempenho dos catalisadores de Pt/NaY na deshidrogenação de ciclohexano. Condições da reação: T= 300°C, P=1 atm, razão molar H ₂ /HC = 14,35, WHSV= 12,5 h ⁻¹	77
Figura 19. Conversão Global do Metano em função do tempo de reação, em catalisadores impregnados com sal de níquel sobre a zeólita NaY. Condições de reação: T= 600°C, P=1 atm, razão molar CH ₄ /H ₂ O = 4.....	80
Figura 20. Difrátograma dos catalisadores contendo níquel (0,5% Ni/NaY, 1,0% Ni/NaY, 1,5% Ni/NaY, 2,0% Ni/NaY) após a reação de reforma a vapor, a 600°C durante 6 horas.	82
Figura 21. Rendimento em Hidrogênio em função do tempo em catalisadores impregnados com sal de níquel. Condições da reação: T= 600°C t = 360 minutos de reação, razão molar CH ₄ /H ₂ O = 4, P = 1 atm.....	83
Figura 22. Conversão global do metano em função do tempo de reação em catalisadores impregnados com sal de platina sobre a zeólita NaY. Condições da reação: T= 600°C, P=1 atm, razão molar CH ₄ /H ₂ O = 4.....	85
Figura 23. Difrátograma dos catalisadores contendo platina (0,5% Pt/NaY, 1,0% Pt/NaY, 1,5% Pt/NaY, 2,0% Pt/NaY) após a reação de reforma a vapor, a 600°C durante 360 minutos.	88
Figura 24. Rendimento em Hidrogênio em função do tempo em catalisadores impregnados com sal de platina. Condições da reação: T= 600°C t = 360 minutos de reação, razão molar CH ₄ /H ₂ O = 4, P = 1 atm.....	89
Figura 25. Conversão Global do Metano em função do tempo de reação, em catalisadores impregnados com sal de níquel e de platina sobre a zeólita NaY. Condições de reação: T= 600°C, P=1 atm, razão molar CH ₄ /H ₂ O = 4.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Tamanho dos poros das zeólitas.....	23
Tabela II. Valores de Cristalinidade das zeólitas antes e após a impregnação...	56
Tabela III. Resultados obtidos com espectroscopia ao infravermelho.....	62
Tabela IV. Atribuições das bandas espectrais na região do infravermelho para a zeólita Y.....	63
Tabela V. Valores de Área Específica, Volume de Poros dos catalisadores.....	70
Tabela VI. Características dos catalisadores impregnados com sal de níquel após 6 horas de reação de reforma a vapor a 600°C.	81
Tabela VII. Valores de Área Específica, Volume de Poros dos catalisadores usados.	84
Tabela VIII. Características dos catalisadores impregnados com sal de platina após 6 horas de reação de reforma a vapor a 600°C.	87
Tabela IX. Valores de Área Específica, Volume de Poros dos catalisadores usados contendo platina.....	90

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Reações básicas utilizadas na reação a vapor.....	10
Equação 2. Reações básicas utilizadas na reação a vapor.....	10
Equação 3. Reações básicas utilizadas na reação a vapor em Hidrocarbonetos.....	12
Equação 4. Reação de deslocamento Gás- água.....	13
Equação 5 - 7. Ativação do metano.....	13
Equação 8. Decomposição do H ₂ O.....	13
Equação 9 -11.Reações das espécies adsorvidas e produção de CO e H ₂	13
Equação 12. Fórmula Química por cela unitária.....	23
Equação 13. Fórmula sódica da cela da zeólita.....	26
Equação 14.Reação de dehidrogenação do ciclohexano.....	36
Equação 15. Calculo do % de cristalinidade.....	42
Equação 16. Equação de Scherrer.....	43
Equação 17. Cálculo da conversão.....	49

1. INTRODUÇÃO

A importância da energia como fator determinante do desenvolvimento econômico e a crise energética delineada de forma aguda devido ao esgotamento das fontes energéticas tradicionais frente ao aumento da população mundial e da produção industrial são constatações suficientemente fortes para justificar a urgência de pesquisas e desenvolvimento nesta área. Além disso, no final do século XX, em especial na última década, o mundo vivenciou uma preocupação com o meio ambiente jamais vista anteriormente. Os encontros, fóruns e câmaras de discussão, como a ECO 92 no Rio de Janeiro, 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, no qual muitos países já se comprometeram a reduzir as emissões de dióxido de carbono e gases do efeito estufa. Com o previsível esgotamento do petróleo nas próximas décadas, torna-se urgente à busca por fontes energéticas alternativas, capazes de assegurar ao mesmo tempo o suprimento diante de uma demanda mundial crescente e a devida proteção ao meio ambiente. Sabe-se que os países em desenvolvimento, ao contrário dos países desenvolvidos, ainda não atingiram seu ápice na demanda por energia, o que constitui um bom motivo para que este desenvolvimento ocorra de forma sustentável. Desenvolvimento sustentável, segundo a Brundland Commission (Comissão Mundial para o Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável), é aquele “capaz de satisfazer as necessidades do presente sem comprometer a capacidade das futuras

gerações de satisfazerem as suas próprias necessidades” (Song, 2002). Conseguir alcançá-lo exige uma mudança profunda nos hábitos de produção e consumo da sociedade, questão que envolve o acesso a tecnologias alternativas. No Brasil, cerca de 41% da oferta interna de energia (OIE) é originada de fontes renováveis, sendo que a geração de energia hidráulica corresponde a 14% da OIE e 27% obtém-se através de biomassa. O restante (59%) é oriunda de combustíveis fósseis (MME (Ministério de Minas e Energia), 2004).

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, divididas em três classes principais: combustíveis fósseis, fontes renováveis e eletrólise da água (Conte, 2001). A energia requerida para a eletrólise pode ser de origem nuclear ou a partir de fontes renováveis, como energia hidroelétrica, solar ou eólica. Atualmente a eletrólise da água responde por apenas 4% da capacidade mundial de produção de H₂, devido ao alto custo e tecnologia ainda incipiente (Armor, 1999). A utilização de fontes renováveis, como biomassa e resíduos orgânicos, também é altamente promissora, mas ainda se apresenta em estágios iniciais de desenvolvimento. Quanto aos combustíveis fósseis, o gás natural responde por 48% da produção mundial de H₂, o petróleo por 30% e o carvão por 18% (Armor, 1999). É importante lembrar que, quando se utilizam combustíveis fósseis para produção de hidrogênio, o CO₂ é um importante subproduto e quanto maior o hidrocarboneto, maior é a produção relativa de CO₂, que é o principal causador do efeito estufa. Portanto, entre os combustíveis fósseis, o gás natural é o mais adequado à produção de H₂ devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio e também porque as reservas mundiais comprovadas de gás natural já excedem as de petróleo e

vem crescendo mais rapidamente do que estas tendências que deve ser mantida no século XXI (Lunsford, 2000). A utilização do gás natural para geração de hidrogênio constitui o primeiro passo para a chamada “Economia do Hidrogênio” devido à ampla infra-estrutura de armazenamento e distribuição já existente, além da tecnologia de conversão economicamente e tecnicamente viável. No Brasil, o gás natural tem tido uma participação discreta na matriz energética. Em 1998, sua produção foi de 32 milhões de m³/dia, representando menos de 3% do consumo total de energia primária. Desse total, cerca de 40% era reinjetado nos poços das reservas associadas para aumentar a extração de petróleo e outra grande parte queimada na boca-do-poço por falta de mercado (Turdera, 1997). Mas este cenário está mudando e o aquecimento do mercado de gás natural é visível, principalmente após a inauguração do gasoduto Brasil-Bolívia em dezembro de 1998. A conversão do gás natural a gás de síntese (misturas de hidrogênio e monóxido de carbono) pode ser feita através de diferentes processos (reforma com vapor, oxidação parcial, reforma com CO₂ ou uma combinação destes processos).

A rota mais empregada industrialmente para a produção de gás de síntese é a reforma do metano, principal constituinte do gás natural, com vapor d'água. E a grande vantagem da reforma a vapor sobre a reforma de CO₂ é que na reforma com CO₂ há um maior risco de desativação do catalisador pela formação de coque, devido o maior conteúdo carbonáceo na carga. Para que o processo de reforma a vapor do metano possa ser realizado é necessária à utilização de um catalisador. Industrialmente o catalisador mais utilizado é o Ni/Al₂O₃, que apesar de apresentar um baixo custo tem como inconveniente a deposição de carbono e a conseqüente desativação.

O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio via reforma a vapor. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas metálicas de tamanho nanométrico. A formação de coque durante a reforma parece ser menor nos metais nobres do que o níquel, principal metal utilizado industrialmente devido a sua economicidade (Ashcroft et al., 1991, Vernon et al., 1992, Rostrup-Nielsen, 1993 & 1994).

O caráter microporoso com dimensões de poros uniformes, as propriedades de troca de cátions, habilidade de desenvolver acidez interna e também sua alta estabilidade térmica tornaram as zeólitas interessantes para indústria petroquímica (Kawi, 1991). A descoberta das propriedades das zeólitas acarretou importantes conseqüências, tanto para indústria como para novos conceitos de reações químicas, ou seja, através de sistemas microporosos tornou-se possível à formação de determinados produtos não só em função da velocidade de reação (limitação cinética, ou da energia de ativação), da estabilidade (menor energia de ativação), mas também em função das dimensões da molécula envolvida no processo (difusão para o exterior dos poros) (Topsoe et al., 1978). Entretanto, são poucos os estudos de reações envolvendo vapor d'água e compostos contendo carbono sobre catalisadores suportados sobre zeólitas.

Neste trabalho conduzimos o estudo da reação de reforma do metano, utilizando catalisadores do tipo zeólita Y impregnado com o níquel ou platina, obtendo-se ao final as formas Ni/NaY e Pt/NaY, visando à produção de hidrogênio.

Pelo exposto a pesquisa desenvolvida neste trabalho teve como objetivos específicos:

- Caracterização da zeólita NaY, através das técnicas: Análise térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG); Difração de Raios X (DRX); Espectroscopia na região do infravermelho (IV); Determinação da capacidade de adsorção (Método de BET).
- Preparação e ativação dos catalisadores Ni/NaY e Pt/NaY.
- Caracterização dos catalisadores Ni/NaY e Pt/NaY através das técnicas: Difração de Raios X (DRX); Espectroscopia na região do infravermelho (IV); Determinação da capacidade de adsorção (Método de BET); Redução a Temperatura Programada (RTP); Reação Teste de Deshidrogenação do Ciclohexano (DHC).
- Avaliação da atividade catalítica e do rendimento dos catalisadores na reação de reforma a vapor do metano.
- Caracterização dos catalisadores Ni/NaY e Pt/NaY usados através de: Difração de Raios X; Análise do teor de carbono total (%C) e Determinação da capacidade de adsorção (Método de BET).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Conceitos Gerais

2.1. Histórico, o Processo e Aplicações

No Brasil, o gás natural tem tido uma participação discreta na matriz energética. Em 1998, sua produção foi de 32 milhões de m³/dia, representando menos de 3% do consumo total de energia primária. Desse total, cerca de 40% era reinjetado nos poços das reservas associadas para aumentar a extração de petróleo e outra grande parte queimada na boca-do-poço por falta de mercado (Turdera et al., 1997). Até 1998 o gás natural teve uma participação coajuvante na matriz energética brasileira de apenas 2,7%. Mas este cenário está mudando e o aquecimento do mercado de gás natural é visível. Além disso, as reservas brasileiras de gás natural cresceram na última década a uma taxa média de 10% ao ano, passando de 26 bilhões de m³ em 1975 para 225 bilhões em 1998, com destaque para as reservas da bacia de Campos e na área de Urucu (região amazônica). O Relatório da Comissão do Gás Natural, do Ministério das Minas e Energia, publicado em 1992, previu que a participação do gás na matriz de oferta de energia deveria chegar a 12% em 2010 (Bajay & Rodrigues, 1996).

O aumento do consumo do gás natural, através da importação de países vizinhos (Argentina e Bolívia), está causando uma diversificação na sua matriz,

pois não existem, até o presente momento, grandes reservas de gás no país. De acordo com a projeção de dados de consumo, a participação do gás natural atual (2004) é de 9% (Ministério de Minas e Energia do Brasil – MME, 2004). Após a inclusão das novas diretrizes energéticas no Brasil, o gás natural será utilizado também para geração de energia elétrica com novas termelétricas sendo construídas em todo o país. Quase todas deverão ser operadas a gás natural. Com a finalização da construção do Gasbol (gasoduto entre a Bolívia e o Brasil, com comprimento de 3150 km) em 1999, o Brasil interligou os estados do Centro-Oeste, Sudeste e Sul, implementando um passo decisivo no suprimento de energia para as regiões mais industrializadas do país. Ciente do consumo crescente do gás natural no mundo, o Brasil busca se beneficiar de uma alternativa mais eficiente para o processo de combustão industrial. Assim, grandes volumes de gás natural serão empregados em diferentes segmentos da indústria, como metalúrgica, cerâmica e têxtil, onde restrições ambientais têm aumentado particularmente nos últimos anos. Tanto do ponto de vista energético como ambiental, as tecnologias relacionadas ao gás natural apresentam maior eficiência, principalmente quando comparadas com outros combustíveis fósseis. Assim, é relevante a atenção sobre as técnicas de modificação no sistema de combustão (Rangel, 2005).

O gás natural é uma mistura de vários gases combustíveis, mas algumas substâncias inertes, como CO_2 e N_2 , estão sempre presentes. De forma geral, o gás natural apresenta uma maior proporção de CH_4 e uma menor proporção composta por outros hidrocarbonetos, como alcanos e alcenos. Assim, o gás natural não possui uma composição química fixa e a

proporção de hidrocarbonetos e gases não-hidrocarbonetos que pode variar amplamente, dependendo de sua origem (Rostrup-Nielsen, 1999).

O metano, principal constituinte do gás natural, pode ser convertido através de duas rotas principais: direta e indireta (Ross et al, 1996). Na rota direta o metano reage com O_2 (ou outra espécie oxidante) para fornecer o produto desejado diretamente. Nesse caso as conversões e/ou seletividades costumam ser muito baixas para aplicações comerciais (Rostrup-Nielsen, 2000). A rota indireta envolve duas etapas: primeiro o metano é convertido em gás de síntese (uma mistura de H_2 e CO), que é posteriormente convertido em diversos produtos de maior valor agregado, como metanol, formaldeído e em hidrocarbonetos líquidos, mais adequados ao transporte e armazenamento do que a matéria-prima gasosa (Figura 1).

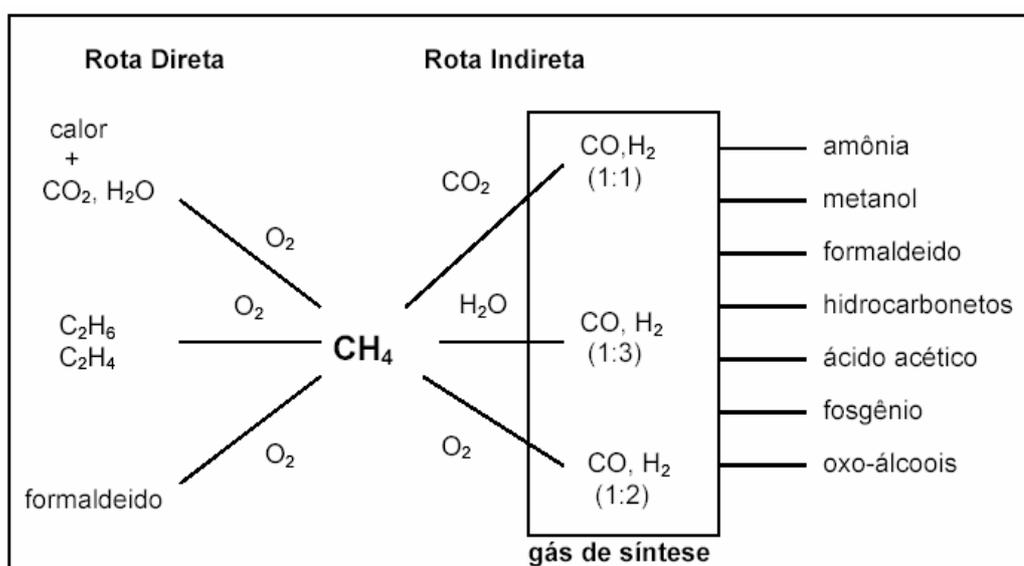


Figura 1. Rotas direta e indireta para a conversão do gás natural.

Entre as reações de intenso uso industrial, uma das mais importantes é a reforma de metano, atualmente considerada a principal rota para a produção de hidrogênio. O catalisador comercial utilizado é o níquel suportado em alumina, com e sem promotores. Outros catalisadores estão sendo estudados e eles incluem os metais nobres. O hidrogênio é utilizado na síntese de amônia, de metanol, na redução de minérios de ferro, operações de refino de petróleo, como hidrotratamento e hidrocraqueamento, e também para alimentação direta de células a combustível para geração alternativa de energia elétrica (Satterfield, 1991; Trimm, 1997 & 1999).

A reforma a vapor encontrou uma aplicação nova na manufatura do gás para a produção de aço. As plantas deste tipo estão sendo construídas nos países, onde gás natural barato é disponível, países como a Bolívia, Venezuela entre outros.

O processo do vapor é elemento importante nos sistemas compactos da célula a combustível baseados no gás natural ou nos hidrocarbonetos líquidos. A etapa de reforma produz o hidrogênio para a célula combustível e o gás do excesso é usado como combustível para o processo reforma.

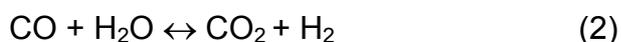
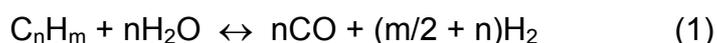
Uma aplicação especial do processo reforma a vapor é o sistema alemão de ADAM/EVA em que se utiliza o gás helio quente e a uma alta temperatura. O monóxido de carbono e o hidrogênio produzido são transportados sob longas distâncias às cidades onde o calor da reação é recuperado através da reação de metanação e o calor da distribuição é utilizado para a produção da eletricidade. Um sistema similar foi estudado no

Japão para a utilização na produção de energia nuclear e na redução do gás para a produção de aço (Rostrup-Nielsen, 1999).

2.2. Reação de Reforma a Vapor do Metano

O processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos, descoberto em 1924 (Poutsma, 1971), é o principal processo industrial de produção de hidrogênio, matéria-prima fundamental das refinarias (unidades de hidrotratamento e hidrocraqueamento) e indústrias petroquímicas (produção de metanol, metanol a gasolina, amônia) (Bhatia, 1981), e síntese de hidrocarbonetos via processos de Fischer-Tropsch (Elliott & Lundsford, 1979).

O processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos consiste numa reação catalítica provocada numa mistura reacional de vapor de água e hidrocarbonetos, a uma temperatura elevada, para formar H₂ e óxidos de carbono. Ocorrem as seguintes equações básicas:



Apesar destas equações representarem o caso geral de qualquer hidrocarboneto, na prática industrial, empregam-se somente hidrocarbonetos leves (Rostrup-Nielsen, 2002). O gás natural (basicamente metano) é o mais freqüentemente usado. A primeira reação é a de reforma propriamente dita. Essa reação é altamente endotérmica, envolvendo um aumento do número de

móis, de modo que a reação é favorecida por temperatura elevada e a pressão reduzida. Normalmente, essa reação é conduzida em presença de excesso de vapor. O objetivo básico, deste excesso, é impedir a formação de coque, mas ele também desloca o equilíbrio da reação na direção da formação de produtos, aumentando o rendimento da reação.

A segunda reação é a de deslocamento do gás de água. É levemente endotérmica e favorecida por baixas temperaturas, sendo insensível a variações de pressão. O excesso de vapor também desloca o equilíbrio na direção da formação de produtos. As duas reações ocorrem simultaneamente no reator de reforma, em temperaturas na faixa de 1400 a 1800°F (760 a 982°C). A composição do produto depende das condições do processo, inclusive da temperatura, da pressão, do excesso de vapor e da velocidade do gás através do leito de catalisador (que determina a velocidade com que o equilíbrio é aproximado). Um produto típico contém aproximadamente 75% de H₂, 8% de CO e 15% de CO₂; o restante consiste em nitrogênio e em metano não convertido (Venuto, 1980; Rostrup-Nielsen, 2001).

A reação de deslocamento de vapor d'água também é catalisada por vários metais suportados sobre zeólitas faujasitas e tem sido estudada por vários autores (Iwamoto et al., 1983; Lee et al., 1980). Um outro estudo, de reforma do n-hexano sobre catalisadores contendo níquel e cobalto suportado sobre zeólitas faujasitas e mordenitas, também foi relatado (Brooks, 1971). Alguns estudos, de reação de vapor com compostos carbonáceos sobre catalisadores zeolíticos contendo metais, sugerem que pode obter

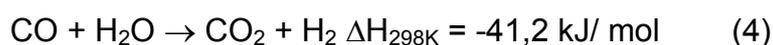
catalisadores mais ativos utilizando-se suportes zeolíticos em vez dos suportes convencionais, à base de óxidos (Halliche, 2005; Beurden, 2004).

A razão molar vapor/carbono também é um parâmetro que influencia na seletividade de reforma a vapor de hidrocarbonetos. Zhao (Zhao & Wojciechowski, 1996), avaliou a influência da razão molar vapor/carbono e concluiu que o efeito depende da faixa de temperatura trabalhada, do hidrocarboneto e do catalisador, devendo ser avaliada para cada caso estudado (Choudhary et al., 1998; Drago et al., 1998; Wang & Lu, 1998, Zhang & Baerns, 1991).

O processo de reforma a vapor tem sido utilizado por muitas décadas, desde seu desenvolvimento, em 1924, e durante todos esses anos muitos avanços na tecnologia do processo têm sido alcançados. Em um processo típico, o gás natural reage com vapor sobre o catalisador de Ni/ α -Al₂O₃ para produzir hidrogênio e monóxido de carbono com razão H₂: CO 3:1 (Bharadwaj, 1995; Rostrup-Nielsen, 2002).

A reforma a vapor do metano consiste em uma reação química entre o vapor de água e o gás natural, para a formação da mistura hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. Sendo assim, as principais reações que ocorrem no processo são as conversões do metano em monóxido de carbono e hidrogênio, ou seja, a reforma a vapor propriamente dita (eq.3), e a reação de deslocamento gás-água (*WGS – water gas shift*) (eq.4) (Maluf, 2001; Shamsi, 2005; Sehested, 2004).



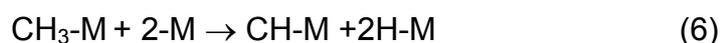
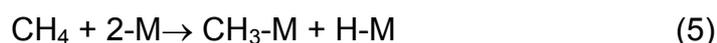


Enquanto a reação 3 é endotérmica e, portanto, favorecida a temperaturas altas, a reação 4 é exotérmica e favorecida a temperaturas baixas. No entanto, ambas as reações ocorrem simultaneamente no reator de reforma (Maluf, 2001).

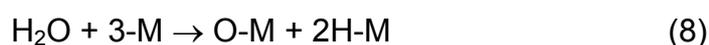
A reação é tipicamente feita em um forno tubular a 900°C a pressões de até 30 atm. Excesso de vapor é utilizado para prevenir a formação de carbono no catalisador, sendo que a razão molar de H₂O/CH₄ na alimentação varia de 2 a 6, dependendo da utilização do gás de síntese da saída. Compostos de potássio ou outros óxidos básicos (CaO e MgO, por exemplo) são tipicamente usados para acelerar as reações de remoção de carbono (Bharadwaj et al., 1995).

Propõe-se o seguinte modelo para o mecanismo da reforma a vapor (Qin et al., 1996; Maluf, 2001).

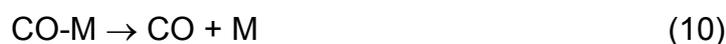
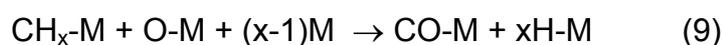
1. Ativação do metano



2. Decomposição do H₂O



3. Reações das espécies adsorvidas e produção de CO e H₂



Onde: M = sítios ativos do metal utilizado.

O reator industrial é constituído por um feixe de tubos verticais, recheados com catalisador e inseridos numa fornalha. A temperatura de alimentação dos reagentes está em torno de 600°C e a de reação é estabelecida pelas limitações metalúrgicas dos tubos do reator (Satterfield, 1993).

O principal problema do processo de reforma a vapor do metano é a formação do coque na superfície do catalisador de níquel, que provoca a desativação. Evitar condições que conduzam à deposição de carbono é particularmente importante, já que este pode causar obstrução dos poros e desativação do sítio ativo catalisador (Borowiecki, 1999).

A formação deste carbono se dá na superfície do catalisador através da dissociação do metano sobre a superfície do metal, produzindo espécies altamente reativas, que são provavelmente carbono atômico. No entanto, parte deste não reage, convertendo-se em espécies menos reativas, por polimerização ou rearranjo atômico, espécies estas que podem ser gaseificadas, dissolverem-se nos cristais metálicos ou serem encasulados à superfície. O carbono dissolvido difunde-se através do metal, precipitando-se na interface metal-suporte, onde formará filamentos de carbono do tipo “whisker”, que deslocam os cristais metálicos da superfície do catalisador, resultando mais tarde no desprendimento da partícula metálica do catalisador (Maluf, 2001; Rostrup-Nielsen, 2000).

Existem dificuldades em eliminar a formação de carbono sobre o catalisador, sendo realizados muitos esforços para diminuí-la. Atualmente, nas indústrias, contorna-se o problema através da alimentação de excesso de vapor, que remove o carbono. No entanto, existe uma tendência a se diminuir a razão de alimentação H_2O/CH_4 para diminuir-se o consumo de vapor e, conseqüentemente o de energia. Para isso, é evidente a necessidade de desenvolvimento de catalisadores mais estáveis para o processo (Maluf, 2001).

A reforma a vapor de metano também é um passo intermediário em células à combustível (Brait et al., 1998a, b), controle de emissão de poluentes (Maillet et al., 1996) e como pré-reforma na produção de gás de síntese ($CO + H_2$) (Christensen, 1996; Rostrup-Nielsen, 2003).

2.3.Catalisadores Empregados na Reforma a Vapor do Metano

Para que um catalisador seja ativo na reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos é necessário que facilite a quebra das ligações carbono-carbono dos hidrocarbonetos, bem como promova a oxidação dos fragmentos gerados por moléculas de água. Os catalisadores ácidos são utilizados no craqueamento por promoverem a quebra das ligações entre átomos de carbono (Twigg, 1970).

O catalisador escolhido depende bastante do hidrocarboneto o qual será submetido à reação. Geralmente utiliza-se uma mistura de óxidos, onde cada um tem um papel importante no sistema (Cardoso, 1987). Catalisadores de níquel, suportado em aluminas, aluminatos e óxidos de alcalinos terrosos e

terras raras, têm-se mostrado viáveis na reforma a vapor de metano (Borowiecki et al., 1997; Demicheli et al., 1994; Zhuang et al., 1991).

Nas reações de reforma a vapor, as causas mais comuns de desativação dos catalisadores utilizados são envenenamento, formação de coque e sinterização, no caso de catalisadores metálicos (Gates, 1979). O crescimento das partículas através da sinterização influencia na resistência do catalisador à formação de coque (Sehested, 2004).

O carbono que se forma obstrui os poros e se deposita na superfície dos catalisadores, impedindo o acesso aos sítios ativos. O depósito de coque geralmente é minimizado ou evitado com o uso de excesso de vapor d'água e metais alcalinos e alcalinos terrosos no catalisador (Trimm, 1999; Demicheli et al., 1994; Duprez et al., 1989 a, b).

Estudos mostram que o crescimento das partículas também pode ser observado, durante a reação, após períodos longos. Metais nobres como platina, paládio e ródio suportados em óxidos também têm sido usados com bons resultados para a reforma a vapor e *shift* (Whittington, 1995). Em geral os catalisadores constituídos de metais de transição da família VIII-B são razoavelmente ativos para as reações de reforma a vapor, entre eles os nobres Pt, Ru, Pd, Ir, Rh, e os não nobres Cu, Co e Ni. Não se observa, na verdade, boa atividade somente para o Fe (Dias, 2000; Gèlin, 2002).

Um recurso para minimizar o problema da sinterização tem sido proposto como, por exemplo:

- Uso de catalisadores alternativos como os de metais nobres, mais resistentes ao carbono e mais ativos, todavia, muito mais caros que os catalisadores a base de níquel.
- O preparo de catalisadores de metais suportados com elevada dispersão.

Kuijpers et al. (1981) e Verhaak et al. (1993), têm reportado o uso da sílica, como catalisador na reação de reforma a vapor. Entretanto, a inclusão da sílica é geralmente evitada já que pode ser volatilizada sob as condições da reação.

A presença de aluminas na composição de catalisadores também favorece a reação de *shift*, transformando o monóxido de carbono gerado na própria reação em dióxido de carbono e hidrogênio (Spencer, 1992).

Arena et al. (1991) e Parmaliana et al. (1993) investigaram o uso da magnésia (MgO). Quando esse tipo de catalisador surgiu, apesar da atividade e estabilidade, a magnésia apresentou uma importante desvantagem: com o aumento da temperatura de calcinação, a quantidade total de níquel não foi reduzida. Isso foi atribuído à presença de magnésia livre dentro do suporte que, quando hidratado, formou uma fase sólida NiO–MgO não-reduzida.

Catalisadores de Ni são os mais utilizados para esta reação em especial Ni/Al₂O₃, de grande abundância, alta conversão na reação e baixo custo, o principal problema desse metal é a suscetibilidade a formação de carbono. Muitos estudos, entretanto, são realizados a fim de minimizar esse efeito. Dentre eles, o uso de óxido de cálcio e magnésio que são utilizados para aumentar a resistência formação de carbono (Roh, 2002; Amor, 1999).

Trimm, (1997) e Burke, (2003) reportaram a utilização do níquel suportado como catalisador para a reforma a vapor do metano, devido ao baixo custo do metal e à sua alta atividade. Contudo, as temperaturas associadas à reforma a vapor visando à produção do hidrogênio, também favorecem a formação de carbono, o qual promove a desativação do catalisador por encapsulamento ou entupimento do leito.

Outra característica importante para os catalisadores de reforma a vapor é a resistência a altas temperaturas e ao vapor d'água. Os óxidos mais triviais são os refratários, justamente devido à sua resistência a altas temperaturas.

Solh et al., (2001), observaram que para o processo de reforma a vapor o catalisador deve ser estável a alta temperatura, resistente a formação do coque, ter uma mínima interação entre o suporte e o metal e ter uma atividade apropriada às condições da reação.

Hou et al., (2003), relataram um estudo onde utilizaram o catalisador $\text{KCaNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reação de reforma a vapor, o Ca e o K promoveram a formação de uma fase $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_4$ na superfície do catalisador. Eles concluíram que para a utilização deste catalisador a temperatura de ativação deveria ser maior que 700°C , para reduzir totalmente a fase formada. Mesmo com o aumento da temperatura Horiuchi et al., (1996), relata que a atividade do catalisador na reação será comprometida pela presença destes metais alcalinos. Isto sugere que os catalisadores promovidos por metais alcalinos necessitam serem modificados, para que possam ser reduzíveis e ao mesmo tempo, ativos para a reação de reforma a vapor (Jeong, 2006).

A α -alumina formada pela decomposição da alumina hidratada, é o suporte preferido na indústria por ser mecanicamente resistente a uma temperatura de até 1200 K utilizada na reação de reforma a vapor do metano.

Segundo Trimm et al., (1999), em estudo realizado para os catalisadores de níquel/alumina, a formação de carbeto foi sugerida como sendo o intermediário essencial na rota de formação de carbono. Desta maneira, é razoável que a prevenção da formação de carbeto na superfície poderia diminuir o processo de formação de coque, desde que a dissolução e a precipitação pudessem ocorrer provavelmente apenas via formação carbeto.

Shamsi et al., (2005), estudaram o catalisador Pt/alumina e observaram que o catalisador obteve uma atividade maior do que o utilizado industrialmente e que a estrutura do catalisador não alterou nas condições da reforma a vapor do metano.

Vários autores investigaram catalisadores promovidos com diversos metais nobres (Folletto, 2006; Song, 2005; Tomishige, 2002), apesar de aumentar a eficiência do processo e melhorar a atividade catalítica na reação de reforma a vapor, torna-se uma prática relativamente cara, nem sempre viável.

Verifica-se que a atividade dos catalisadores metálicos nobres varia na ordem Ru>Pt>Pd (Qin et al., 1996).

O crescimento das partículas do metal pode ocorrer principalmente nas etapas:

- antes da redução quando o material contém somente o sal precursor adsorvido;

- durante a redução, etapa na qual o sal precursor é transformado em metal;
- após a redução com formação de agregados ou possivelmente monocamadas (Wallace, 1971).

2.4. Zeólitas

Numerosos processos industriais de refinação, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. As zeólitas são aluminossilicatos, que representam uma classe de material cristalino, microporoso, e têm sido extensivamente estudados e utilizados em processos químicos e físicos, como em separação de gases e catálise heterogênea (Pinna et al., 1997; Corma, 2005). As zeólitas são de grande interesse para indústria petroquímica, mas o que as fazem serem tão especiais se deve a uma combinação de propriedades tais como: o caráter microporoso com dimensões de poros uniformes, as propriedades de troca iônica, habilidade de desenvolver acidez interna, o que faz com que sejam materiais interessantes para reações orgânicas catalíticas e também suas altas estabilidades térmicas (Shereve & Brink, 1980). A descoberta das propriedades das zeólitas acarretou importantes conseqüências tanto para indústria como para novos conceitos de reações químicas, ou seja, através de sistemas microporosos tornou-se possível à formação de determinados produtos não só em função da velocidade de reação (limitação cinética, ou da energia de ativação), da estabilidade (menor

energia de ativação), mas também em função das dimensões da molécula envolvida no processo (difusão para o exterior dos poros) (Rabo, 1981).

As zeólitas possuem uma série de propriedades (Monteiro, 1995; Moscou, 1991, Gianneto, 1990; Corma, 2005), tais como:

- Estrutura microporosa, com dimensões uniformes de poros, e que permitem ou não o acesso de algumas moléculas ao interior dos cristais, conferindo a elas “seletividade de forma”.
- Capacidade de troca iônica, em virtude da mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação.
- Acidez interna, que faz com que atuem como catalisadores da grande maioria das reações orgânicas e possam suportar pequenas quantidades de partículas metálicas, conferindo-lhes assim o caráter de catalisadores bifuncionais.
- Estabilidade térmica.

Zeólitas são estruturas cristalinas formadas por uma combinação tridimensional de tetraedros AlO_4^- e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio que ocupam os vértices.

Quando o Si, que possui valência 4+, é substituído pelo Al que possui valência 3+, ocorre um desbalanceamento de carga, que é neutralizada por um cátion (Breck, 1964), como está indicado esquematicamente na Figura 2.

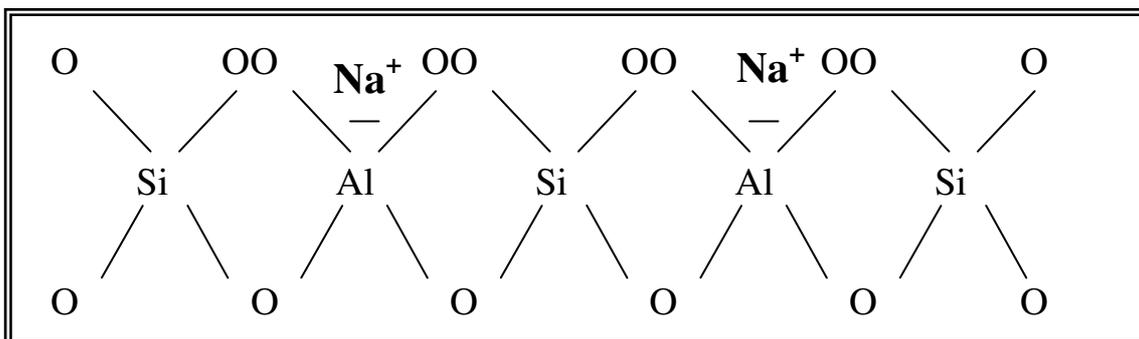


Figura 2. Esquema ilustrativo da rede de uma zeólita.

As zeólitas são obtidas por síntese hidrotérmica a partir de um gel aquoso alcalino de alumino-silicato, ocorrendo a cristalização por um processo de nucleação controlada à temperaturas entre 80°C e 300°C. No entanto, dado que as zeólitas naturais se mostravam insuficientes para satisfazer os investigadores e industriais, em 1948 começaram a surgir as primeiras zeólitas obtidas por síntese, nomeadamente a mordenita e as zeólitas A, X e Y (Figueiredo & Ribeiro, 1989).

O termo “zeólita” foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentam como propriedades particulares à troca de íons e a dessorção de água.

As zeólitas são utilizadas comumente em diferentes processos industriais (Crisafulli, 2002). Silicoaluminatos ricos em alumínio tais como as zeólitas A e X são usadas como trocadores iônicos para diminuir a dureza de águas domésticas e industriais. Esta capacidade de troca nos últimos tempos tem sido aproveitada para utilizar certas zeólitas como suporte de fertilizantes, drogas medicinais e dejetos radioativos (Giannetto, 1990). Devido as suas

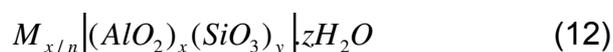
excepcionais propriedades de atividade, estabilidade e seletividade de forma, as zeólitas são muito utilizadas nos processos catalíticos da refinação de petróleo e petroquímica (Figueiredo & Ribeiro, 1989).

Segundo Giannetto (1990), levando em consideração o número de átomos de oxigênio que formam os anéis ou poros pelos quais penetram nos espaços intracristalinos, as zeólitas podem ser classificadas de acordo com a Tabela I descrita abaixo.

Tabela I. Tamanho dos poros das zeólitas

Tamanho do poro	Átomos de Oxigênio	Diâmetro do poro	Exemplos
Extra grande	18	$\theta > 9 \text{ \AA}$	MCM-9, VPI-5
Grande	12	$6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$	γ, β, Ω
Mediano	10	$5 \text{ \AA} < \theta < 6 \text{ \AA}$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeno	8	$3 \text{ \AA} < \theta < 5 \text{ \AA}$	Erionita, A

A fórmula química por cela unitária pode ser escrita (Equação 12) como:



onde M é um cátion metálico de valência n geralmente dos grupos 1A ou 2A, embora possa haver cátions metálicos, não metálicos ou orgânicos usados para balancear a carga da estrutura; z é o número de moles de água de

hidratação e a soma de x com y indica o número total de tetraedros por cela unitária. Dependendo da estrutura zeolítica, a razão y/x varia usualmente entre 1 e 5 (Breck, 1974, Guisnet & Ribeiro, 2004).

Grande parte do interesse nas zeólitas está relacionada à presença de canais espaçosos. Assim, quando uma zeólita é aquecida, a água nos canais desprende-se fácil e continuamente, a medida que a temperatura aumenta, deixando, todavia na maioria dos casos, a estrutura intacta (Dana, 1978; Corma, 2005). Este comportamento está em contraste nítido com outros compostos hidratados, nos quais as moléculas de água desempenham um papel estrutural e uma desidratação completa produz o colapso da estrutura.

Após a desidratação completa de uma zeólita, os canais podem ser preenchidos novamente com água, amônia ou enorme variedade de outras substâncias. Este processo de adsorção é seletivo e depende de sua estrutura e do tamanho das moléculas a serem adsorvidas.

O tamanho do poro, sua forte acidez, sua alta resistência térmica e hidrotérmica dão as zeólitas pentasil grandes possibilidades de aplicação na indústria petrolífera, que se estendem também às petroquímicas e química fina (Giannetto, 1990, Guisnet & Ribeiro, 2004).

2.5. Zeólita Y

A zeólita faujasita elegantemente denominada de Y apresenta uma estrutura idêntica à cela da faujasita natural. Esta constitui também outras zeólitas com tetraedros SiO_4 e AlO_4^- conectados por seus 24 átomos de oxigênio TO_4 (T=Si ou Al), que se unem de maneira a formar 8 ciclos de 6 tetraedros e 6 ciclos de 4 tetraedros formando um cubo-octaedro ainda chamada de cavidade sodalítica ou cavidade β . A estrutura da zeólita faujasita pode se descrever como sendo uma reunião de cubos octáedricos unidos a outros por prismas hexagonais (Figura 3). Esta reunião une a grande cavidade poliedrica à 26 faces chamada de supercavidade α que constitui a base da microporosidade da zeólita. Elas se interagem por intermédio da abertura de 12 átomos de oxigênio de 7,4 Å (Méier, 1992), só que permite o acesso a numerosas moléculas. A cavidade β de diâmetro interno de 7,4 Å. Ela está conectada a uma supercavidade pela abertura de 6 átomos de oxigênio de 2,7 Å de diâmetro em torno dela, pois esta é inacessível as moléculas orgânicas.

O uso de zeólita, principalmente as do tipo X e Y, na catálise, se aplicam pelas suas características de associar atividade, seletividade e estabilidade, condições principais para se ter um catalisador eficiente (Silva, 2000).

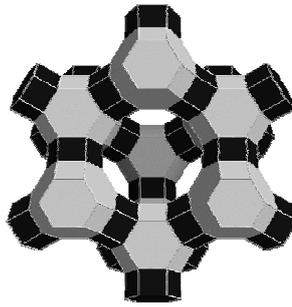
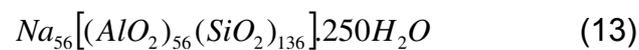


Figura 3. Estrutura da Zeólita Y. Arranjo espacial das Unidades de Octaedros Truncados.

Na Figura 3 pode-se observar que a cela unitária da zeólita faujasita tem oito cavidades β e dezesseis prismas hexagonais, formando uma estrutura cúbica com Fd3m como grupo especial.

Seus parâmetros de cela variam de 24,8 a 25,0 Å em função da estrutura do alumínio e seus cátions de compensação (Wang, 1989). A fórmula sódica da cela da zeólita é (Equação 13):



2.5.1 Estruturas Zeolíticas

Na estrutura zeolítica, cada alumínio trivalente apresenta uma carga negativa. Esta carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos,

chamados de cátions de compensação, que são livres para se mover nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução (Silva, 2000).

Os cátions de compensação de metais alcalinos e alcalinos terrosos, juntamente com as moléculas de água, encontram-se ocupando o espaço intracristalino das zeólitas, as quais possuem elevada superfície interna em relação à superfície externa.

A classificação das zeólitas é dada em grupos (7 no total), onde cada um se caracteriza por apresentar estruturas secundárias com arranjo específicos de tetraedros em $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$, formando unidades primárias conectando-se a sub-unidades de tetraedros chamadas de UCS (Unidades de Construção Secundárias), descritas a seguir:

1. Anel simples de quatro membros denominado S4R.
2. Anel simples de seis membros denominado S6R.
3. Anel duplo de quatro membros denominado D4R.
4. Anel duplo de seis membros denominado D6R.
5. Unidade Complexa 4 – 1.
6. Unidade Complexa 5 – 1.
7. Unidade Complexa 4 - 4 – 1.

Pode-se definir a estrutura primária do tetraedro como TO_4 , onde o T pode ser representado por Si ou Al. Referindo-se à unidade secundária, temos que, suas combinações podem oferecer diversas possibilidades na obtenção de estruturas zeolíticas.

2.6. Emprego de Catalisadores a Base de Zeólitas na Reforma a Vapor

Investigações têm sido realizadas no sentido de obterem-se informações sobre a dispersão dos metais na zeólita, tamanho de cristalitos, área metálica disponível ao adsorbato e outras determinações. É desejável obter-se o metal sobre o suporte na forma mais dispersa possível com cristalitos bem pequenos, pois a dispersão está diretamente relacionada com a atividade e estabilidade dos catalisadores metálicos (Britto, 1991; Shamsi, 2005; Hasegawa, 2001).

As zeólitas do tipo Y com razões Si/Al (1,5–3,0), 300–800m²/g de área superficial, são preferidas, dada suas estabilidades térmicas e alta atividade catalítica (Mc Daniel, 1976).

A característica diferencial destes materiais, em relação aos catalisadores empregados em reforma, é o seu caráter alcalino. As zeólitas básicas são capazes de catalisar estas reações através de um mecanismo monofuncional. O caráter alcalino das zeólitas está relacionado à carga negativa gerada pela coordenação tetraédrica do alumínio na estrutura. Sendo assim, o elevado teor de alumínio da zeólita Y resulta em uma grande quantidade de cargas negativas, fazendo com que ela seja mais básica quando contém um metal alcalino como cátion compensador (Klinowski, 1998).

Existem poucos estudos utilizando o níquel em zeólitas na reforma a vapor do metano. E estes estudos sugerem que uma atividade elevada pode ser alcançada utilizando os suportes zeolíticos. Além da atividade elevada os suportes zeolíticos tem um alto potencial de dispersão do metal, e uma interação baixa entre o metal e o suporte (Al Ulbaid, 1987; Portugal, 2005).

A atividade do Ni/NaY (impregnada), Ni/HY e Ni/NaY (por troca iônica) foi tema de estudo par Al-Ubaid et al., 1987. Eles observaram o comportamento da zeólita na reforma a vapor do metano e concluíram que a desativação do catalisador se deu devido a razão vapor-metano e da temperatura de reação, e que a amostra Ni/NaY (impregnada), foi a que obteve melhores resultados em termos de conversão e seletividade ao hidrogênio, apesar da desativação do catalisador com o tempo de reação, mesmo não sendo este fato relevante quando tem-se uma alta razão vapor/metano (Jarosch et al., 2002)

As zeólitas contendo platina têm se mostrado eficiente para utilização como catalisadores de reforma a vapor. Este é um aspecto particularmente importante, pois torna viável o emprego de zeólitas não ácidas, minimizando assim a formação de coque e, conseqüentemente aumentando o rendimento do processo (Arcoya et al., 2005).

Watabe et al., (1997), desenvolveram um catalisador com platina impregnada na zeólita Y. No trabalho estudado este catalisador oxidava seletivamente o CO e a partir deste fato, os autores sugeriram que a oxidação poderia ter ocorrido dentro dos microporos da zeólita.

Wang et al., (2001), relataram que as partículas de platina nos microporos da zeólita Y, que a atividade catalítica acontece nos complexos formados de Pt-CO. Os sistemas com platina desativam muito mais lentamente que os catalisadores tradicionais à base de níquel. A regeneração dos catalisadores de platina é também muito mais eficiente do que os de níquel, isso torna os catalisadores à base de metais nobres mais competitivos (Martins, 2004).

2.7. Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

2.7.1 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

Todas as técnicas de análise térmica consistem na medida das mudanças de determinadas grandezas de um sistema com a variação da temperatura. Na termogravimetria (TG), esta grandeza é a massa.

A análise termodiferencial também é uma técnica de análise térmica, sendo que consiste na medida da variação da temperatura de um sistema com aumento de temperatura. Se algum fenômeno endotérmico acontecer, a temperatura do sistema cai. E se algum fenômeno exotérmico acontecer, a temperatura aumenta.

Estas medidas são feitas considerando-se um outro sistema (cadinho vazio ou material termoestável), que não sofre nenhuma alteração com o aumento da temperatura. Desta forma obtêm-se picos que são proporcionais ao calor envolvido no fenômeno e à massa de amostra. Com medidas feitas através do ATD, fenômenos que não são acompanhados de mudança de massa também podem ser avaliados. Através das medidas de ATD, foram estudadas a decomposição dos catalisadores e as mudanças de fase.

2.7.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de Raios – X (DRX) é uma técnica que permite o estudo da estrutura de um sólido a nível atômico. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para um comprimento de onda de sinal monocromático λ , apenas para ângulos de incidência específicos.

Esta técnica, quando aplicada as zeólitas, fornece informações importantes como a identificação da estrutura e de possíveis fases contaminantes. Neste trabalho, a técnica foi utilizada para observar as fases cristalinas da zeólita utilizada, identificação de possíveis fases presentes nas amostras após o processo de impregnação com os metais, calcinação e redução (Jordão, 1999, Guisnet & Ribeiro, 2004).

2.7.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

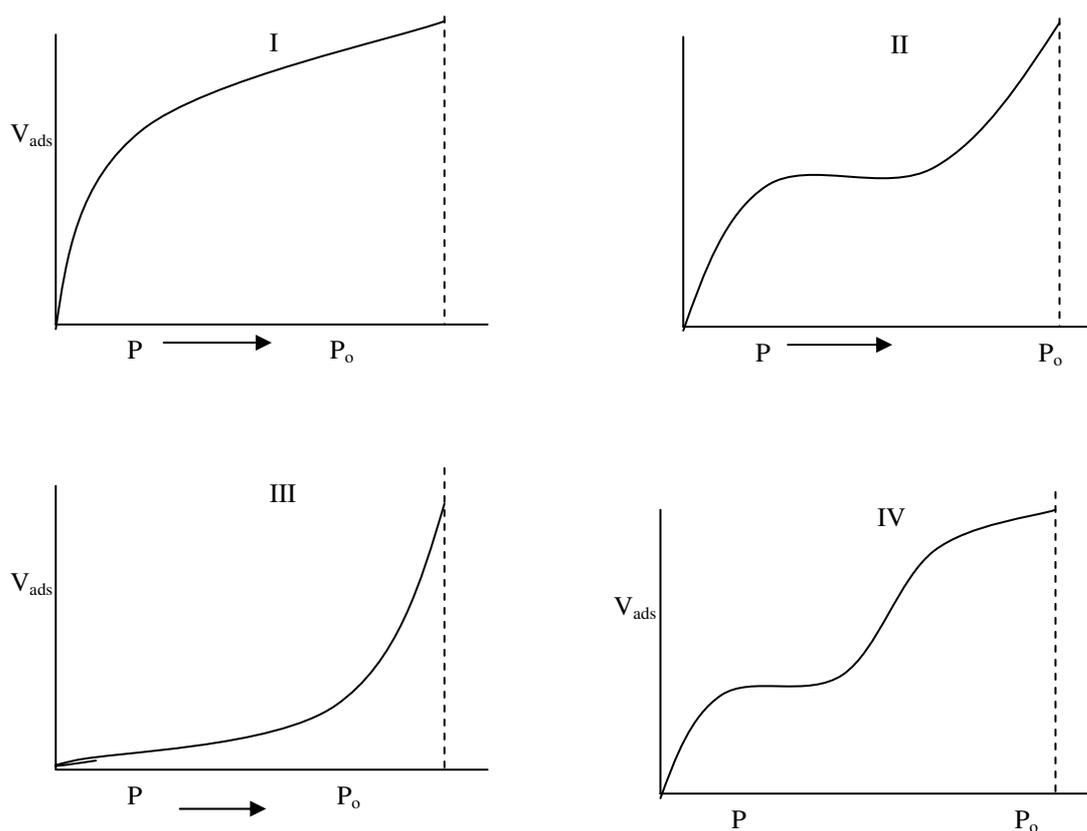
A espectroscopia de reflectância difusa é amplamente utilizada na catálise para o estudo de pós na região do UV-visível e na região do infravermelho (IV). Mostrou-se que este método pode fornecer bons resultados qualitativos e quantitativos para muitas amostras na forma de pó (Coudurier, 1994).

2.7.4. Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.)

Pelo método de B. E. T, é possível obter-se informações sobre a área superficial, volume de poros e isotermas de adsorção dos catalisadores.

2.7.4.1. Isotherma B.E.T.

Existe uma série de cinco isotermas típicas, apresentadas na Figura 4, e que representa algumas curvas encontradas na prática.



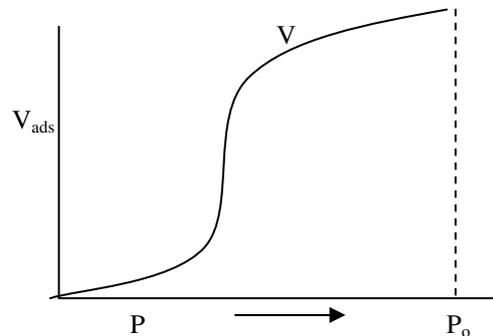


Figura 4. Os cinco tipos de isotermas de adsorção.

Não existia, até 1938, nenhuma teoria que pudesse explicar um comportamento deste tipo. Nem a própria teoria de Langmuir (a equação generalizada de Langmuir), que assumia uma adsorção em monocamada, pôde explicar as formas em S (curvas I I a V). A explicação veio com a teoria de Brunauer, Emmett e Teller que, ao lado do seu significado teórico, é de extrema importância prática, pois a equação por eles deduzida permite a medida da área da superfície e de calores de adsorção.

Ela foi, possivelmente, o maior fator de progresso no campo da catálise heterogênea, desde 1938, quando foi elaborada.

A teoria de BET, como é designada, leva realmente a uma equação com duas constantes e emprega as mesmas considerações iniciais feitas com a equação de Langmuir, mas assume, além disso, que o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas, da forma exposta a seguir.

Cada espécie adsorvida na primeira camada serve como sítio para a adsorção na segunda camada, e cada espécie na segunda camada serve como sítio de adsorção para a terceira camada, e assim por diante.

Despreza-se no tratamento as interações laterais e assume-se uma superfície homogênea. Apesar de muitas deduções elegantes da equação de BET, os conceitos emitidos por Brunauer, Emmett e Teller no trabalho fundamental são importantes e devem ser citados. Eles discutiram, por exemplo, que no equilíbrio a velocidade de condensação (adsorção) na superfície limpa é igual à velocidade de evaporação (dessorção) da primeira monocamada, de modo que duas expressões semelhantes àquelas empregadas na dedução da equação Langmuir para a velocidade de adsorção e velocidade de dessorção podem ser igualadas.

Da mesma maneira, as expressões da velocidade de condensação da primeira monocamada e velocidade de evaporação da segunda monocamada podem ser igualadas, e assim por diante (Ciola, 1981).

2.7.5. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A técnica de Redução a Temperatura Programada é utilizada para obter informações sobre a redutibilidade de espécies oxidadas.

O princípio de funcionamento, basicamente, é deixar fluir sobre a amostra uma mistura de 10% H_2/N_2 , enquanto a temperatura é uniformemente aumentada e, por meio de um detetor de condutividade térmica, acompanha o consumo de hidrogênio pela amostra.

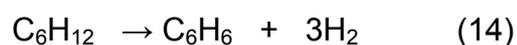
A técnica de TPR pode ser utilizada para o estudo da distribuição das espécies presentes na amostra, bem como para localização dessas espécies no caso de catalisadores metálicos suportados em zeólitas.

Tzou et al., (1988), estudaram catalisadores Pt-HNaY calcinados a 360°C e 550°C, e encontraram por RTP picos de redução a 120°C e 200°C respectivamente. Foi concluído que no primeiro caso, os íons Pt^{2+} estavam presentes na grande cavidade, onde são facilmente reduzidos. Para a amostra calcinada a temperatura mais alta, aproximadamente 70% dos íons Pt^{2+} migraram para as cavidades sodalita, onde a redução é mais difícil. Gallezot et al., (1975), mostraram que a quantidade de íons Pt^{2+} presentes na cavidade sodalita aumenta com aumento da temperatura de calcinação, e se a migração ocorre para prismas hexagonais a interação do metal com a rede zeolítica é extremamente forte, dificultando ainda mais o processo de redução.

Suzuki et al., (1989), estudaram catalisadores de Ni na zeólita Y e discutiram, com os dados de TPR obtidos, que a redutibilidade do Ni ocupando os sítios S_I (cavidade α), S_I' (cavidade β ou sodalita) e S_{II} e S_{II}' (cavidade γ ou prismas hexagonais) aumenta nesta ordem. De acordo com os autores, para o caso de suas amostras, os picos de redução do Ni nas temperaturas 600°C e 780°C corresponderiam à localização desse cátion nas cavidades β e γ , respectivamente.

2.7.6. Reação Teste de Deshidrogenação do Ciclohexano (DCH)

A reação de deshidrogenação do ciclohexano é classificada como uma reação insensível a estrutura do sítio ativo é utilizada para quantificar a capacidade desidrogenante da Pt suportada. No caso de catalisadores baseados em Pt suportado em zeólitas alcalinas, a reação de deshidrogenação do ciclohexano é uma reação bastante seletiva a benzeno (equação 14) na faixa de temperatura de 260 a 360°C.



Esta reação tem sido utilizada como medida indireta da dispersão da fase metálica (Santos, 2005).

3. PARTE EXPERIMENTAL

No presente trabalho, foram realizados experimentos que permitiram determinar com maior detalhamento a atuação dos catalisadores nas reações de reforma a vapor do metano. Os metais utilizados neste trabalho foram a platina e o níquel.

3.1. Reagentes Utilizados

Para a preparação das amostras, análises e ensaios catalíticos, os seguintes reagentes foram utilizados:

- Nitrato de Níquel Hexahidratado – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Vetec)
- Nitrato Tetraminico de Platina II - $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{NH}_3)_4$ (Alfa Aesar)
- Zeólita NaY (CBV 100 - Zeolyst)
- Ar Sintético (AGA) (20% O_2 em N_2)
- Hélio (AGA) (concentração 99,999%)
- Hidrogênio (AGA) (concentração 99,999%)
- Mistura de gases 5% H_2/N_2 (AGAR)
- Metano (AGA) (concentração 99,999%)
- Nitrogênio (AGA) (concentração 99,999%)

3.2. Preparação do Catalisador

A obtenção de catalisadores ativos, seletivos e estáveis depende da força relativa da função metálica e do grau de interação metal-suporte. Em geral, procura-se dispersar o metal o melhor possível sobre o suporte básico, sendo necessário observar as condições desse metal e do suporte. Essas condições são conseguidas por impregnação a umidade incipiente ou impregnação úmida dos precursores metálicos (Wang, 2004). Os catalisadores assim preparados têm maior atividade catalítica.

Os tratamentos térmicos visam obter melhor dispersão possível do agente ativo. A condição operatória da calcinação e redução tem uma enorme influência sobre a dispersão final do agente ativo depositado sobre o catalisador (Silva, 2000).

Os catalisadores com níquel e platina utilizados neste trabalho foram preparados a partir da zeólita NaY comercial (CBV 100), com as seguintes características: Si/Al de 2,5 e Na/Al igual a 0,98. A partir da forma NaY, foram preparados catalisadores com vários teores de níquel e platina (Ni/NaY e Pt/NaY).

3.3. Impregnação dos sais na zeólita NaY

Foi utilizado o método de impregnação úmida incipiente para efetivar a dispersão dos sais no suporte NaY (Wei & Iglesia, 2004). Este método consiste em adicionar ao suporte NaY, um volume de dissolução igual ao seu volume de retenção, contendo a quantidade desejada de sal. O volume de retenção é igual ao volume máximo de água que pode absorver um dado peso do suporte e é equivalente ao volume de poros, mais os espaços intracristalinos, mais a película do líquido superficial. Para o suporte NaY o volume de retenção, medido experimentalmente através da análise do ponto úmido, resultou em $0,98 \text{ mL.g}^{-1}$.

Inicialmente, o suporte zeolítico NaY foi colocado em uma cela de quartzo e esta introduzida em um forno. Esta etapa teve a finalidade de eliminar a água adsorvida e consistiu em aquecer o suporte da temperatura ambiente até 180°C com rampa de aquecimento de 10°C/ min . O suporte foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. A impregnação foi realizada a temperatura ambiente, com uma solução do sal com concentração adequada para obter porcentagens em peso de 0,5%; 1,0%; 1,5% e 2,0%. Após a impregnação, a amostra úmida foi mantida em repouso por 24 h e, em seguida, seca a uma rampa de aquecimento de 2°C/ min até 180°C permanecendo durante 1 hora (Mazzieri, 2003; Solh, 2001; Romero, 2005). Um Esquema do processo de impregnação úmida incipiente está representado na Figura 5.

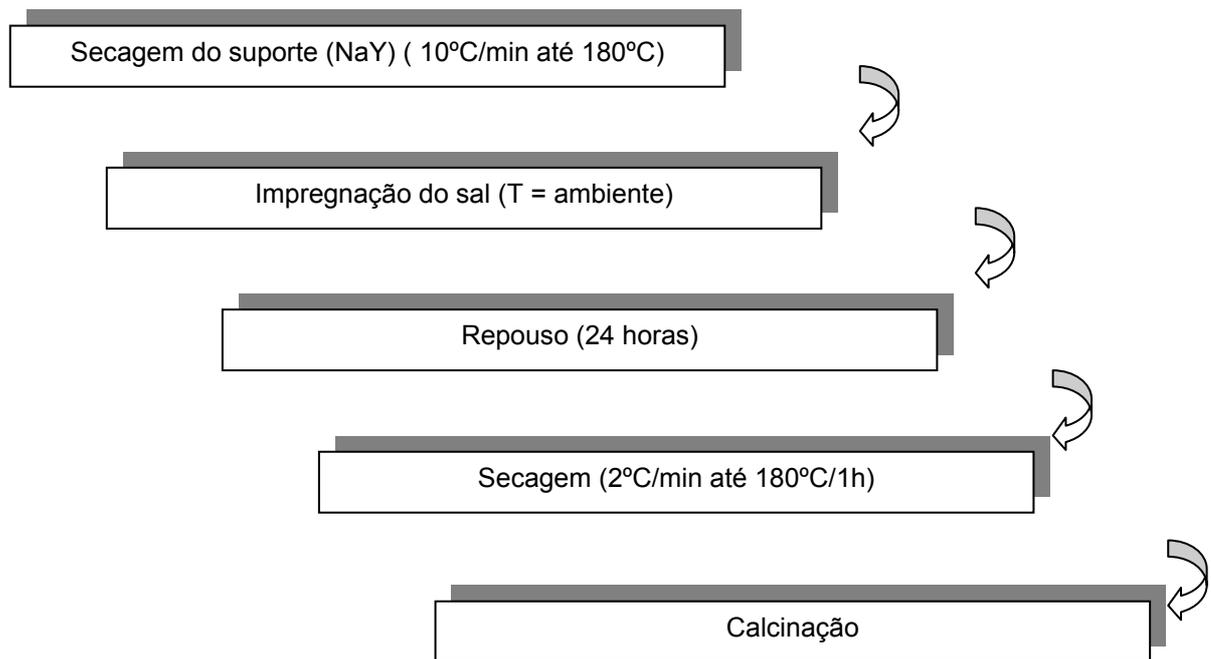


Figura 5. Esquema do processo de Impregnação.

3.4. Processo de Calcinação

A calcinação do suporte seco impregnado com os precursores metálicos tem como objetivo romper os íons precursores e fixar os óxidos metálicos correspondente. O processo acontece sob baixa taxa de aquecimento, e alto fluxo de oxigênio para se evitar a auto-redução dos íons do metal (Gallezot, 1979), e assim evitar a subsequente migração do metal para as cavidades sodalita ou prismas hexagonais (Coughlan, 1992), (pela formação de complexos instáveis de grande mobilidade) ou a formação de grandes partículas metálicas (Reagan et al., 1989; Exner et al., 1988).

Como os catalisadores utilizados neste trabalho possuem os dois tipos de metais (níquel e platina), foi determinada a temperatura de 550°C, e utilizada uma baixa velocidade de aquecimento e alto fluxo de ar sintético para minimizar os efeitos da auto-redução (Souza, 2005).

O processo de calcinação foi dividido em duas etapas conforme apresenta a Figura 6.

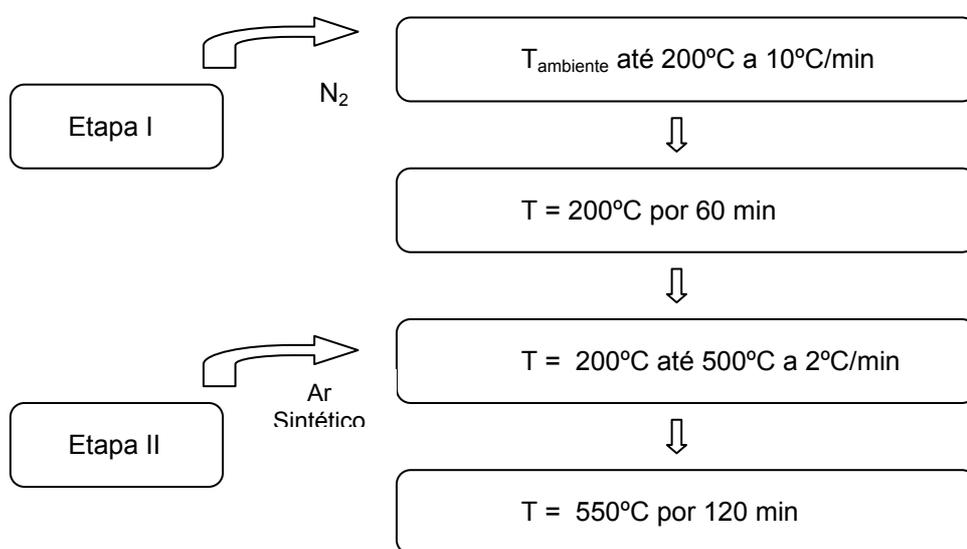


Figura 6. Esquema do processo de calcinação das amostras.

A massa de 2g (amostra), foi colocada em um reator de quartzo este colocado em uma mufla. A temperatura da mufla foi controlada por um termopar tipo Chromel-Alumel acoplado a um controlador de temperatura.

A Etapa I consistiu em aquecer a amostra sob fluxo de nitrogênio pelo período de 60 minutos. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado para ar sintético na temperatura de 200°C (Etapa II), e a amostra foi aquecida lentamente até 550°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

3.5. Métodos de Ensaio de Caracterização

Os catalisadores preparados foram caracterizados físico-quimicamente de acordo com a necessidade de obtenção de informações úteis na elucidação de suas atividades catalíticas e estabilidade nas condições de trabalho.

3.5.1 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

Para o ensaio de análise térmica diferencial e termogravimétrica foi utilizado um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo software TA-60 WS Collection Monitor e para o ensaio de análise termodiferencial foi utilizado um Differential Thermal Analyzer DTA-50 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo software Collection Monitor.

3.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

Os valores de cristalinidade foram calculados dividindo a soma das intensidades dos picos da amostra (I_a) pela soma das intensidades dos picos do padrão (I_p - neste caso NaY), como mostra a equação 15.

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{I_a}{I_p} \quad (15)$$

Para determinar o tamanho médio das partículas (d) utilizou-se o pico referente ao plano (111) da estrutura cúbica de face centrada (fcc) da Pt em $2\theta = 27,83^\circ$ e do Ni em $2\theta = 37,99$, em seguida empregou-se a equação de Scherrer (16):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (16)$$

Onde, d é o diâmetro médio das partículas; k : constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, assumida como sendo esférica (0,9); λ : comprimento de onda da radiação do Cu (1,5406 Å) e β : a largura à meia altura do pico (rad) (Guisnet & Ribeiro, 2004).

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ e 30 mA e filtro de níquel.

3.5.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

Espectros no infravermelho (IV) dos catalisadores zeolíticos foram registrados em um espectrofotômetro modelo Spectrum One da marca Perkin Elmer entre 400 e 4000 cm^{-1} , em modo de transmissão usando pastilhas de KBr.

3.5.4. Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.)

Pelo método de B. E. T, é possível obter-se informações sobre a área superficial, volume de poros e isotermas de adsorção dos catalisadores.

3.5.4.1. Isoterma B.E.T.

As isotermas de adsorção e dessorção das amostras foram obtidas em um equipamento ASAP 2020, acondicionando o catalisador em uma cela de quartzo. Antes das medidas, a amostra foi submetida a um tratamento, que consistiu no aquecimento a 120 °C, em estufa, por 3 h, seguido de evacuação até 10 µmHg, por 30 min e aquecimento a 10°C.min⁻¹ até 200 °C, por 60 min. Em seguida, iniciou-se a análise, que consistiu na evacuação, até não haver considerável liberação de compostos voláteis, medida do volume morto usando hélio 99,999% e coleta dos pontos com nitrogênio 99,999%.

3.5.5. Redução a Temperatura Programada (TPR)

A unidade de Redução a Temperatura Programada no Laboratório de Catálise da UFCG foi montado pela da *ALSAN COMERCIO E SERVIÇO LTDA*. É composta por um sistema de alimentação de gás, forno cilíndrico acoplado a um programador/controlador de temperatura, termopar, válvulas de pressão e de ajuste fino, detector de condutividade térmica e registrador (TCD).

As amostras contendo 100 mg previamente calcinadas foram colocadas em um microreator de quartzo (tipo U) e foram inicialmente ativadas a 200 °C por 1 hora em fluxo de He com a finalidade de remover a umidade da amostra. Após ser resfriada a temperatura ambiente, 30 mL/min de uma mistura de 5% H₂/N₂ foi passada sobre a amostra aquecida até 800 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.5.6. Reação teste de desidrogenação do ciclohexano

A reação de desidrogenação do ciclohexano foi realizada em um reator de quartzo, de leito fixo, com 0,160 g de amostra, a 300°C, sob pressão atmosférica e relação molar H₂/CH = 14,4 e WHSV = 12,5 h⁻¹.

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa utilizando um cromatografo Shimadzu GC-8A com detector FID acoplado a saída do reator. A separação dos produtos foi feita por meio de uma coluna capilar de cobre de 100 m de comprimento. Previamente a cada ensaio, o catalisador foi reduzido “in situ”, sob fluxo de hidrogênio, a 450°C durante 1 h.

A reação de desidrogenação do ciclohexano foi conduzida utilizando catalisadores de Pt/NaY com diferentes teores de Pt. Como esta reação é insensível a estrutura do sítio ativo, a conversão total será proporcional ao número de átomos metálicos expostos e pode fornecer uma medida indireta da dispersão metálica. Assim, será obtida uma relação entre os valores da taxa para a reação de desidrogenação do ciclohexano para estes catalisadores e seus respectivos valores de dispersão. Os experimentos foram realizados no

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petróquímica (INCAPE), Santa Fé – Argentina.

3.5.7. Determinação do Teor de Carbono (% C)

O princípio desta análise baseia-se na combustão do coque depositado na amostra e na dosagem do CO₂ formado, admitindo que todo carbono presente tenha sido convertido a esta forma.

O teor de carbono (%) dos catalisadores foi medido após a reação, em um equipamento LECO, modelo CS-200, usando um cadinho de cerâmica contendo 0,002 g de amostra, 1,25 g de tungstênio (Lecocel) e 1,25 g de um composto acelerador de combustão.

3.6. Teste Catalítico para Avaliação dos Catalisadores

3.6.1 Redução das amostras

Antes dos ensaios de atividade catalítica, os catalisadores foram reduzidos em fluxo de 40 mL/min de H₂/N₂ da temperatura ambiente até 600°C. A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min durante 2 horas. Em seguida, os catalisadores foram submetidos em fluxo de N₂ e ativados nas condições de reação.

3.6.2 Equipamento e Análise dos Efluentes

Testes preliminares foram efetuados para escolha de parâmetros da reação, que são: massa do catalisador, temperatura de reação, fluxo de reagentes e razão molar vapor d'água/ carbono.

Elevadas razões molares vapor d'água/carbono tem sido utilizadas com sucesso no controle do coqueamento (Duprez et al., 1989a,b, Rostrup-Nielsen 2002), as moléculas de água também competem pelos sítios ativos, o que implica na diminuição da atividade (Rocha, 1999, Rostrup-Nielsen 2000).

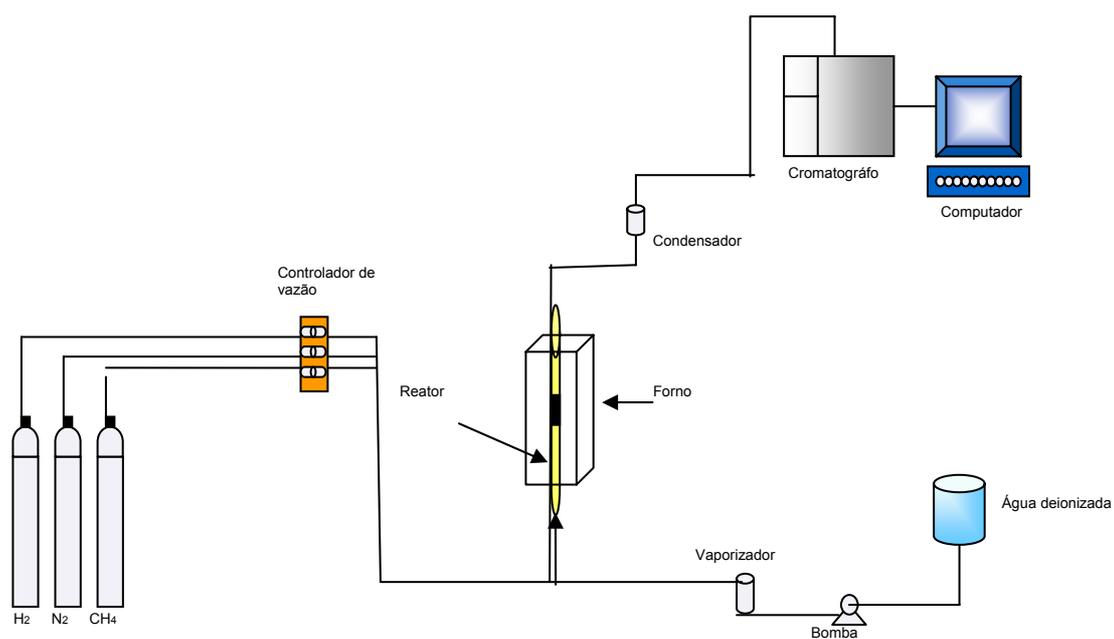


Figura 7. Esquema do teste catalítico usado para avaliar os catalisadores na reação de reforma a vapor do metano.

A quantidade de catalisador utilizada no reator de quartzo, foi de 160 mg de catalisador, na temperatura de 600°C usando uma razão molar vapor d'água/ carbono igual a 4, controlada pela temperatura do saturador da água e pela vazão da bomba (Figura 7) .

3.6.3 Condições Operacionais

- Temperatura de reação = 600°C
- Pressão de operação = 1 atm
- Massa do catalisador = 0,16 g
- Vazão de alimentação de reagente = CH₄ = 6 mL/min e N₂ = 54 mL/min
- Vazão do gás de arraste no reator (N₂) = 54 mL/min
- Tempo de corrida = 6 horas

Cromatógrafo

Temperatura da coluna cromatográfica = 80°C

Temperatura do saturador = 80°C

Temperatura do detector (TCD) = 300°C

Temperatura do detector (FID) = 250°C

Vazão do gás (Ar) = 350 mL/min

Vazão do gás (H₂) = 20 mL/min

A conversão foi descrita da seguinte forma:

$$X = \frac{CH_4^i - CH_4^f}{CH_4^i} \quad (17)$$

Sendo: CH_4^i = moles de CH_4 inicial que por balanço de carbono pode ser descrito como a soma da quantidade em moles de CO , CO_2 , e CH_4 que saem do reator. CH_4^f = moles de CH_4 que saem do reator.

O rendimento de H_2 , CO e CO_2 foi determinado através da seguinte relação:

$$R = \frac{\text{mol do produto}}{\text{mol de CH}_4} \quad (18)$$

Onde R é o rendimento do produto de interesse (H_2 , CO e CO_2) e o mol de CH_4 se refere ao metano alimentado ao sistema.

Na Figura 8, está apresentado o fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento desta tese.

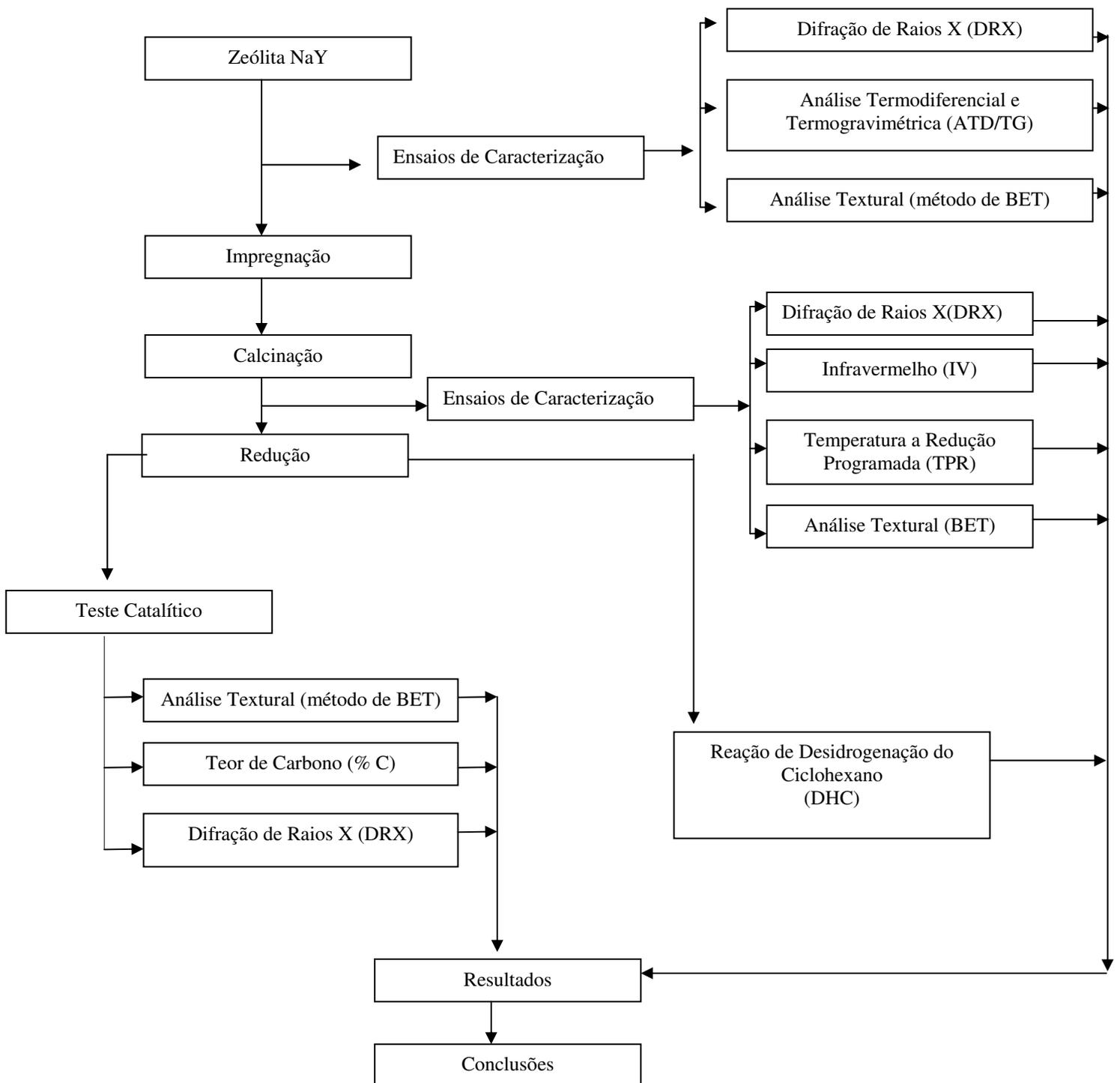


Figura 8. Fluxograma geral das etapas realizadas para o desenvolvimento de tese.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das caracterizações dos catalisadores estudados encontram-se nos itens abaixo.

4.1. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica

A Figura 9 apresenta a curva termodiferencial do catalisador zeolítico NaY comercial.

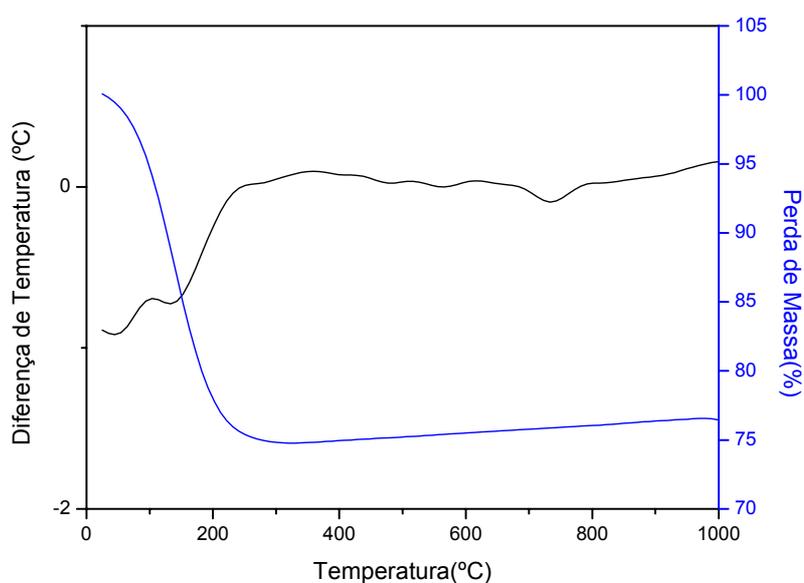


Figura 9. Curvas de DTA/ TG da zeólita NaY comercial.

A desidratação é um fenômeno endotérmico e na curva de DTA realizada, aparece como picos negativos. Na Figura 9, observa-se um pico endotérmico na faixa de 45 a 150°C devido à água fisissorvida na amostra. Através desta técnica pôde-se confirmar a estabilidade térmica da amostra.

A curva termogravimétrica mostra uma inflexão, até aproximadamente 210°C, com uma perda de massa de 23,5%, correspondente à perda de água livre e coordenada. A perda de massa total apresentada pelo catalisador NaY comercial foi de 23,5%.

4.2. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 10 mostra os resultados das análises de DRX, na varredura de 2θ de 0 a 40°, dos catalisadores obtidos e da zeólita comercial.

A amostra comercial usada como referência, apresentou picos em $2\theta = 6,38; 10,23; 12,15; 18,88; 20,66; 27,40, 34,61$ e $38,69^\circ$. Comparando os difratogramas dos catalisadores obtidos com aquele do material de referência (NaY) nota-se que a incorporação do níquel não alterou o padrão de difração.

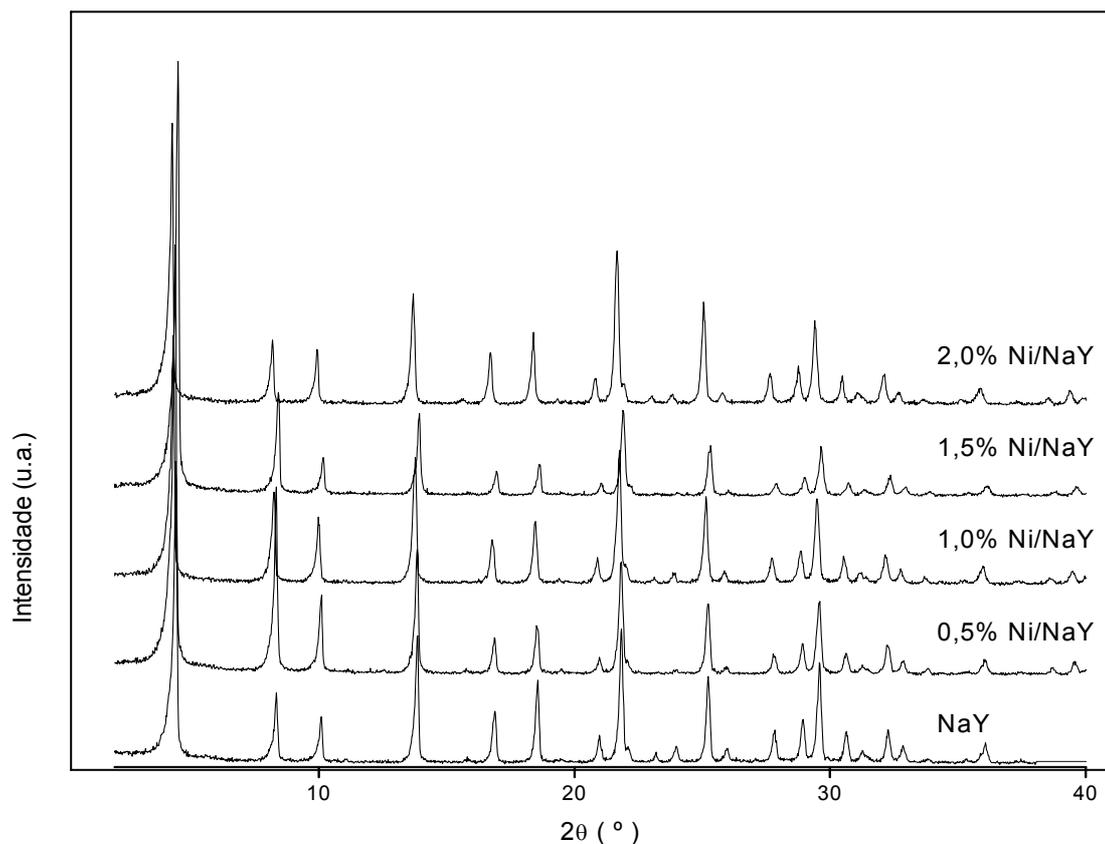


Figura 10. Difratoformas de raios X das amostras contendo níquel (0,5% Ni/NaY, 1,0% Ni/NaY, 1,5% Ni/NaY e 2,0% Ni/NaY) após a calcinação.

A Figura 11 mostra os difratogramas de raios X das amostras contendo platina. Observa-se que todos os catalisadores, após a impregnação e calcinação, apresentam o padrão de estrutura cristalina da zeólita NaY.

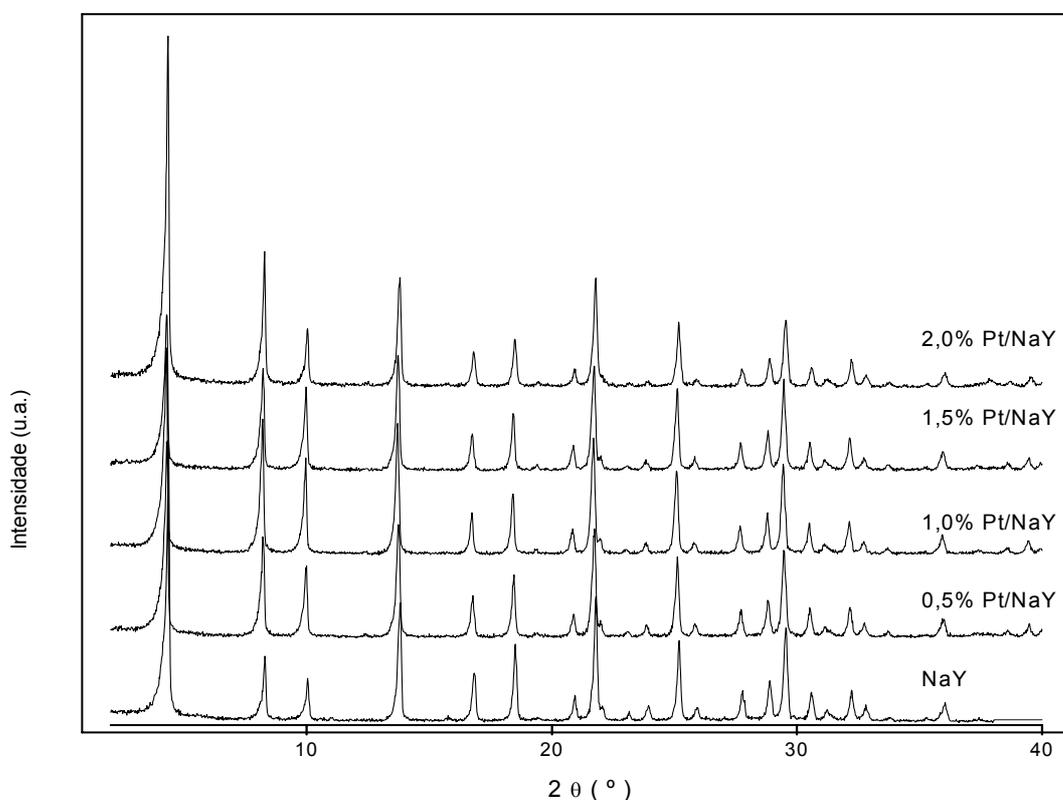


Figura 11. Difratogramas de raios X das amostras contendo platina (0,5% Pt/NaY, 1,0% Pt/NaY, 1,5% Pt/NaY e 2,0%Pt/NaY) após a calcinação.

Ao comparar os difratogramas das amostras contendo de níquel e platina com o difratograma da zeólita NaY comercial, concluiu-se que a estrutura da zeólita NaY é mantida, após a introdução dos íons da solução precursora (Ni^{2+}) e (Pt^{2+}) na rede cristalina da zeólita.

A partir dos difratogramas da amostra padrão NaY e das amostras obtidas, os dados de cristalinidade foram calculados de acordo com a Equação (15) e estão indicados na Tabela II.

Tabela II. Percentuais de cristalinidade das zeólitas antes e após impregnação.

Amostra	Cristalinidade (%) *	Amostra	Cristalinidade (%) *
NaY	100	-	-
0,5% Ni/NaY	84	0,5% Pt/NaY	106
1,0% Ni/NaY	85	1,0% Pt/NaY	111
1,5% Ni/NaY	89	1,5% Pt/NaY	99
2,0% Ni/NaY	102	2,0% Pt/NaY	94

* Calculado por difração de raios X.

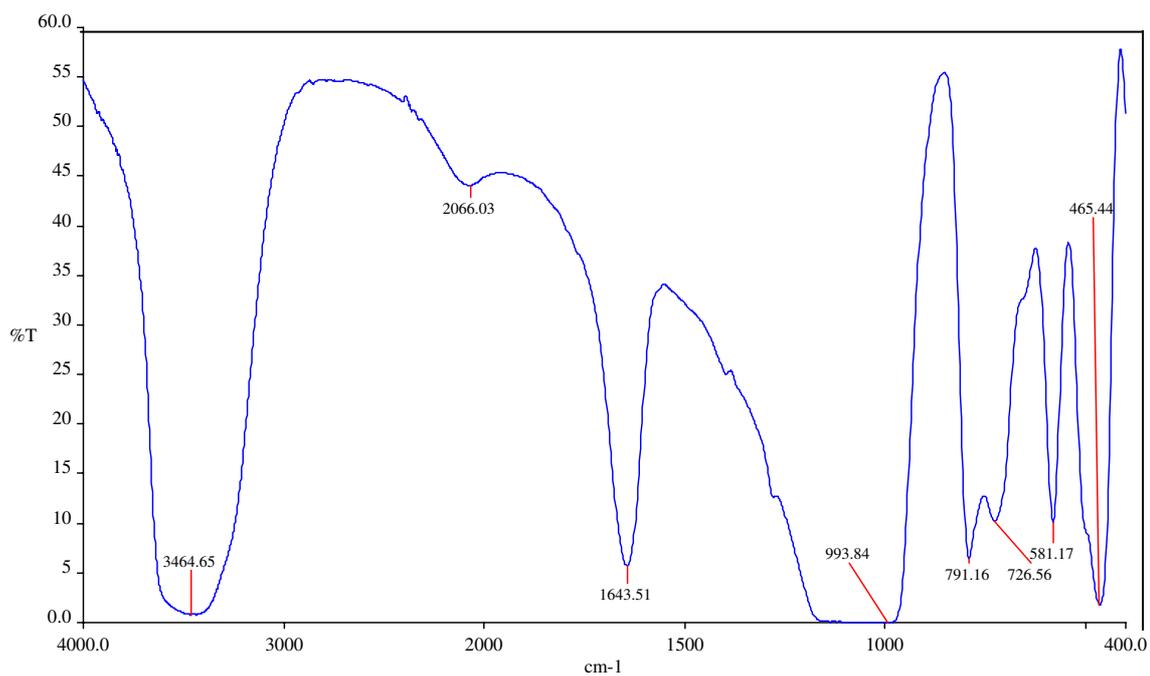
Os difratogramas coincidem basicamente com o da zeólita comercial, indicando que o grau de cristalinidade do material não se modifica de forma apreciável (Grau, 1999). Algumas amostras apresentaram-se ligeiramente mais cristalinas que a sódica, com cristalinidade acima de 100%. Segundo Giannetto, o processo de desaluminização que ocorre durante a calcinação da zeólita pode acarretar um aumento da cristalinidade devido à maior regularidade das distâncias T – O (T= Al ou Si), levando a picos de raios X mais estreitos e melhor definidos (Richardson, 2004). Outro motivo para o aumento da cristalinidade pode ser devido ao aumento do tamanho de cristalitos durante o tratamento hidrotérmico utilizado para o processo de calcinação (Silva, 1993).

4.3. Espectroscopia na região do infravermelho das Bandas da Estrutura (IV)

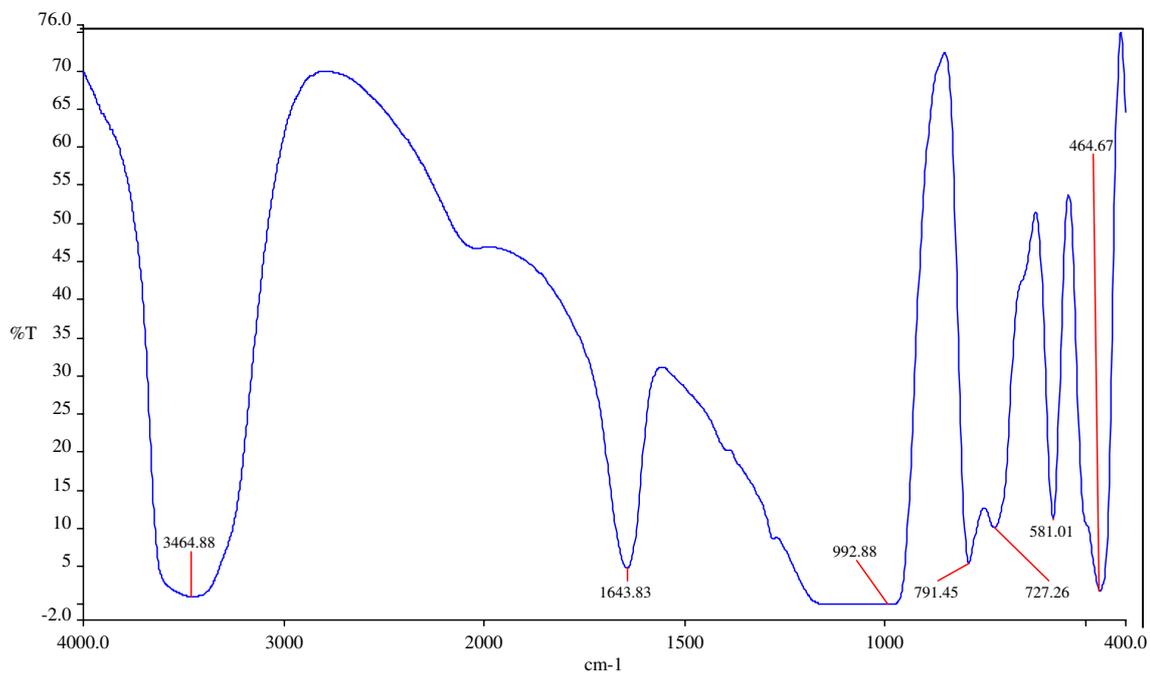
A espectroscopia na região do infravermelho teve por objetivo identificar mudanças estruturais e, determinar a cristalinidade e razão Si/Al estrutural das zeólitas antes e após impregnação (Figura 12 e 13). As vibrações da rede zeolítica observadas entre 300 e 1300 cm^{-1} podem ser classificadas como: a) insensíveis à estrutura da zeólita (vibrações internas dos tetraedros TO_4) e b) sensíveis à topologia da rede, correspondentes a vibrações da união externa entre os tetraedros. A posição da banda depende da composição da rede. A diminuição do conteúdo de alumínio produz modificações na intensidade das bandas e no número de onda.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela III. Nos catalisadores Ni/NaY e Pt/NaY, verificou-se que a razão Si/Al estrutural foi superior, provavelmente devido a um efeito do íon metálico, que desloca o estiramento simétrico das vibrações externas (μ^2) e faz com que o número de átomos de alumínio estruturais calculados a partir desse número de onda seja menor e, conseqüentemente, a razão Si/Al seja maior. No entanto, esse efeito causa mudanças estruturais na zeólita.

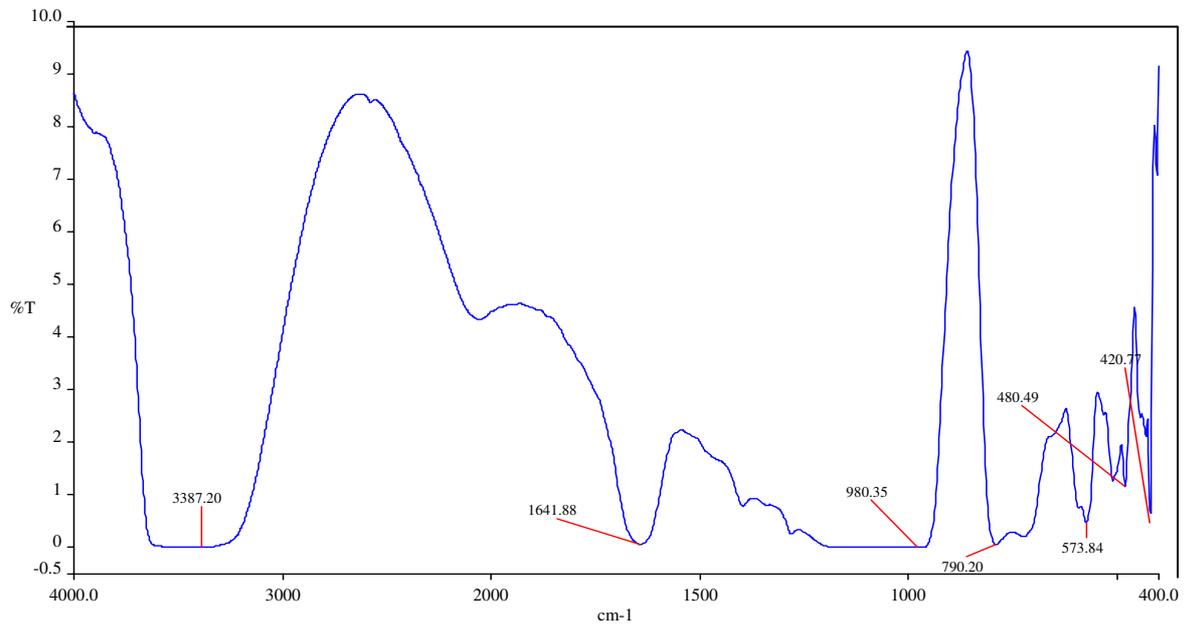
Na Figura 12 estão representados os espectros das amostras de zeólitas NaY calcinadas contendo a) 0,5% Ni/NaY, b) 1,0% Ni/NaY, c) 1,5% Ni/NaY e d) 2,0% Ni/NaY.



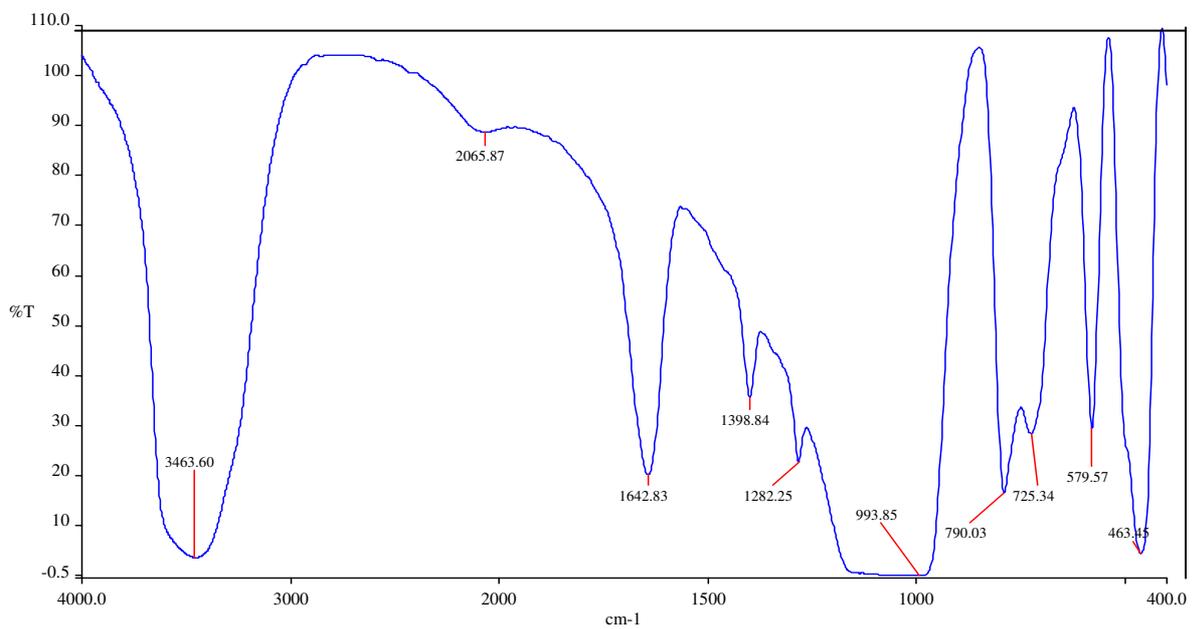
(a)



(b)



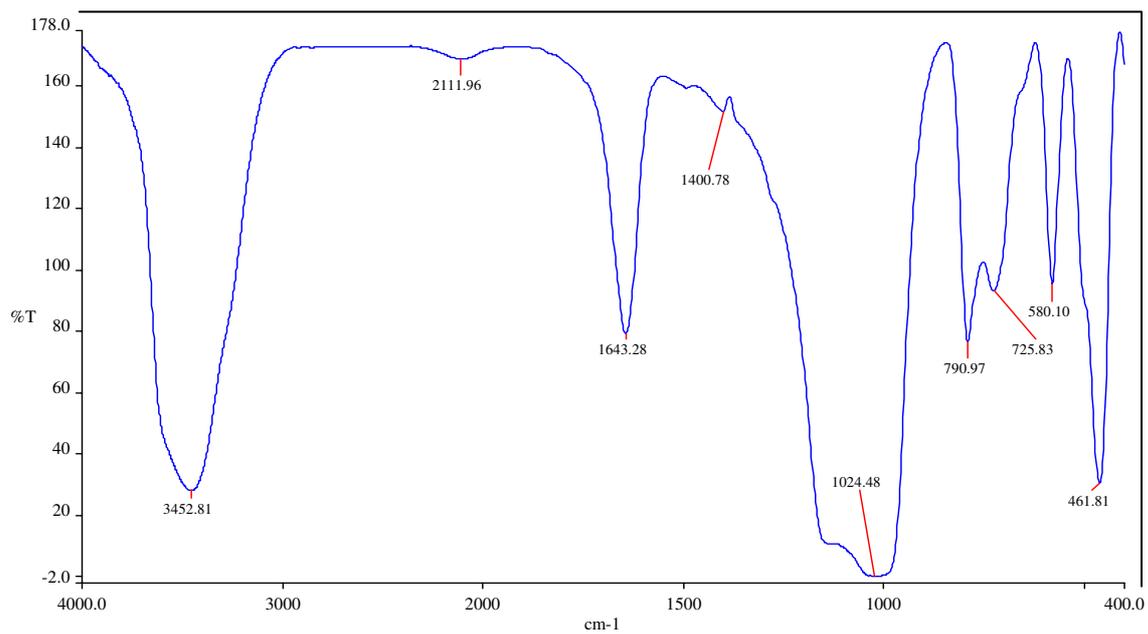
(c)



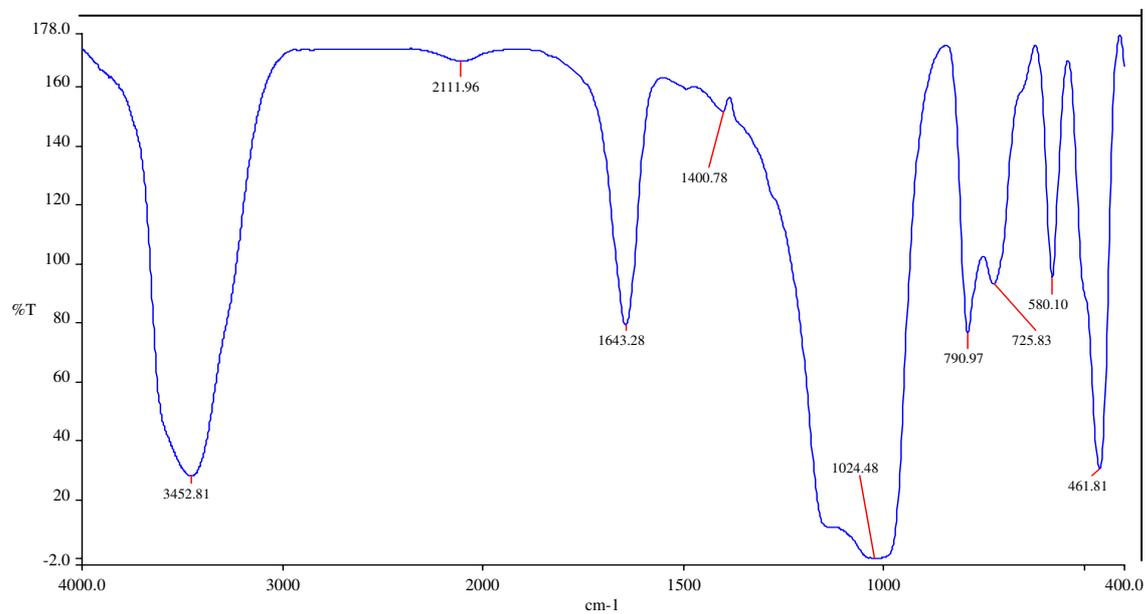
(d)

Figura 12. Espectros no infravermelho das zeólitas impregnadas com níquel

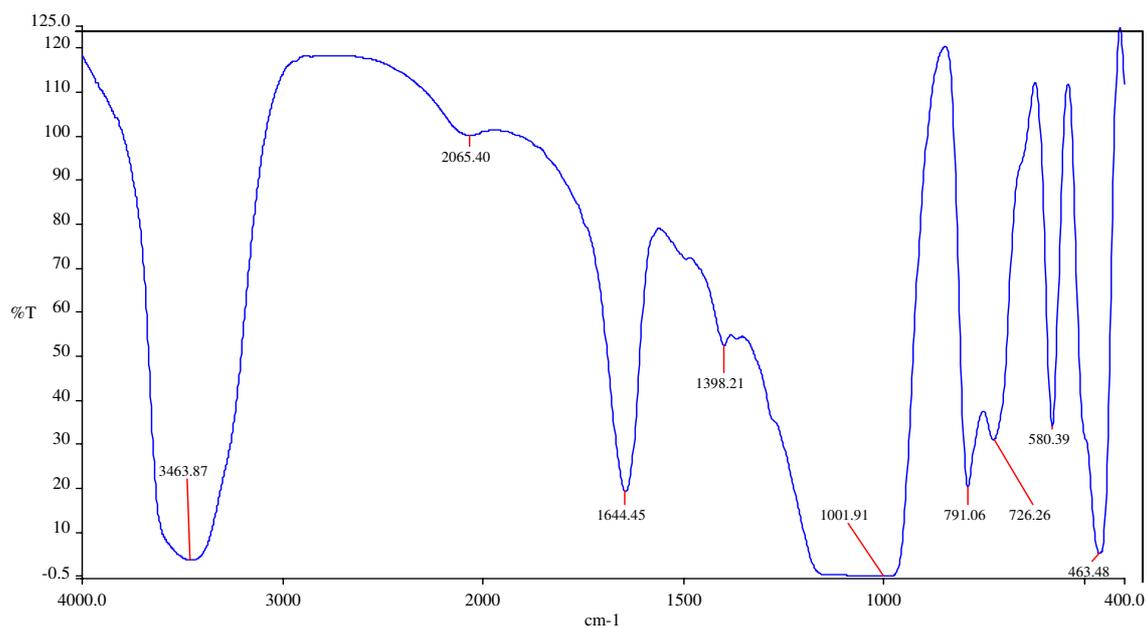
a)0,5% Ni/NaY, b) 1,0% Ni/NaY, c)1,5% Ni/NaY e d)2,0% Ni/NaY.



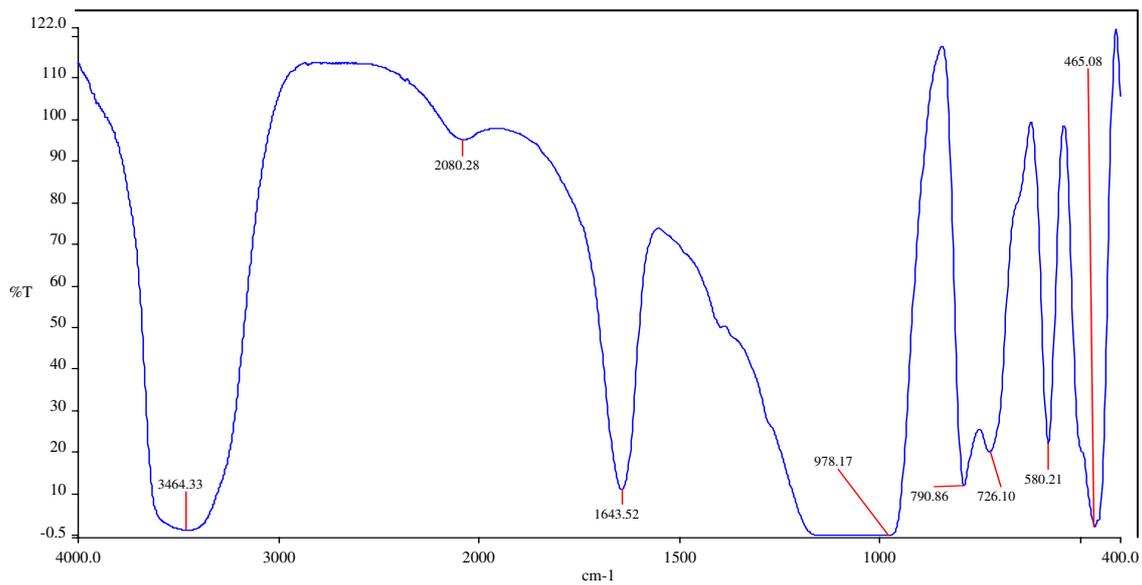
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 13. Espectros no infravermelho das zeólitas impregnadas com platina
a) 0,5% Pt/NaY, b) 1,0% Pt/NaY, c) 1,5% Pt/NaY e d) 2,0% Pt/NaY.

Quanto à cristalinidade (Tabela III), observou-se que as zeólitas modificadas apresentaram valores mais elevados, quando comparados com os valores calculados através da análise de difração de raios X. Esse aumento pode ser atribuído à alta temperatura utilizada no processo de calcinação (550°C) (Miotto, 2002).

Tabela III. Resultados obtidos com espectroscopia na região do infravermelho.

Amostra	Razão Si/Al estrutural	Cristalinidade (%)
0,5% Ni/NaY	2,98	90
1,0% Ni/NaY	2,92	75
1,5% Ni/NaY	2,95	95
2,0% Ni/NaY	2,90	108
0,5% Pt/NaY	2,95	101
1,0% Pt/NaY	2,98	113
1,5% Pt/NaY	2,99	101
2,0% Pt/NaY	2,90	98

Os espectros de infravermelho revelaram que as razões entre as intensidades das bandas denominadas “insensíveis” (Figuras 12 e 13, atribuições na Tabela IV) não diferem daquelas encontradas no espectro da zeólita comercial NaY, em concordância com os resultados de difração de raios X, ou seja, a não alteração da estrutura inicial. No caso das bandas denominadas “sensíveis” (Figuras 12 e 13, atribuições na Tabela IV),

associadas às vibrações sensíveis às modificações estruturais, as razões entre as intensidades das zeólitas impregnadas não mostraram mudanças significativas (< 5%) em relação às mesmas razões calculadas para a zeólita comercial, indicando que a introdução dos metais não alterou a estrutura da zeólita (Pires, 1998).

Tabela IV. Atribuições das bandas espectrais na região do infravermelho para zeólita Y (Flanigen, 1971;).

Atribuição	Número de onda/ cm^{-1}
Tetraedro interno (vibrações insensíveis)	
	950-1250
Estiramento assimétrico	650-720
Estiramento simétrico	420-500
Deformação angular	
Tetraedro externo (vibrações sensíveis)	
	1050-1150
Estiramento assimétrico	750-820
Estiramento assimétrico	500-650
Deformação do anel	

Embora cada estrutura zeolítica apresente um espectro típico, encontram-se características espectrais comuns entre zeólitas e silicatos, contendo o mesmo tipo de sub-unidades estruturais tais como anéis duplos, grupamentos poliédricos de tetraedros e cavidades e aberturas de poro (Giannetto, 1990, Nagy, 1998).

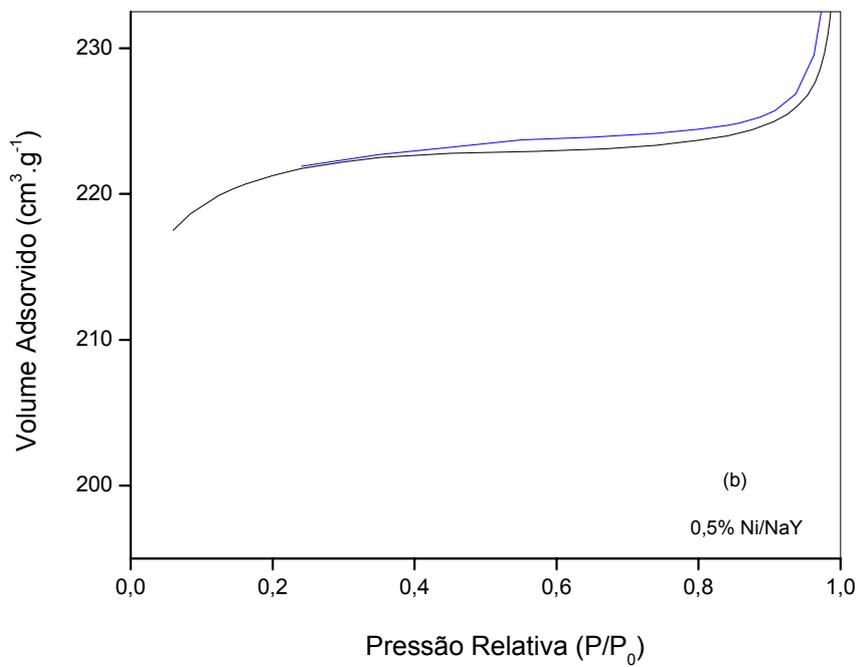
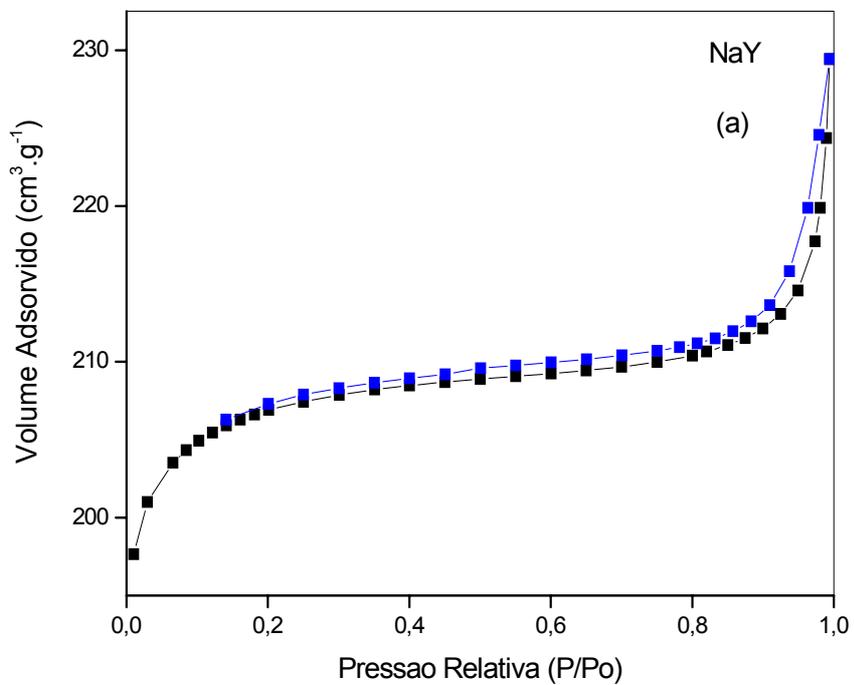
As bandas do primeiro grupo têm posições que são muito dependentes da composição da zeólita (teor de alumínio na FAU, por exemplo). As absorções do segundo grupo são sensíveis às modificações na rede e, em alguns casos, fornece informação acerca da estrutura. O tetraedro TO_4 liga-se de diversas maneiras, formando SBU's ("Secondary build unit" – unidade secundária de construção), que vibram de maneiras distintas, específicas de cada sub-unidade. Estas bandas tornaram-se referência para a comprovação da formação de estruturas constituídas por estas SBU's.

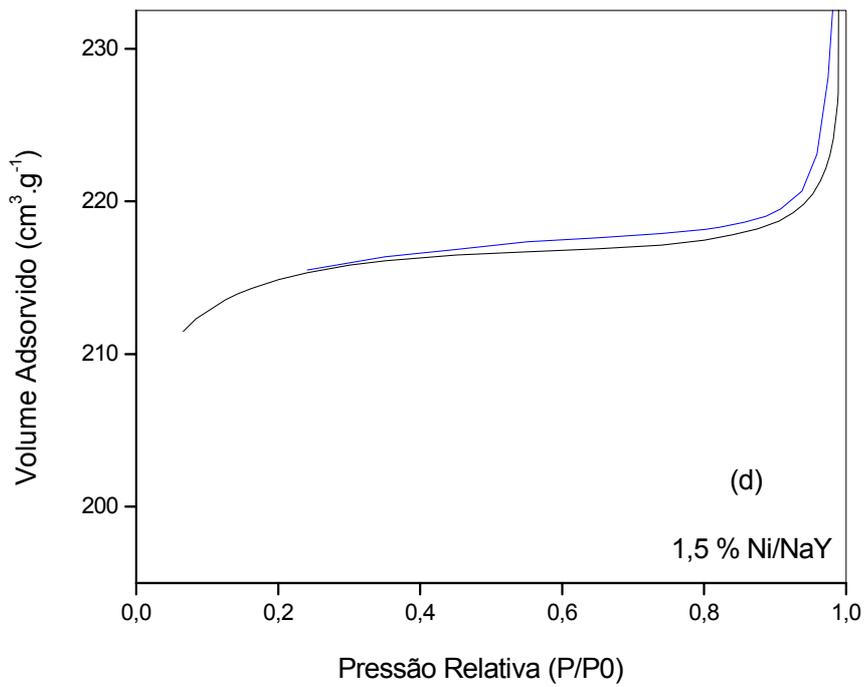
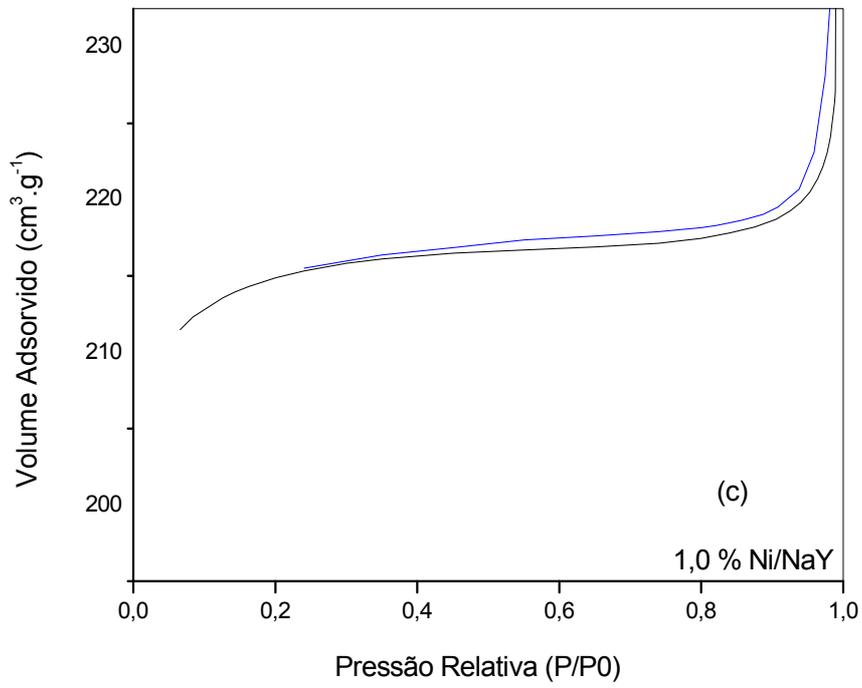
Pode-se citar a banda em 570 cm^{-1} , característica de anéis D6R na estrutura da zeólita Y, em 550 cm^{-1} dos anéis de 5 membros (MFI), em 550 e 580 cm^{-1} dos anéis de 5 membros + 1TO_4 (MOR) e em 612 cm^{-1} da zeólita L (Giannetto, 1990, Nagy, 1998). Para a zeólita HFAU, as bandas entre 3630 - 3660 cm^{-1} e 3540 - 3560 cm^{-1} correspondem respectivamente aos grupos OH das supercavidades e dos prismas hexagonais, dependendo da posição exata da banda da composição da zeólita (Guisnet & Figueiredo, 2004).

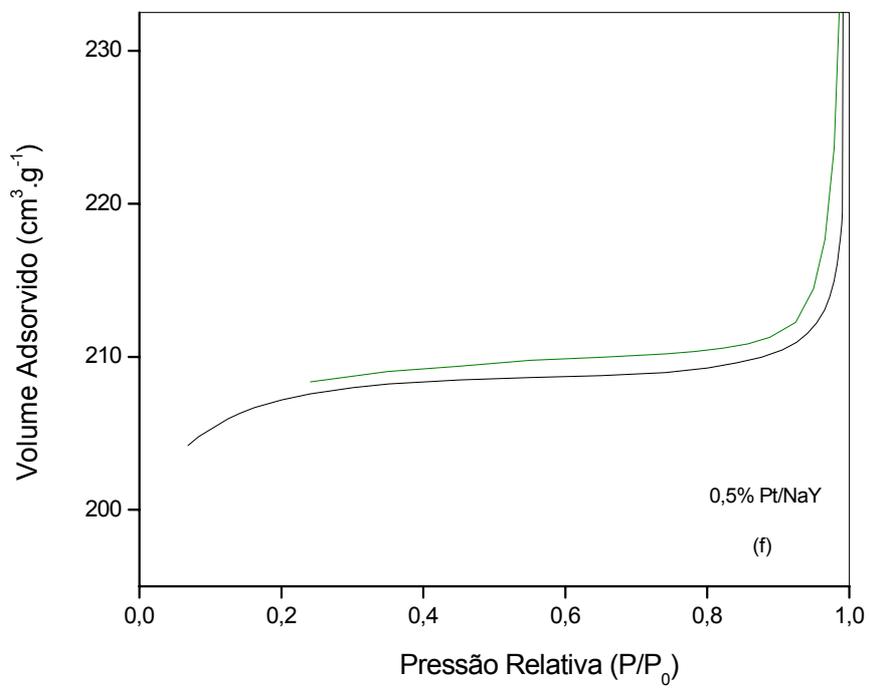
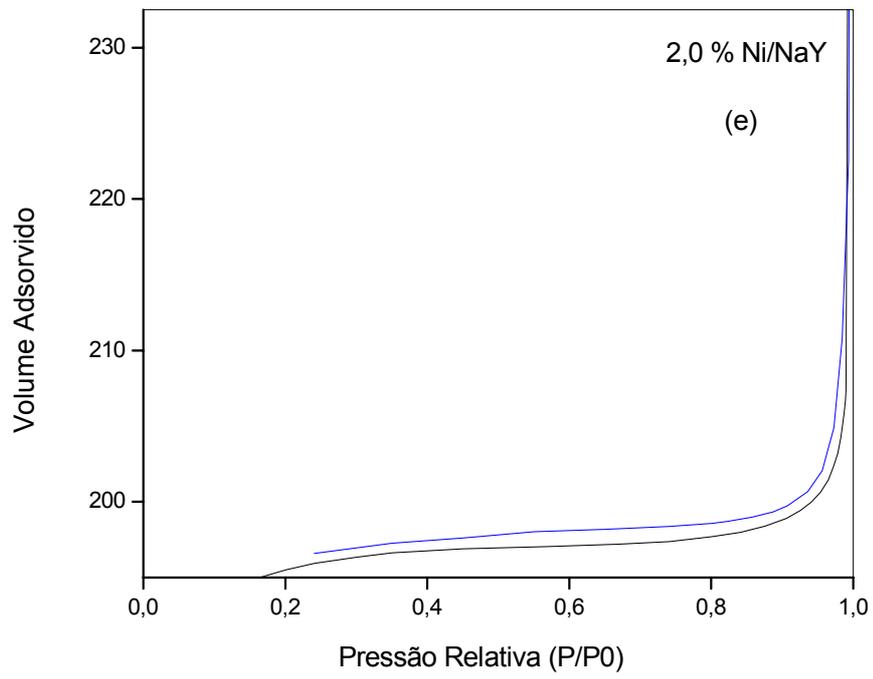
4.4. Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.)

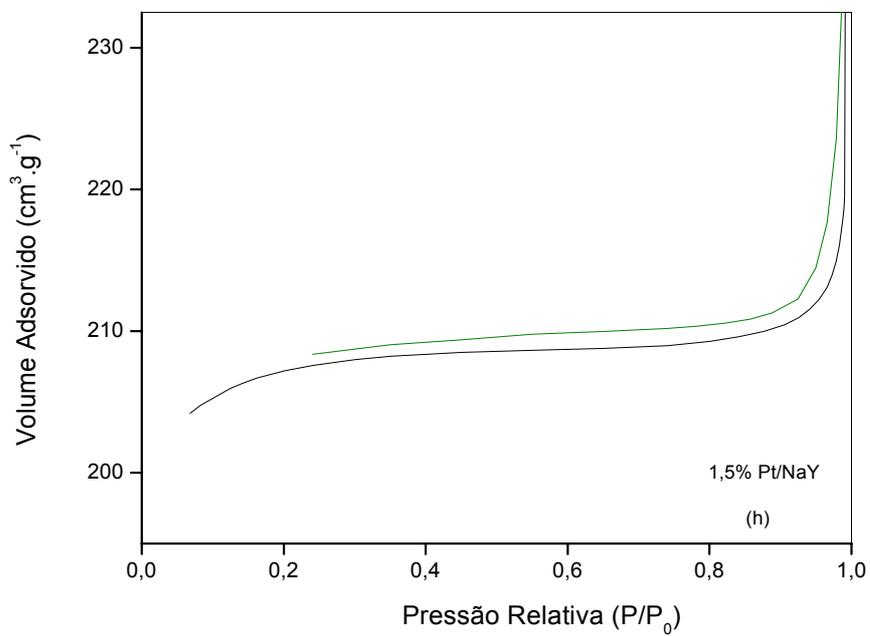
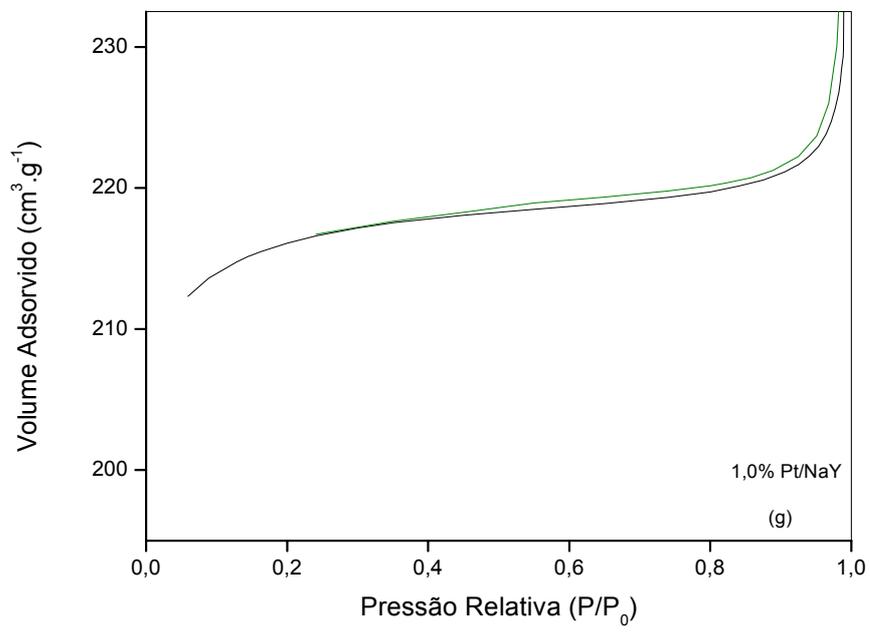
Pelos resultados de adsorção de nitrogênio apresentados na Figura 14, todas as isotermas apresentaram curvas características ao Tipo II, típica de materiais em pó não – porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ou joelho ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito. (Groen et al., 2003).

Não houve diferença entre as isotermas contendo níquel ou platina, indicando que o processo de impregnação não alterou a estrutura porosa da zeólita NaY.









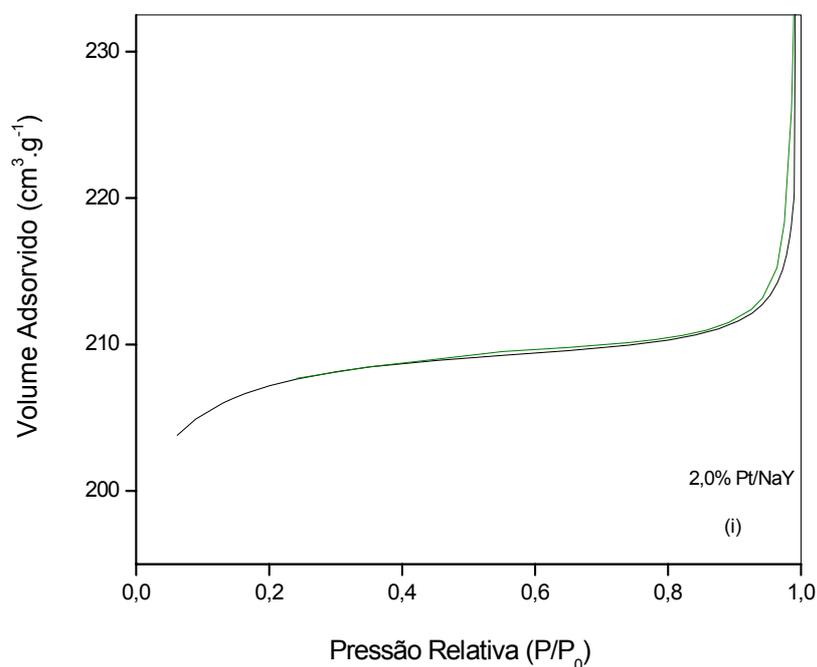


Figura 14. Isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores a) NaY, b) 0,5%Ni/NaY, c) 1,0%Ni/NaY, d) 1,5%Ni/NaY, e) 2,0%Ni/NaY, f) 0,5%Pt/NaY, g)1,0%Pt/NaY, h)1,5%Pt/NaY e i) 2,0%Pt/NaY.

A curva da zeólita NaY se eleva até quase um patamar e, então, se eleva novamente à medida que se aproxima da saturação e a condensação começa a ocorrer. O aumento inicial relaciona-se ao preenchimento dos microporos, que ocorre progressivamente na ordem de aumento do tamanho de poros. Após o preenchimento de todos os microporos, existe muito pouca adsorção, já que essencialmente não existem mais sítios de adsorção (Webb & Orr, 1997). Pode-se observar, também, a presença de um *loop* de histerese, próximo à saturação. A presença de níquel alarga o *loop* de histerese, indicando que as amostras contendo esse metal possuem maior quantidade de

mesoporos (Pawelec 2004, Leofanti 1997, Gervasini 1999, Gregg 1982). No catalisador contendo platina o *loop* de histerese diminui, indicando que quantidade de mesoporos é menor e conseqüentemente aumenta a quantidade de microporos.

A área superficial específica e o volume de poros das amostras obtidas e da zeólita NaY, determinados a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77K são mostrados na Tabela V.

Tabela V. Área superficial específica e volume de poros dos catalisadores obtidos.

Amostra	Área Específica (m²/g)	Volume Total de Poros (cm³/g)
NaY	617	0,336
0,5%Ni/NaY	609	0,328
1,0%Ni/NaY	609	0,329
1,5%Ni/NaY	605	0,327
2,0%Ni/NaY	603	0,317
0,5%Pt/NaY	608	0,335
1,0%Pt/NaY	603	0,332
1,5%Pt/NaY	605	0,335
2,0%Pt/NaY	601	0,327

A zeólita NaY apresentou uma área superficial específica de 617 m²/g. Comparando os valores de área superficial específica dos sólidos, antes e

após a impregnação dos sais de níquel e da platina, nota-se que este parâmetro não foi alterado, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental da medida (10%). O volume de poros sofreu uma diminuição devido a incorporação do metal que, entretanto, não foi significativa.

Dessa forma, os resultados obtidos permitem comprovar que o método de impregnação é eficiente para produzir catalisadores com alta área superficial específica e, com volume específico elevados.

4.5. Redução a Temperatura Programada (RTP)

Baseando-se no trabalho desenvolvido por Suzuki et al., (1989), considerou-se que os picos de redução do níquel nas temperaturas de 600°C e 780°C, corresponderiam aos cátions localizados nas cavidades β e γ , respectivamente. Dessa forma, adotou-se a notação mostrada no Quadro 1.

Quadro 1. Notação para localização dos íons Ni^{2+} .

Metal	Localização	Notação	Faixa de Temperatura (°C)
Ni	Grande Cavidade (ou cavidade α)	A'	< 600
	Cavidade Sodalita (ou cavidade β)	B'	Entre 600 - 700
	Prisma Hexagonal	C'	> 700

Os perfis de redução das amostras com teores de níquel variando de 0,5 a 2,0% (em peso) suportadas na zeólita NaY, estão mostrados na Figura 15.

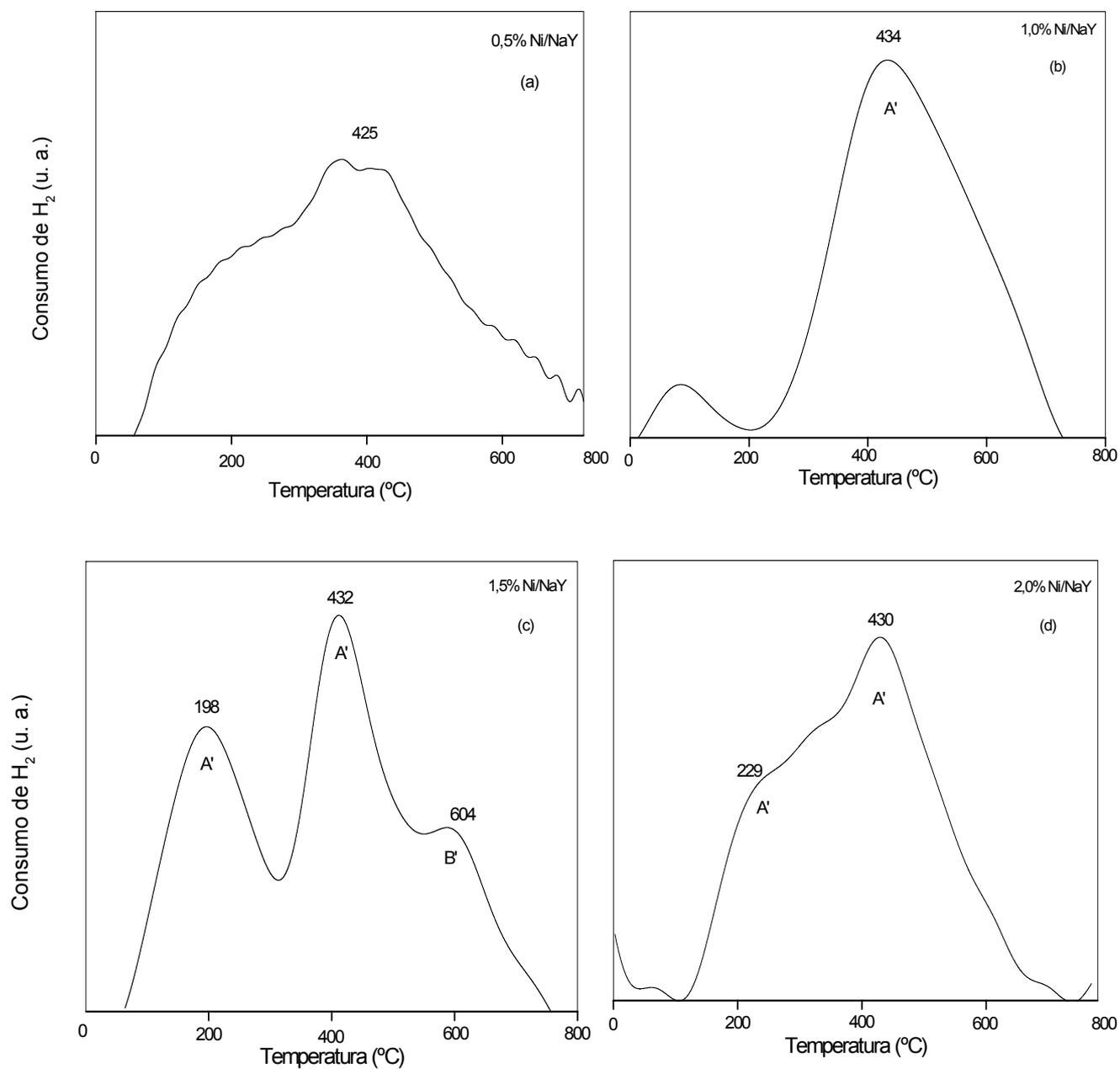


Figura 15. Perfis de RTP das amostras contendo níquel. a) 0,5% Ni/NaY, b) 1,0% Ni/NaY, c) 1,5% Ni/NaY, d) 2,0% Ni/NaY.

Observa-se, na Figura 15, a formação de dois picos de redução em todos os catalisadores na faixa de temperatura de 198 a 434 °C, dependendo

do teor de metal. Isto indica que a maioria dos íons Ni^{2+} estão localizados na grande cavidade. Com o aumento do teor de níquel observa-se o abaixamento da temperatura de redução dessa espécie, na faixa de 434 a 430°C. Os picos em temperaturas mais baixas correspondem à redução de óxido de níquel com fraca interação com o suporte, sendo que quanto maior a temperatura, maior esta interação (Masalska, 2001).

Com relação aos catalisadores contendo platina, baseando-se no trabalho desenvolvido por Tzou et al., (1988), atribui-se ao pico correspondente à temperatura mais baixa, (A) a redução dos íons Pt^{2+} localizados na grande cavidade, e o segundo pico (B) à redução dos íons localizados na cavidade sodalita. Dessa forma, adotou-se a notação descrita nos Quadro 2.

Quadro 2. Notação para localização dos íons Pt^{2+} .

Metal	Localização	Notação	Faixa de Temperatura (°C)
Pt	Grande Cavidade (ou cavidade α)	A	< 300
	Cavidade Sodalita (ou cavidade β)	B	Entre 300 - 500
	Prisma Hexagonal	C	> 500

Os perfis de redução das amostras com teores variando de 0,5 a 2,0% (em peso) de platina suportada na zeólita NaY, estão mostrados na Figura 16.

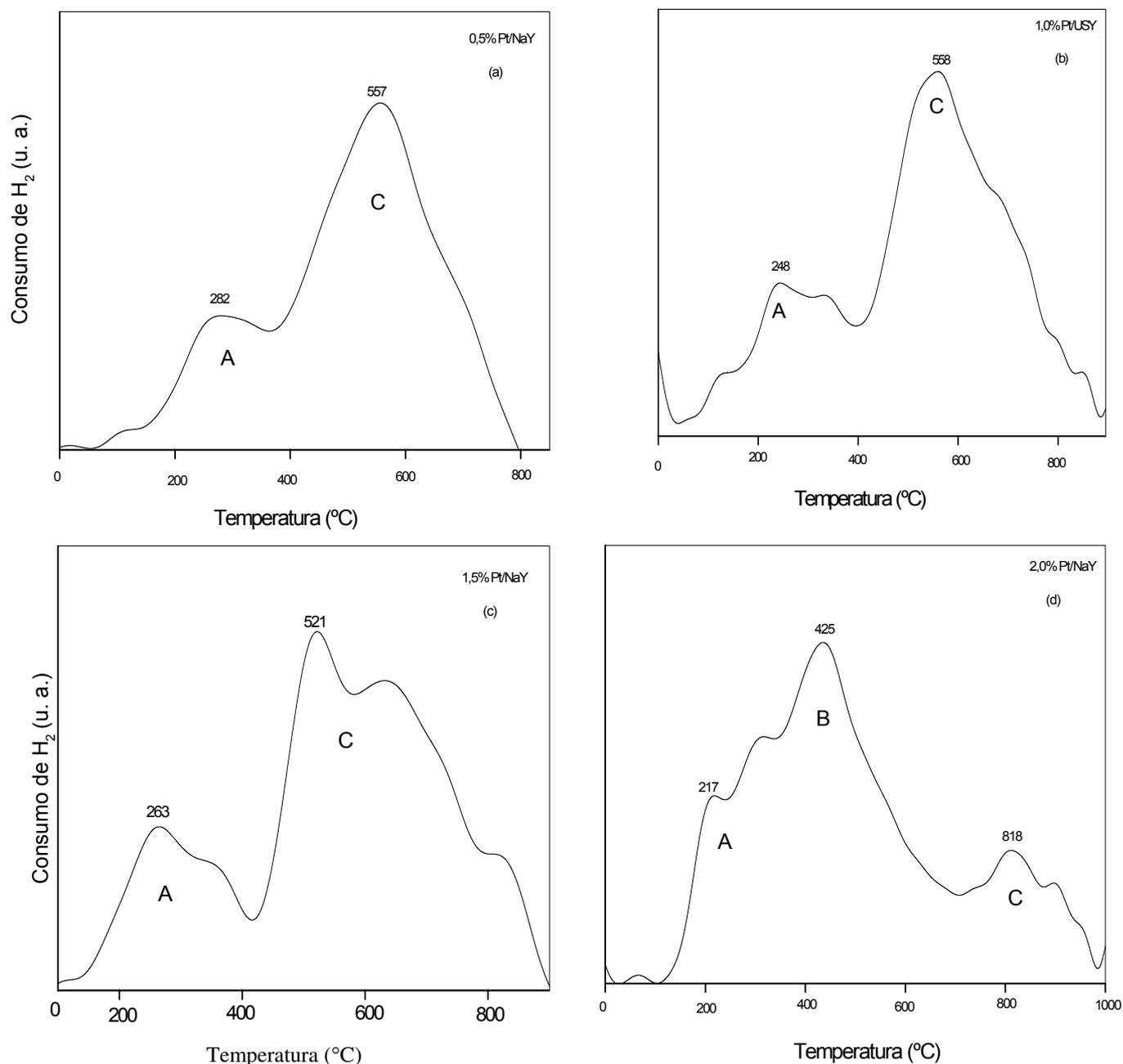


Figura 16. Perfis de RTP das amostras contendo platina. a) 0,5% Pt/NaY, b) 1,0% Pt/ NaY, c) 1,5% Pt/ NaY e d) 2,0% Pt/ NaY.

É possível observar (Figura 16) que há uma diminuição das temperaturas de redução correspondentes aos cátions Pt^{2+} localizados nos prismas hexagonais com o aumento do teor de platina, indicando que os mesmos podem estar ocupando posições em sítios que possuam menor interação com a rede zeolítica nessa cavidade, ocasionando assim uma diminuição nas temperaturas de redução deste cátion.

4.6. Desidrogenação do ciclohexano (DHC)

A desidrogenação do ciclohexano pode ser utilizada como reação modelo para diagnosticar problemas de baixa atividade nos catalisadores de reforma a vapor (Wang, 2004; Bittencourt, 2003).

O resultado da reação de desidrogenação do ciclohexano Ni/NaY está apresentado na Figura 17.

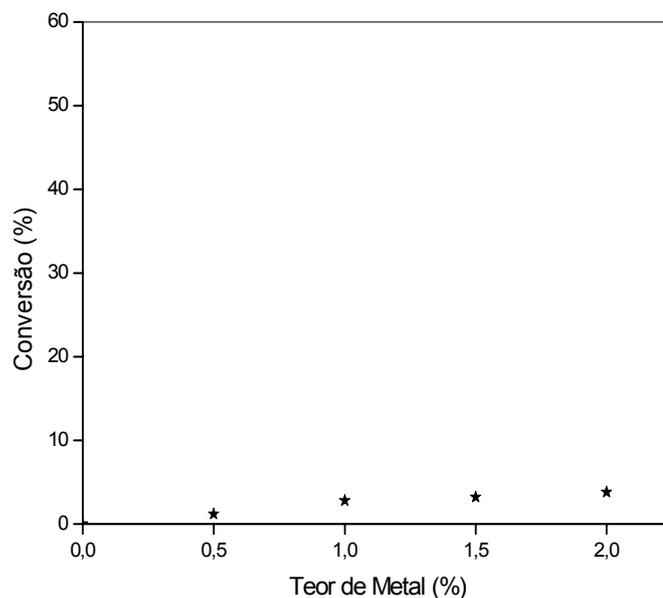


Figura 17. Conversão dos catalisadores Ni/NaY na deshidrogenação de ciclohexano. Condições de reação: T= 300°C, P=1 atm, razão molar H₂/HC = 14,35, WHSV= 12,5 h⁻¹.

A reação de desidrogenação do ciclohexano é insensível à estrutura e qualquer átomo metálico acessível na superfície forma um sítio ativo não sendo necessário nenhum arranjo específico. Dessa forma, a atividade catalítica na conversão a benzeno está relacionada apenas ao número de sítios expostos e, portanto, à dispersão.

Os valores de conversão com os catalisadores contendo níquel (Figura 17) mostraram que os catalisadores foram seletivos ao benzeno, não se detectando outro produto durante a reação. O aumento do teor de níquel de 0,5 para 2,0 % em peso favoreceu a conversão ao benzeno indicando que a quantidade de sítios metálicos influenciou a conversão.

As reações de hidrogenação e de desidrogenação são promovidas por átomos de platina livres, em catalisadores Pt/NaY e independe do tamanho das partículas de platina, dessa forma, a atividade catalítica é proporcional a dispersão metálica (número total de átomos de platina expostos).

Os resultados da reação de desidrogenação do ciclohexano Pt/NaY estão apresentados na Figura 18. Dessa forma, houve um aumento da conversão na reação de desidrogenação (formação de benzeno) com o aumento da exposição dos sítios metálicos (Heydorn, 2000).

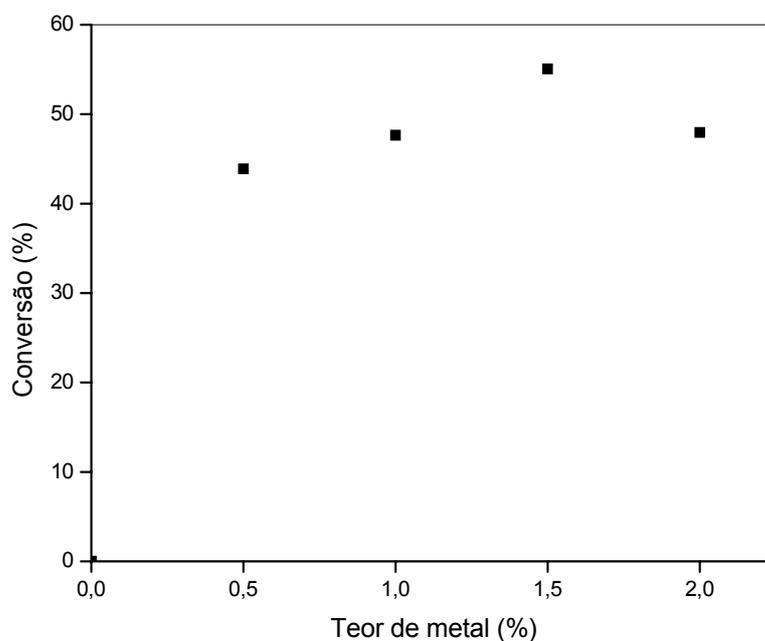


Figura 18. Conversão dos catalisadores de Pt/NaY na desidrogenação de ciclohexano. Condições da reação: T= 300°C, P=1 atm, razão molar H₂/HC = 14,35, WHSV= 12,5 h⁻¹.

Pode se observar, na Figura 18, que o suporte zeolítico não apresentou atividade. Todos os catalisadores produziram apenas benzeno e apresentaram valores distintos de conversão quando se aumentou o teor de metal.

Quando se compara o resultado dos catalisadores contendo níquel com os catalisadores contendo platina observa-se uma grande diferença na atividade da função metálica. A atividade hidrogenante é intrínseca a cada metal, e a menor atividade dos catalisadores contendo níquel se deve a sua menor capacidade hidrogenante.

4.7. Atividade Catalítica

A conversão e o rendimento aos produtos de reforma a vapor das amostras NaY contendo níquel e platina, preparados por impregnação são mostrados a seguir.

4.7.1. Reforma a vapor do metano

4.7.1.1 Resultados dos catalisadores Ni /NaY

A Figura 19 mostra as variações das conversões de metano sobre os vários catalisadores Ni/NaY com teores variando entre 0,5 a 2,0%, a 600°C, em função do tempo de reação. O suporte catalítico mostrou uma atividade próxima a zero. Os catalisadores apresentam atividades iniciais distintas, no caso do catalisador com o teor mais elevado de níquel (2,0%) houve uma queda inicial da atividade na primeira hora de reação, permanecendo estável após este período. Nos demais casos os catalisadores foram estáveis desde o início da reação.

Pode-se observar, pela figura 19, que os catalisadores levaram a conversões próximas entre si, indicando que o aumento do teor de níquel não afeta significativamente a atividade. Dessa forma, pode-se concluir que o catalisador mais promissor é aquele contendo 0,5% de níquel, pois conduz a mesma conversão a um custo mais reduzido.

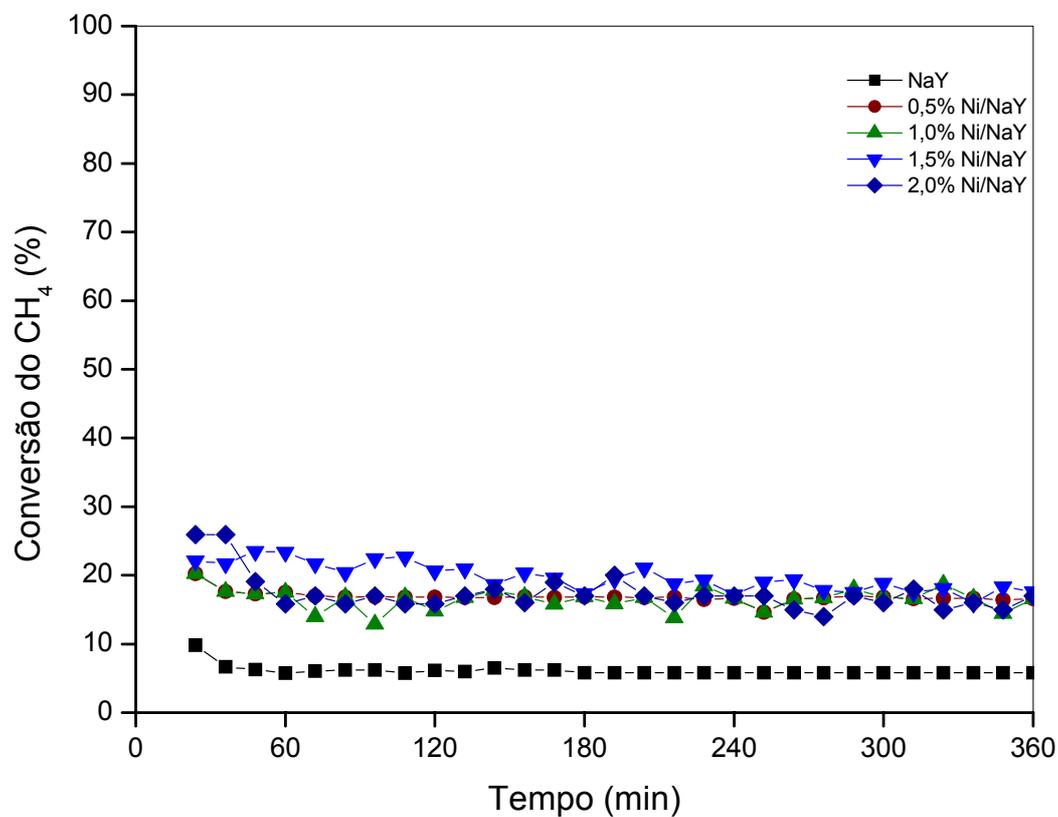


Figura 19. Conversão do metano em função do tempo de reação, em catalisadores contendo níquel sobre a zeólita NaY. Condições de reação: T= 600°C, P=1 atm, razão molar CH₄/H₂O = 4.

O teor de carbono dos catalisadores usados foi determinado por análise de coque total, e os resultados estão apresentados na Tabela VI.

Tabela VI. Características dos catalisadores impregnados com sal de níquel após 6 horas de reação de reforma a vapor a 600°C.

Catalisadores	% Coque Total
NaY	0,05
0,5% Ni/NaY	0,15
1,0% Ni/NaY	0,11
1,5% Ni/NaY	0,15
2,0% Ni/NaY	0,14

É possível verificar que praticamente não houve formação de carbono independente do teor de níquel contido no catalisador, como pode ser observado a partir dos resultados da Tabela VI. Estes resultados estão em concordância com as curvas de conversão do metano, que mostram que os catalisadores não sofreram desativação, nas condições de reação utilizadas.

Os difratogramas dos catalisadores após a reação estão apresentados na Figura 20. Nota-se que os difratogramas apresentaram o mesmo perfil dos catalisadores novos, indicando que eles são estáveis, ao longo da reação.

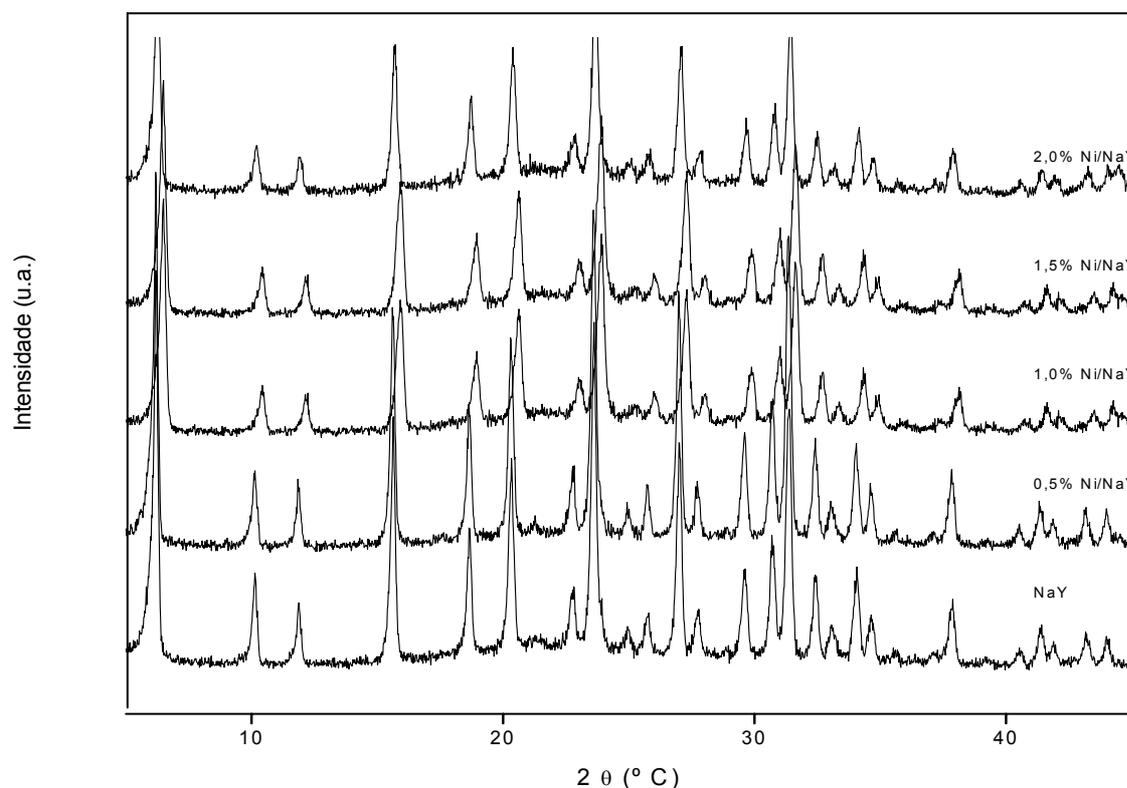


Figura 20. Difratoograma dos catalisadores contendo níquel (0,5% Ni/NaY, 1,0% Ni/NaY, 1,5% Ni/NaY, 2,0% Ni/NaY) após a reação de reforma a vapor, a 600°C durante 6 h.

É observado que o pico do carbono grafítico não aparece nos difratogramas de raios X, significando que os catalisadores foram resistentes à deposição do carbono na reação de reforma a vapor, a 600°C. Estas observações corroboram com os resultados apresentados na atividade catalítica.

A Figura 21 ilustra o rendimento ao hidrogênio em função do tempo de reação para os catalisadores com diferentes teores de níquel.

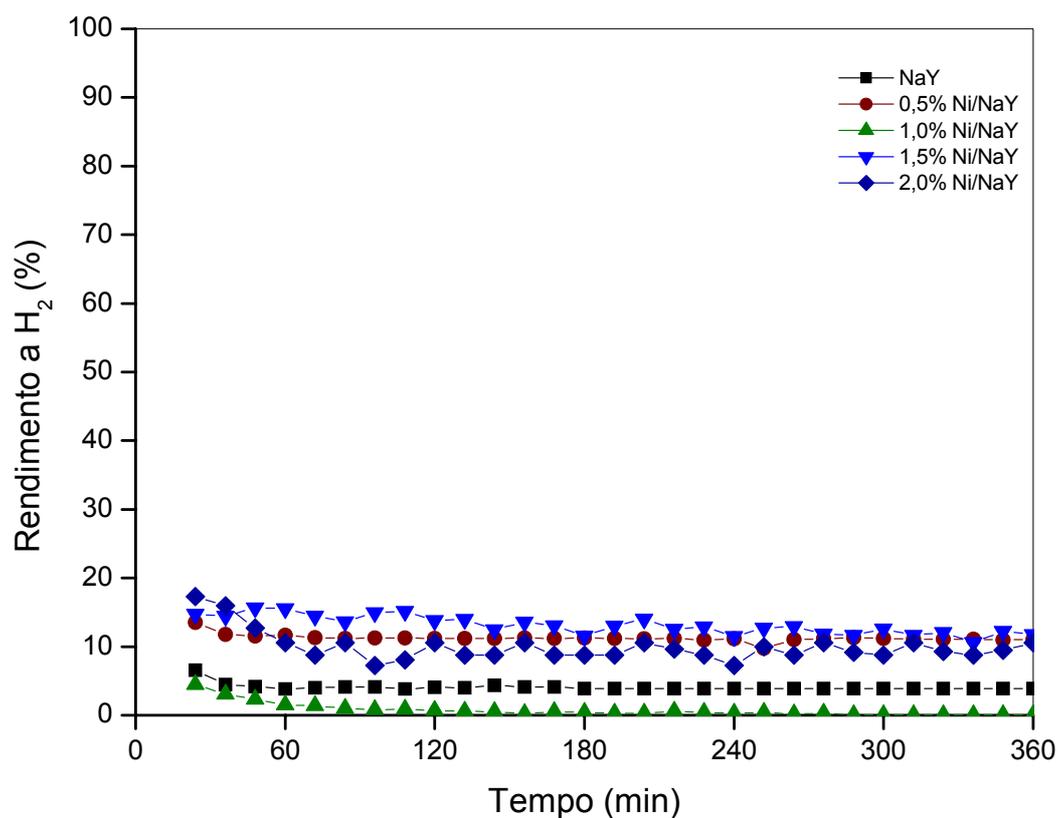


Figura 21. Rendimento em hidrogênio em função do tempo em catalisadores impregnados com sal de níquel. Condições da reação: $T = 600^{\circ}\text{C}$, $t = 360$ minutos de reação, razão molar $\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O} = 4$, $P = 1$ atm.

O rendimento em hidrogênio foi dependente do teor de níquel. Todos os catalisadores apresentaram rendimentos muito próximos, como pode ser observado na Figura 21. Entretanto, mesmo apresentando uma diminuição do rendimento nos primeiros 60 minutos de reação, todos os catalisadores apresentaram-se estáveis após o término do tempo de reação (360 minutos).

O resultado de área superficial específica dos catalisadores contendo níquel usados são mostrados na Tabela VII.

Tabela VII. Valores de Área Específica, Volume de Poros dos catalisadores usados.

Amostra	Área superficial Específica (m²/g)	Volume Total de Poros (cm³/g)
NaY	329	0,336
0,5%Ni/NaY	225	0,350
1,0%Ni/NaY	219	0,350
1,5%Ni/NaY	201	0,350
2,0%Ni/NaY	285	0,310

Pode-se observar que a área superficial específica sofreu um considerável decréscimo durante a reação, o que pode ser atribuído à obstrução dos poros de diâmetro menores, embora este efeito não esteja evidenciado pelos valores de diâmetro de poros. A obstrução de microporos, por depósito de coque e/ou crescimento dos cristais, já foi observado em outros trabalhos (Guinest & Ribeiro, 2004).

4.7.1.2 Resultados dos catalisadores Pt/NaY

Os resultados da conversão em função do tempo de reação dos ensaios na reforma a vapor do metano utilizando os catalisadores Pt/NaY com teores variando de 0,5 a 2,0% estão mostrados na Figura 22.

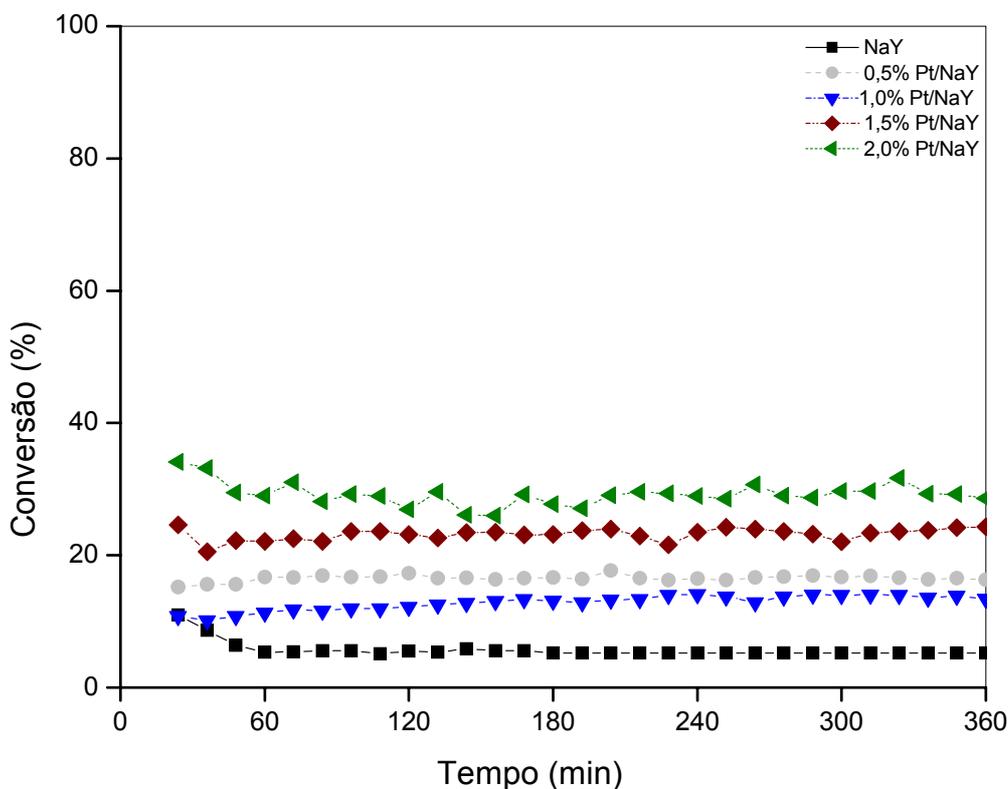


Figura 22. Conversão do metano em função do tempo de reação em catalisadores impregnados com sal de platina sobre a zeólita NaY. Condições da reação: $T= 600^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, razão molar $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 4$.

Os catalisadores impregnados com platina exibiram altas e distintas conversões iniciais. O catalisador com 2,0% de platina conduziu a uma

conversão inicial após 24 min de reação de 34% e após 60 min de reação diminui para 29%, mantendo este valor até o final da reação.

Em todos os casos, nota-se que os catalisadores conduziram a valores estáveis de conversão, após 30 min de reação, indicando que não houve desativação ao longo do experimento.

Pode-se observar que a conversão aumentou com o teor de platina nos sólidos, o que pode ser associado ao aumento de sítios ativos nos catalisadores (Rostrup-Nielsen, 2002).

Isto sugere que a proporção na distribuição dos íons Pt^{2+} entre as supercavidades e cavidades sodalitas foi à mesma, independente do teor de metal. Dessa forma, aumentando-se o teor de platina, aumenta o número de sítios metálicos localizados nas supercavidades da zeólita NaY mantendo a conversão em níveis elevados, durante o tempo de reação (Tzou, 1988).

O catalisador 2,0% Pt/NaY apresentou a atividade e estabilidade mais elevadas em relação aos demais. Este comportamento está de acordo com os resultados de desidrogenação do cicloexano (Figura 18), uma vez que este catalisador apresentou um aumento na atividade deshidrogenante devido a um aumento na carga metálica.

O teor de carbono dos catalisadores usados foi determinado por análise do coque total. Os resultados estão apresentados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Teores de carbono dos catalisadores impregnados com sal de platina após 6 horas de reação de reforma a vapor a 600°C.

Catalisadores	% Coque Total
NaY	0,11
0,5% Pt/NaY	0,27
1,0% Pt/NaY	0,37
1,5% Pt/NaY	0,21
2,0% Pt/NaY	0,18

A partir dos resultados da Tabela IX observa-se que praticamente não houve formação de coque independente do catalisador. Os teores formados estão abaixo de 0,5%, em concordância com a elevada estabilidade apresentada pelos catalisadores.

Os difratogramas dos catalisadores após a reação estão apresentados na Figura 23.

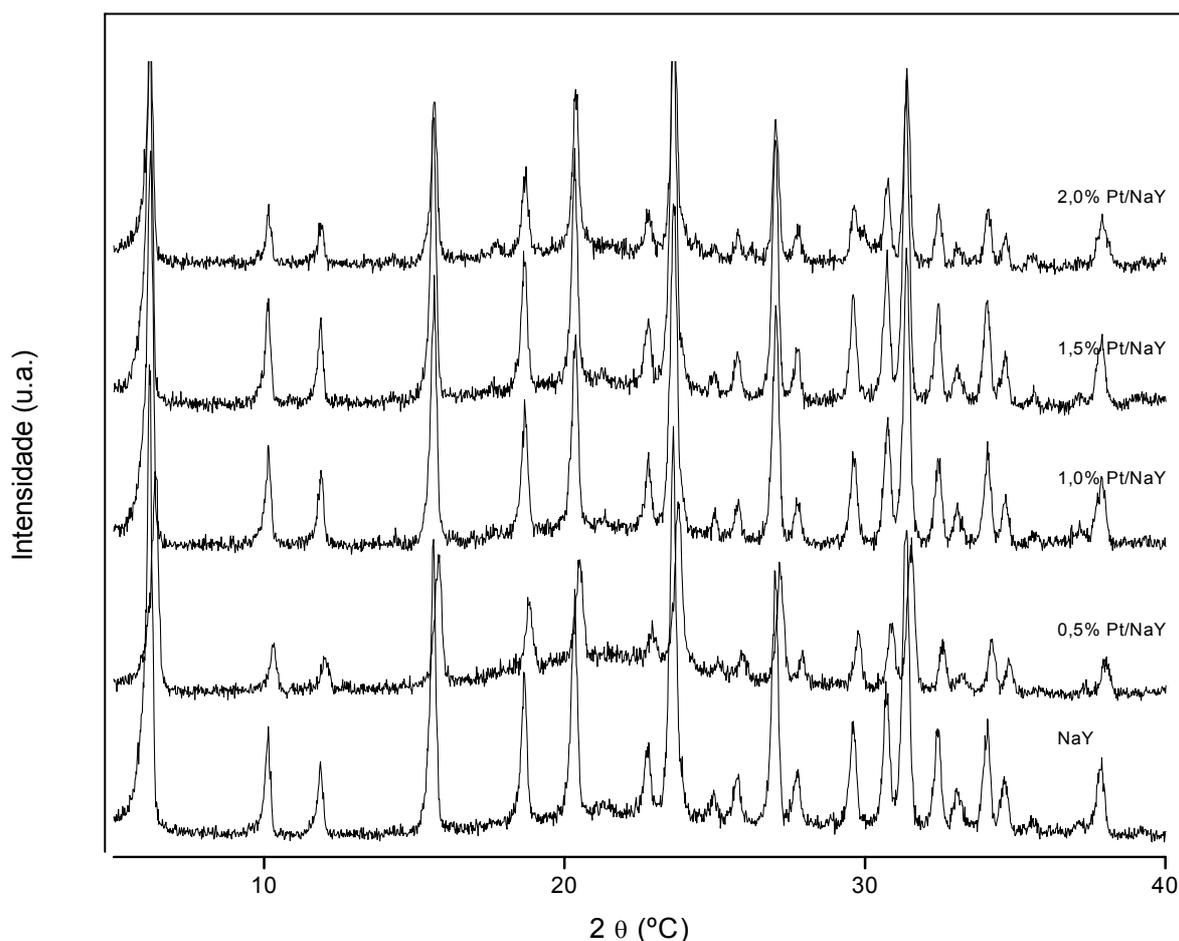


Figura 23. Difratogramas dos catalisadores contendo platina (0,5% Pt/NaY, 1,0% Pt/NaY, 1,5% Pt/NaY, 2,0% Pt/NaY) após a reação de reforma a vapor, a 600 $^{\circ}\text{C}$ durante 360 minutos.

Pode-se observar que os catalisadores usados apresentaram o mesmo padrão dos catalisadores novos, indicando que esses materiais foram estáveis durante a reação.

A Figura 24 ilustra o rendimento em hidrogênio em função do tempo de reação para os catalisadores com diferentes teores de platina.

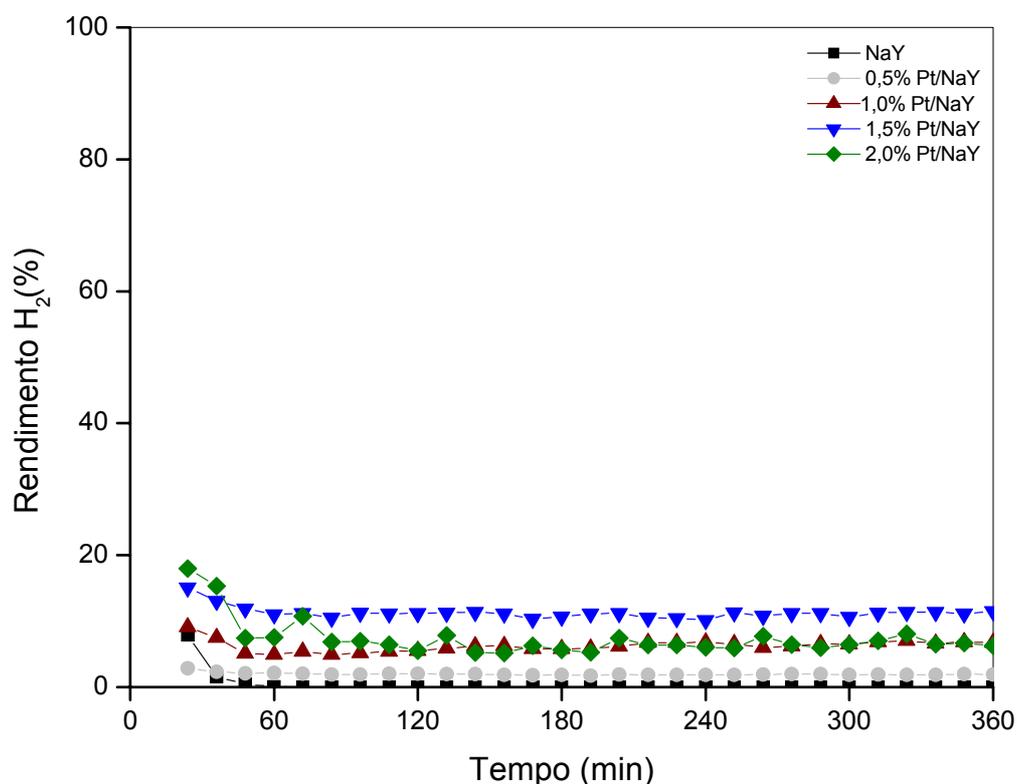


Figura 24. Rendimento em hidrogênio em função do tempo em catalisadores impregnados com sal de platina. Condições da reação: $T = 600^{\circ}\text{C}$, $t = 360$ minutos de reação, razão molar $\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O} = 4$, $P = 1$ atm.

Observou-se uma diminuição nos primeiros 60 min de reação e, após este tempo, o rendimento em hidrogênio permaneceu constante ao longo da reação. Este comportamento também foi observado por Mattos et al. (2003), com catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Neste caso, uma forte desativação foi observada, enquanto que o catalisador Pt/NaY permaneceu estável durante a reação.

O resultado de área superficial específica dos catalisadores contendo platina usados são mostrados na Tabela XI.

Tabela IX. Valores de Área Específica, Volume de Poros dos catalisadores usados contendo platina.

Amostra	Área Superficial Específica (m²/g)	Volume Total de Poros (cm³/g)
NaY	329	0,170
0,5%Pt/NaY	128	0,069
1,0%Pt/NaY	346	0,314
1,5%Pt/NaY	122	0,062
2,0%Pt/NaY	138	0,019

Pode-se observar a partir da Tabela IX, um decréscimo da área superficial específica, após a reação, o que pode estar associado à obstrução dos microporos por efeito da sinterização das partículas metálicas (Guinest & Ribeiro, 2004).

Os valores de área e volume de poros para o catalisador 1,0% Pt/NaY após a reação, são maiores que para os demais catalisadores, o que confirma os resultados obtidos através do percentual de coque total formado igual a 0,37% e justifica também a conversão deste catalisador abaixo da conversão do catalisador 0,5% Pt/NaY.

4.7.1.3 Estudo Comparativo dos Catalisadores para a Reforma a Vapor

A Figura 25 mostra os resultados de conversão total de metano em função do tempo de reação, apresentados pelos catalisadores NaY, 2,0% Ni/NaY e 2,0% Pt/NaY, respectivamente. Pode-se verificar que o catalisador 2,0% Pt/NaY se mantém com uma alta conversão do metano, ao longo do tempo de reação.

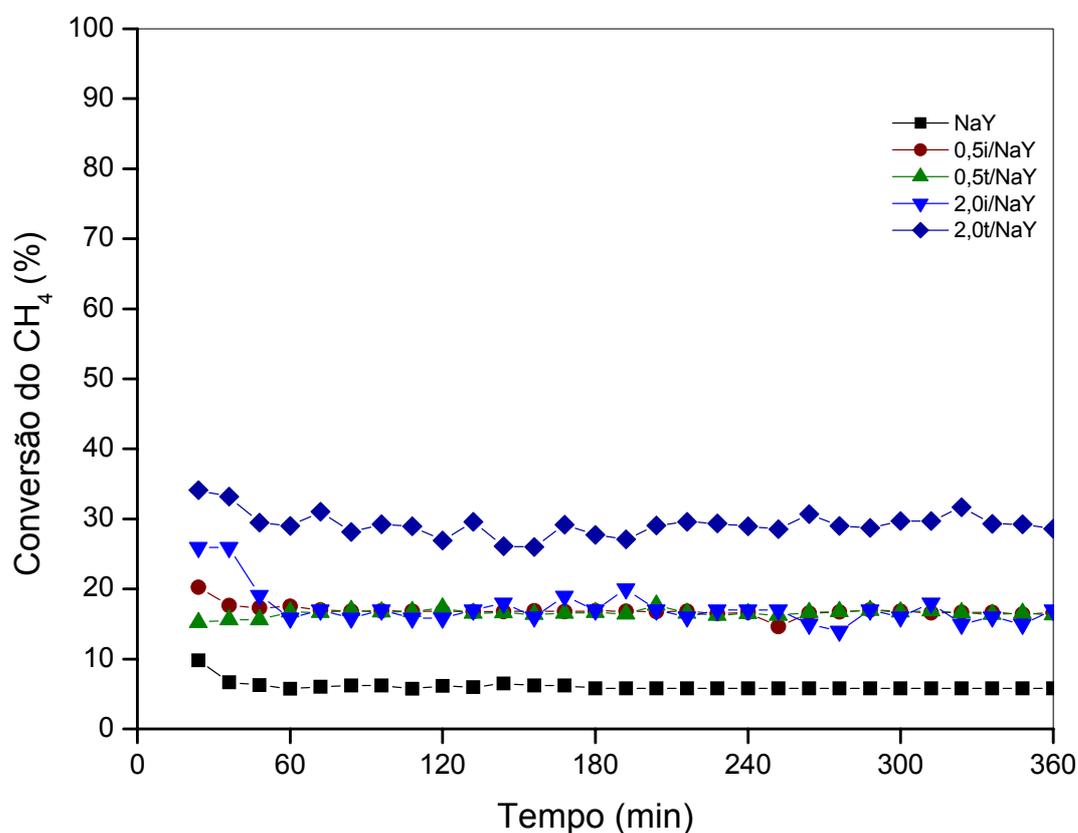


Figura 25. Conversão global do metano em função do tempo de reação, em catalisadores impregnados com sal de níquel e de platina sobre a zeólita NaY. Condições de reação: $T = 600^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, razão molar $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 4$.

A maior atividade do catalisador zeolítico está relacionada à maior quantidade de sítios ativos do metal.

Nos catalisadores contendo platina e níquel, pode-se observar que o catalisador com platina possui uma conversão mais elevada do que aquele com níquel, indicando uma melhor eficiência da platina; de fato, dos metais do grupo VIII a platina é mais ativa que o níquel (Rostrup-Nielsen, 1999). Além disso, por não dissolver o carbono gerado na reação a platina impede o mecanismo de crescimento das fibras de carbono, o que está diretamente relacionado à interação do metal-suporte maior nos catalisadores Pt-NaY que nos catalisadores Ni-NaY (Rostrup-Nielsen, 2000).

5. CONCLUSÕES

As análises dos resultados obtidos no presente trabalho sobre o desenvolvimento de catalisadores zeolíticos utilizados na reação de reforma à vapor do metano, exposto ao longo deste estudo, nos permite extrair as seguintes conclusões.

5.1 Caracterizações

Na análise termodiferencial (DTA) observa-se um pico endotérmico na faixa compreendida entre 45 e 150°C esta perda ocorre principalmente devido à água fissisorida. Na termogravimetria observa-se a perda de massa total apresentada pela amostra zeólita NaY comercial foi de 23,5%.

5.1.1 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X da zeólita NaY comercial apresenta o padrão de estrutura cristalina. De acordo com os difratogramas das amostras contendo níquel observou-se o aparecimento de um pequeno pico em 37,25° referente à introdução do níquel.

Nos difratogramas dos catalisadores Pt/NaY os picos referentes a PtO = 33,54°, e a PtO₂ = 27,95 e 39,75°, foram identificados confirmando a eficiência do método de impregnação.

5.1.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Verificou-se que a razão Si/Al estrutural foi mantida nos resultados obtidos na análise de Infravermelho das zeólita Pt/NaY e Ni/NaY, as razões entre as suas intensidades para a zeólita NaY e as zeólitas impregnadas não mostraram mudanças significativas, indicando que a introdução dos metais não alterou a estrutura da zeólita.

5.1.3 Área Específica (Isoterma B.E.T.)

Por fisissorção de nitrogênio confirmou-se a existência de microporos e mesoporos através das isotermas de adsorção.

A dispersão do níquel e da platina na zeólita NaY, não modificou as características texturais da zeólita, havendo apenas uma diminuição na área específica dos catalisadores.

5.1.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

Resultados de RTP para os diversos catalisadores demonstraram que a temperatura de redução de cada um dos metais (Ni ou Pt) depende da localização dos mesmos na estrutura zeolítica.

5.1.5 Desidrogenação do ciclohexano (DHC)

O resultado da reação de desidrogenação do ciclohexano demonstra que todos os catalisadores apresentam-se seletivos e estáveis ao longo do experimento, formando apenas o benzeno. Dessa forma, houve um aumento da seletividade para a reação de desidrogenação com o aumento da dispersão da fase metálica.

5.2 Atividade Catalítica

5.2.1 Resultados das amostras com Ni /NaY

Mesmo com teores abaixo dos utilizados comercialmente, os teores (0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0%) de níquel suportado na zeólita NaY foi suficiente para catalisar a reação.

A adição do níquel leva, principalmente, a um aumento na conversão do metano, passando por um máximo na amostra 2,0% Ni/NaY, com decréscimo para amostra com o teor de níquel mais baixo.

O catalisador que apresentou uma maior seletividade ao H₂ foi o 2,0% Ni/NaY,

5.2.2 Resultados dos catalisadores Pt/NaY

Durante os ensaios catalíticos verificou-se que um maior teor de platina favorece a conversão do metano a produtos, mas esse aumento mostrou-se linear com o aumento da área metálica exposta para a reação, confirmada através dos resultados da desidrogenação de ciclohexano (DHC).

As conversões obtidas com os catalisadores 1,5% Pt/NaY e 2,0% Pt/NaY, foram superiores às de um catalisador comercial. A maior estabilidade catalítica é fundamental para assegurar um longo tempo de vida útil ao catalisador no reformador comercial.

5.2.3 Estudo comparativo dos catalisadores para a reforma a vapor

Dentre os catalisadores estudados, a performance dos catalisadores Pt/NaY apresenta melhores expectativas para seu uso na reação de reforma a vapor. Pois todos os catalisadores conduziram a conversões elevadas, nas condições de reação empregadas.

Os resultados obtidos mostram que, em zeólitas, um teor baixo de níquel é suficiente para catalisar a reação. As conversões obtidas das amostras (2,0%Ni/NaY e 2,0%Pt/NaY) foram superiores às de um catalisador comercial.

O trabalho é considerado inédito, uma vez que, o catalisador usado e os teores de níquel e de platina são inferiores ao do catalisador comercial. Portanto o catalisador é bastante promissor

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Preparar catalisadores via troca iônica para estudar se o efeito do método de incorporação do metal a zeólita afetaria os resultados da reação.

A caracterização dos catalisadores suportados poderá ser aprimorada através de medidas de espectroscopia Raman a fim de melhor analisar a estrutura do metal (Ni ou Pt) disperso na zeólita.

Medidas de IV em célula de reflectância difusa (DRIFTS) poderiam completar o estudo da superfície catalítica durante a reação, analisando-se a natureza da interação metal-suporte.

Realizar análise de Dessorção a Temperatura Programada (TPD) para verificar a forma que o metano adsorve sobre os catalisadores Ni/NaY e Pt/NaY e então, com este resultado, propor um mecanismo da reação de reforma a vapor apresentando as principais diferenças deste processo sobre estes catalisadores.

Quanto à desativação por sinterização, algumas conclusões obtidas poderiam ser confirmadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para verificar os tamanhos reais das partículas metálicas ou Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) para observar a localização das partículas

metálicas, se estão segregadas a superfície do suporte ou agregadas umas as outras.

Aumentar os teores do níquel e da platina no intuito de verificar se há um aumento na conversão.

Estudar o desempenho dos catalisadores Ni/NaY e Pt/NaY em tempos de reação mais longos.

Este trabalho mostrou um grande potencial dos sistemas metal/zeólita como catalisadores para a conversão do metano em gás de síntese através da reforma a vapor. A fim de obter ganhos energéticos, é interessante adicionar um segundo metal (promotor) aos sistemas estudados.

1. AL. UBAID, A., WOLF, E. E., Activity, FTIR studies and catalyst characterization during methane steam reforming on Ni/Y-zeolite catalysts, *Applied Catalysis*, 34, 119-134 (1987).
2. ARCOYA, A., SEOANE, X. L., GRAU, J. M., Surface characterization and dehydrocyclization activity of Pt/KL catalysts prepared by different methods, *Applied Catalysis A: General*, (2003).
3. ARMOR, J. N., The Multiple Roles for Catalyst in the Production of H₂, *Applied Catalysis*, 176, 159-176 (1999).
4. ARENA F., HORRELL, B., COCKE, D., PARMALIANA, A., GIORDANO, N. Magnesia-supported nickel catalysts: I. Factors affecting the structure and morphological properties, *Journal of Catalysis*, 132, 58 (1991).
5. ASHCROFT, A.T., CHEETHAM, A.K., GREEN, M.L.H., VERNON, P.D.F., Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using Carbon Dioxide, *Nature*, 352, 225-226, (1991).
6. BAJAY, S. V., RODRIGUES, M. G., Diagnóstico e Perspectivas do Setor de Gás Natural no Brasil, *Revista Brasileira de Energia*, 5, 1, 24-47 (1996).
7. BHARADWAJ, S. S., SCHIMIDT, L. D., Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Processing Technology*, 42, 109-127 (1995).
8. BHATIA, S., BAKHASHI and MATHEWS, J. F., *Can. Journal Chemical Eng.*, 59 (1981).
9. BEURDEN, P. V., On the catalytic aspects of steam-methane reforming, *Innovation Energy*, ECN-1-04-003, (2004).

10. BOROWECKI, T., GOLEBIOWSKI, A., STASINSKA, B., Effects of Small MoO₃ Additions on the Properties of Nickel Catalysts for the Steam Reforming of Hydrocarbons, *Applied Catalysis*, 153, 141-156 (1997).
11. BOROWECKI, T., GOLEBIOWSKI, RYCZKOWSKI, J. A., STASINSKA, B., The influence of promoters on the coking rate of Nickel Catalysts in the Steam Reforming of Hydrocarbons. *Study Surface Science Catalysis*, Elsevier Science, 119, 711-716 (1999).
12. BRAIT, A., SESHAN, K., LERCHER, J., Evaluation of Commercial FCC Catalysts for Hydrocarbon Conversion: I. Physicochemical Characterization and n-Hexane Conversion, *Applied Catalysis*, v.169, p. 299-313 (1998a).
13. BRAIT, A., SESHAN, K., WEINSTABL, H., ECKER, A., LERCHER, J., Evaluation of Commercial FCC Catalysts for Hydrocarbon Conversion: II. Time-on-Stream and n-Hexane Conversion, *Applied Catalysis*, 169, 315-329 (1998b).
14. BRECK, D. W., Crystalline Zeolite Y, *Journal of Chemical, Education* 41, 678 (1964).
15. BRECK, D. W. – Zeolite Molecular Sieves: Structure, chemistry and use New York, ed. John Wiley & Sons (1974).
16. BITTENCOURT, R. C. P., BUDZIAK, S. S., NETO, S. F S., Desativação de um catalisador de reforma a vapor – Estudo de um caso industrial, 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, R.J. (2003).
17. BRITTO, J. M., Estudo da Influência das Condições de Ativação na Interação Platina-Zeólita no Catalisador Pt-KL, Dissertação de Mestrado, IQ - Salvador –BA (1991).

18. BROOKS, C. S., "Molecular Sieves Zeolites II" (R. F. Gould, Ed.), ACS, Washington, D.C., 102 (1971).
19. BURKE, N.R., TRIMM, D.L., HOWE, R.F. The effect of silica:alumina ratio and hydrothermal ageing on the adsorption characteristics of BEA zeolites for cold start emission control, *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 97–104 (2003).
20. CARDOSO, D., *Introdução à Catálise Heterogênea*, 1º ed. Editora da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, S. P. (1987).
21. CHRISTENSEN, T., *Adiabatic Prereforming of Hydrocarbons – Na Important Step in Syngas Production*, *Applied Catalysis*, 138, 285-309 (1996).
22. CHOUDHARY, V. R., UPHADE, B. S., MAMMAN, A. S., *Simultaneous Steam and CO₂ Reforming of methane to syngas over NiO/MgO/AS – 5205 in Presence and Absence of Oxygen*, *Applied Catalysis*, 49, 253-260 (1998).
23. CIOLA, R., *Fundamentos da Catálise Heterogênea*, 1º Edição, Editora da Universidade de São Paulo, S.P (1981).
24. M. CONTE, A. IACOBAZZI, M. ROCHETTI E R. VELLONE, *Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the art and technological perspectives*, *Journal Power Sources*, 100, 171 (2001).
25. CORMA, A., HAMID, S. B. A., IBORRA, S., VELTY, A., *Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides*, *Journal of Catalysis* 234, 340–347 (2005).

26. COUDURIER, G., LEFEBVRE, F. Infrared Spectroscopy. In: IMELIK, B., VÉDRINE, C. (Ed.). Catalyst characterization – Physical techniques for solid materials. Nova York: Plenum Press Ed. 1. ed., 11 – 44 (1994).
27. COUGHLAN, B. & KEANE, M. A., Reduction of Ni²⁺ cations in Y zeolites : II. Effect of the environment, Journal of Catalysis, 136, 170 -181 (1992).
28. CRISAFULLI, C., SCIRÈ, S., MINICÒ, S., SOLARINO, L., Ni–Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane, Applied Catalysis A: General, 225, 1–9 (2002).
29. DANA, J. D., Manual de Mineralogia. Brasil, Ed. Livros Técnicos e Científicos, 5ª reimpressão da 1ª ed., 642 (1978).
30. DEMICHELI, M., DUPREZ, D., BARBIER, J., FERRETTI, O., PONZI, E, Deactivation of Steam-Reforming Model Catalysts by Coke Formation, Journal of Catalysis, 145, 437-449 (1994).
31. Determination of the Unit Cell Dimension of Faujasite Type Zeolite, In: American Society for Testing and Materials, Standart D.3942. Annual Book of ASTM Standart (1980).
32. DRAGO, R. S., JURCUZYK, K., KOB, N., BHATTACHARYYA, A., MASIN, J., Partial Oxidation of Methane to Syngas Using NiO-Supported Catalysts, Catalysis Letters, 51, 177-181 (1998).
33. DIAS, J. A. C., Influência do íon cálcio em catalisadores de níquel suportados em γ -alumina para reforma seca do metano. São Carlos- SP, DEQ-UFSCar (2000).
34. DUPREZ, D., HADJ-AISSA, M., BARBIER, J., Effect of Steam on the Coking of Platinum Catalysts I. Inhibiting Effect of Steam at Low Partial

- Pressure for the Dehydrogenation of Cyclopetane and the Coking Reaction, *Applied of Catalysis*, 49, 75-82 (1989a).
35. DUPREZ, D., HADJ-AISSA, M., BARBIER, J., Effect of Steam on the Coking of Platinum Ctalysts II. Kinectics, *Applied Catalysis*, 49, 67-74 (1989b).
36. ELLIOTT, D. J., LUNDSFORD, J. H., Kinetics of the methanation reaction over Ru, Ru---Ni, Ru---Cu, and Ni clusters in zeolite Y, *Journal of Catalatalysis*, 57 (1979).
37. EXNER, D., JAEGER, N. I., KLEINE, A., SCHULZ-EKLOFF, G., *Journal of Chem. Soc. Faraday Trans.*, 84, 4097, (1988).
38. FLANIGEN, E. M., KHATAMI, H., SZYMANSKI, H. A., *Infrared Structural Studies of Zeolite Frameworks*, in, *Molecular Sieve Zeolites- I*, Editor Gould, R. F. *Adv. Chem. Ser.* 101, Washington (1971).
39. FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*, Edição da Fundação Calouste Gulbenkian – Lisboa (1989).
40. FOLLETO, E. L., ALVES, R. W., JAHN, S. L., Preparation of Ni/Pt catalysts supported on spinel ($MgAl_2O_3$) for methane reforming, *Journal of Power* (2006).
41. GATES, B. C., KATSER, J. R. & SCHUIT, G. C. A., “Chemistry of Catlytic Process”, Mc Graw Hill, p. 128 -205 (1979).
42. GALLEZOT, P., The state and catalytic properties of platinum and palladium in faujasite-type zeolite, *Catalysis Reviews - Science Engineering*, 20, 121-154 (1979).

43. GALLEZOT, P., ALARCON-DIAZ, A., DALMON, J. A., *Journal of Catalysis*, 39, 334, (1975).
44. GIANNETO, G. P., *Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas (1989/1990).
45. GÉLIN, P., PRIMET, M., Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 1–37 (2002).
46. GERVASINI, A., Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites, *Applied Catalysis A: General* 180, 71-82 (1999).
47. GRAU, J. M., Estudio del catalizador y del mecanismo de reacción de la deshidrociclación de n-heptano a tolueno en platino soportado sobre zeolita KL modificada por bario y lantánidos, Tesis Doctoral, Madrid (1999).
48. GREGG S. J., SING, K. S. W, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London (1982).
49. GROEN, J. C., PERFFER, L. A. A., PÉREZ-RAMIREZ, Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis, *Micropores and mesopores materials*, 60, 1 (2003).
50. GUISET, M. & RIBEIRO, F. R., *Zeólitos Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, Edição da Fundação Calouste Gulbenkian (2004).
51. HALLICHE, D., CHERIFI, O., AUROUX, A., Microcalorimetric studies and methane reforming by CO₂ on Ni-based zeolite catalysts, *Thermochimica Acta* 434, 125–131 (2005).

52. HASEGAWA, Y., KUSAKABE, K., MOROOKA, S., Selective oxidation of carbon monoxide in hydrogen-rich mixtures by permeation through a platinum-loaded Y-type zeolite membrane, *Journal of Membrane Science*, 190, 1–8 (2001).
53. HEYDORN, P. C., JIA, C., HEREIN, D., PFANDER, N., KARGE, H.G., JENTOFT, F.C., Structural and catalytic properties of sodium and cesium exchanged X and Y zeolites, and germanium-substituted X zeolite, *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical* 162, 227–246 (2000).
54. HOU, Z., YOKOTA, O., TANAKA, T., YASHIMA, T. *Catalysis Letters*, 87, 37 (2003).
55. HORIUCHI, T., SAKUMA, K., FUKUI, T., KUBO, Y., OSAKI, T. , MORI, T., Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst, *Applied Catalysis A* 144, 111 (1996).
56. JAROSCH, K., SOLH, T., LASA, H. I., Modelling the catalytic steam reforming of methane: discrimination between kinetic expressions using sequentially designed experiments, *Chemical Engineering Science* 57, 3439 -3451 (2002).
57. JEONG, J. H., LEE, J. W., SEO, D. J., SEO, Y., WANG, L. Y., LEE, D. K , KIM, D. H., Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H₂, *Applied Catalysis A: General* 302, 151–156 (2006).

58. JORDÃO M. H., VALENCIA, E., SIMÕES V., CARDOSO, D., characterization of Pt/HUSY and Pt-Ni/HUSY Catalysts by Transmission Electron microscopy, *Materials Research*, 2, 3, 219-223 (1999).
59. IWAMOTO, M., HASUWA, T., FURUKAWA, H., KAGAWA, S., Water gas shift reaction catalyzed by metal-ion-exchanged zeolites, *Journal of Catalysis*, 79, 291, (1983).
60. LEE, A. L., WEI, K. C., LEE, T. Y. and LEE, J., IN., *Catalysis by Zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis.*, (B. Imelik et al. eds), Elsevier, Amsterdam, 5 (1980).
61. LEOFANTI, G., TOZZOLA, G., PADOVAN, M., PETRINI, G., BORDIGA, S., ZECCHINA, A., Catalyst characterization: characterization techniques, *Catalysis Today* 34, 307-327 (1997).
62. LUNSFORD, J.H., Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, *Catalysis Today*, 63, 165 (2000).
63. KAWI, S. GATES, C.; *Journal Chemical Society, Chem Commun* (1991).
64. KLINOWSKI, J., Hypothetical molecular sieve frameworks, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 3, 79-85 (1998).
65. KUIJPERS, E. J., JANSEN, AVAN DILLEN, J., GEUS, J.W., The reversible decomposition of methane on a Ni/SiO₂ catalyst, *Journal of Catalysis* 72, 75 (1981).
66. MALUF, S. S., Reforma a vapor do metano: preparação de catalisadores níquel/alumina com promotores e ensaios catalíticos. Dissertação de mestrado, São Carlos – SP, IQSC-USP, (2001).

67. MAILLET, T., BARBIER, J. R., DUPREZ, D., Reactivity of steam in exhaust gas catalysis: III. Steam and Oxygen/ Steam Conversions of Propane on a Pd/ Al₂O₃ Catalyst, *Applied Catalysis*, 9, 251-266 (1996).
68. MME (Ministério de Minas e Energia), Plano de Longo Prazo Projeção da Matriz - 2022, Sumário Executivo, dezembro de 2002, 47-76. Disponível em: www.mme.gov.br. Acessado em: 01 agosto 2004.
69. MARTINS, R.L.; BALDANZA, M.A.; SOUZA, M.M.V.M.; SCHMAL, M. Methane activation on alumina supported platinum, palladium, ruthenium and rhodium catalysts, *Studied Surface Science Catalysis*, 147, 133 (2004).
70. MASALSKA, A., Activity and stability of alumina zeolite nickel catalysts, *Catalysis Today*, 65, 271–277 (2001).
71. MAZZIERI, V., PASCUAL, F. C., ARCOYA, A. L'ARGENTIÈRE, P. C., FÍGOLI, N. S., XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/ Al₂O₃ catalysts, *Applied Surface Science*, 210, 222-230 (2003).
72. MATTOS, M. V. M., SCIMAL, M., Efeito da adição de O₂ à reforma do metano em catalisadores de Pt/ZrO₂/Al₂O₃, 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, R.J. (2003).
73. McDANEIL, C. V., MAHER, P. K., American Chemical Society, Rabo J. A. (ed), Washigton DC, 285-331 (1976)
74. MEIER, W. M. & OLSON, D. H., Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworth-Heinemann, Londres (1992).
75. MIYATA, T., LI, D., SHIRAGA, M., SHISHIDO, T., OUMI, Y., SANO, T., TAKEHIRA, K., Promoting effect of Rh, Pd and Pt noble metals to the

- Ni/Mg(Al)O catalysts for the DSS-like operation in CH₄ steam reforming, *Applied Catalysis A: General* 310, 97–104 (2006).
76. MIOTTO, D. M. M., MACHADO, N. R. C. F., Utilização de zeólitas modificadas CaX e MgX como adsorventes de compostos orgânicos, *Acta Scientiarum*, 24, 6, 1627-1635 (2002).
77. MONTEIRO, J. L. F., Introdução. 2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, 1-16 (1995).
78. MOSCOU, L., The Zeolite Scene, In: BEKKUN, V., FLANIGEN, E. M., JANSEN, J. C., Introduction to Zeolite Science and Practice, *Studies Surface Science and Catalysis*, 58, 1-12 (1991).
79. NAGY, J.B., BODART, P., HANNUS, I., KIRICSI, I. Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials. 1. ed., Hungria, Ed. DecaGen Ltd., p. 192, ISBN 963-04-9750-6 (1998).
80. NURUNNABI, M., LI, B., KUNIMORI, K., SUZUKI, K., FUGIMOTO, K., TOMISHIGE, K., Performance of NiO-MgO solid solution-supported Pt catalysts in oxidative steam reforming of methane, *Applied Catalysis, A: General*, 292, 272-280 (2005).
81. OLIVEIRA, A. M., PERGHER, S. B. C., MORO, C. C., BAIBICH, I. M., Decomposição do NO Sobre Cu Suportado em Zeólitas, *Química. Nova*, 27, 2, 226-230 (2004).
82. PARMALIANA, A., ARENA, F., FRUSTERI, F., COLUCCIA, S., MARCHESE, L., MARTRA, G., CHUVILIN, A., Magnesia-supported nickel catalysts: II. Surface properties and reactivity in methane steam reforming, *Journal of Catalysis* 141, 34 (1993).

83. PAWELEC B., MARISCAL R., NAVARRO R. M., CAMPOS-MARTIN J. M., FIERRO J. L. G., Simultaneous 1-pentene hydroisomerisation and thiophene hydrodesulphurisation over sulphided Ni/FAU and Ni/ZSM-5 catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 262, 2, 155 (2004).
84. PINNA, S., FRANTINEL, T., STRUKUL, G., BENEDETTI, A., PERNICONE, N., TPR and XRD study of ammonia synthesis catalysts, *Applied Catalysis A: General* 149, 341-351 (1997).
85. PIRES, E. L., WALLAU, M., SCHUCHARDT, U., Cyclohexene Oxidation Over Rare Earth Exchanged Zeolite Y, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 136, 69-74, (1998).
86. PORTUGAL, U. L., FERNANDES, B. S., BUENO, J. M. C., GIOTTO, M. V., MARQUES, C. M. P., Reforma do metano com CO₂ sobre catalisadores de Ru encapsulados em zeólita Y, efeito do suporte, www.sbg.org.br/ranteriores/23/resumos/1123-2, (2005).
87. POUTSMA, M. L., in *Zeolite Chemistry and Catalysis*, (J. A. Rabo, Ed.) American Chemical Society, Washington, 171 (1971).
88. QIN, D., LAPSZEWICZ, J., JIANG, X., Comparison of partialoxidation and steam – CO₂ mixed reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals, *Journal of Catalysis*, 159, 140-149 (1996).
89. RICHARDSON, J.T., SCATES, R.M., TWIGG M.V., X-ray diffraction study of the hydrogen reduction of NiO/γ-Al₂O₃ steam reforming catalysts, *Applied Catalysis A: General* 267, 35–46 (2004).
90. ROMERO, M.D., OVEJERO, G., RODRIGUEZ, A., GOMEZ, J.M., Enhancement of the basic properties in FAU zeolites by impregnation with

- cesium hydroxide Microporous and Mesoporous Materials, 81, 313–320 (2005).
91. RABO, J. A., Catal. Ver. Science Eng. 23, 293 (1981).
92. RANGEL, L. P., BÜCHLER, P. M., Estudo do Nitrogênio na Combustão do Gás Natural, Química Nova, 28, 957-963 (2005).
93. ROH, H., JUN, K., DONG, W., CHANG, J., PARK, S., JOE, Y., Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 181, 137-142 (2002).
94. REAGAN, W. J., CHESTER, A. W., KERR, G. T., Studies of the thermal decomposition and catalytic properties of some platinum and palladium ammine zeolites, Journal of Catalysis, 69, 89-100 (1989).
95. ROSS, J. R. H., VAN KEULEN, A. N. J., HEGARTY, M. E. S., SESHAN, K., The Catalytic Conversion of Natural Gas to Useful Products, Catalysis Today, 30, 193-199 (1996).
96. ROSTRUP-NIELSEN, J. R., BAK HANSEN, J.H., CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals, Journal of Catalysis, 144, 38-49 (1993).
97. ROSTRUP-NIELSEN, J.R., Aspects of CO₂ Reforming of Methane, Studies in Surface Science and Catalysis, 81, 25-41 (1994).
98. ROSTRUP-NIELSEN, J. R., New Aspects of Syngas Production and Use, Catalysis Today, 63, 159-164 (2000).
99. ROSTRUP-NIELSEN, J. R., AASBERG-PETERSEN, K., HANSEN, J. H. B., CHRISTENSEN, T.S., DYBKJAER, I. Technologies for large-scale gas conversion Applied Catalysis A: General, 221, 379–387 (2001).

100. ROSTRUP-NIELSEN, J. R., BENGAARD, H. S., NØRSKOV, J., SEHESTED K. J., CLAUSEN, P. NIELSEN, B. S. L., MOLENBROEK, A. M., Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts, *Journal of Catalysis*, 209, 365–384 (2002)
101. ROSTRUP-NIELSEN, J. R., Preface, *Applied Catalysis, A: General*, 225, 3 (2003).
102. ROCHA, A. S., Reforma a Vapor de Óleos Residuais e Geração de Hidrogênio: Estudo Exploratório da Preparação do Catalisador, *Dissertação de Mestrado*, Salvador, B.A. (1999).
103. SANTOS, A. C. S. F., RIGUETTO, B. A., WATANABE, N., DAMYANOVA, S., MARQUES, C. M. P., BUENO, J. M. C., Efeito do conteúdo de CeO₂ nos catalisadores Pt/CeO₂- Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor do metano, 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, PR (2005).
104. SANTOS, R. K.S., BATISTA, M. S., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M., Efeito do Teor Metálico em Catalisadores Co/Al₂O₃ Aplicados à Reação de Reforma a Vapor do Etanol, *Química Nova*, 28, 587 – 590 (2005).
105. SATTERFIELD, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill: New York (1991).
106. SATTERFIELD, C. N., *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, McGraw-Hill: New York, 554 (1993).
107. SEHESTED, J., GELTEN, J. A. P., REMEDIAKIS, I. N., BENGAARD, H., NØRSKOV, J. K., Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures, *Journal of Catalysis*, 223, 432–443 (2004).

108. SHAMSI, A., BALTRUS, J. P., SPIVEY J. J., Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons, *Applied Catalysis A: General* (2005).
109. SHEREVE, R. N. BRINK Jr., J. A., "Indústrias de Processos Químicos". 4a Ed., Editora Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro, 88 (1980).
110. SILVA, D. F., Influência do tamanho do cristalito sobre as propriedades físico-químicas das zeólitas Y, Dissertação, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 168 (1993).
111. SILVA, A.I., ALVAREZ, F., RIBEIRO, F. R., GUISET, M., Synthesis of cyclohexylcyclohexanone on bifunctional Pd faujasites Influence of the balance between the acidity and the metallic function, *Catalysis Today*, 60, 311–317 (2000).
112. SILVA, M. I. P., NERY, M.P., TELLEZ, C.A. S., CASTOR, oil catalytic hydrogenation reaction monitored by Raman spectroscopy, *Materials Letters*, 45, 197–202, (2000).
113. SOUZA, M. M.V.M., SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General* 281, 19–24 (2005).
114. SONG, C., Fuel processing for low-temperature and high temperature fuelcells. Challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century, *Catalysis Today*, 77, 17 (2002).
115. SONG, X., GUO, Z., Technologies for direct production of exible H₂/CO synthesis gas, *Energy Conversion and Management* (2005).
116. SOLH T. E., JAROSCH, K., LASA, H. I., Fluidizable catalyst for methane reforming, *Applied Catalysis A: General*, 210, 315-324 (2001).

117. SPENCER, M. S., The Role of Adsorbed Oxygen as a Promoter in Reactions over Industrial Catalysts, *Catalysis Today*, 12, 453-464 (1992).
118. SUZUKI, M., TSUTSUMI, K., TAKAHASHI, H., SAITO, Y., *Zeolite*, 9, 98-103 (1989).
119. TRIMM, D. L., Coke formation and minimisation during steam reforming reactions, *Catalysis Today*, 37, 233-238 (1997).
120. TRIMM, D. L., Catalyst for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, 49, 3-10 (1999).
121. TOMISHIGE, K., KANAZAWA, S., SATO, M., IKUSHIMA, K., KUNIMORI, K., *Catalysis Letters*, 84, 69 (2002).
122. TOPSOE, H., DUMESIC, J. A., BOUDART, M.; *Journal of Catalysis*, 28 (1978).
123. TURDERA, E. M. V., GUERRA, S. M., ALMEIDA, R. A., "Alocação da Renda Gasífera: Uma Análise do Gasoduto Brasil-Bolívia", *Revista Brasileira de Energia*, 6, 57 (1997).
124. TWIGG, M. V., *Catalyst Handbook*, Wolfe Publishing Ltd., London, (1970).
125. TZOU, M. S., TEO, B. K., SACHTLER, W. M. H., Formation of Pt particles in Y-type zeolites The influence of coexchanged metal cations, *Journal of Catalysis*, 113, 220-235 (1988).
126. VENUTO, P. B., "In: Catalysis by zeolites". *Studies in Surface Science and Catalysis*, (B. Imelik et al., eds.), Elsevier, Amsterdam, 5 (1980).
127. VERHAAK, M., VAN DILLEN, A., GEUS, J., Measuring the acid-base properties of supported nickel catalysts using temperature programmed desorption of ammonia, *Applied Catalysis, A: General* 105, 251 (1993).

128. VERNON, P. D. F., GREEN, M. L. H., CHEETHAM, A. K.; ASHCROFT, A. T., Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas, and Carbon Dioxide as an Oxidising Agent for Methane Conversion, *Catalysis Today*, 13, 417-426 (1992).
129. WALLACE, D. W. & CIAPETTA, E. G., *Catalysis Reviens*, 5, 67-158 (1971).
130. WANG, Q. L., Désalumination de Zéolithes Y :Influence de la Méthode de Préparation sur les Propriétés Physicochimiques et Catalytiques des Échantillons Désalumines, Thèse de Doctorat Université de Poitiers (1989).
131. WANG, S., LU, G. Q., Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane Applied Catalysis B: Environm, 19, 267-277 (1998).
132. WANG, J. B., TAI, Y. L., DOW, W. P., HUANG, T. J., Study of ceriasupported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane, *Applied Catalysis*, 218, 69–79 (2001).
133. WANG, L., MURATA, K. INABA, M., Development of novel highly active and sulphur-tolerant catalysts for steam reforming of liquid hydrocarbons to produce hydrogen, *Applied Catalysis A: General*, 257, 43-47 (2004).
134. WATANABE, F., KYAW, K., SHIBATA, T., MATSUDA, H., HASATANI, M., Applicability of Zeolite For CO₂ Storage In A CaO-CO₂ High Temperature Energy Storage System, PII: S0196-891M00132-X (1997).
135. WEBB, P. A. & ORR, C., *Analytical Methods in Fine Particle Tecnology*, Micromerities Instruments Cooperation, Norcross, 58 (1997).

136. WEI, J. & IGLESIA, E., Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium, *Journal of Catalysis*, 225, 116-127 (2004).
137. WHITTINGTON, B. I., JIANG, C. J., TRIMM, D. L., Vehicle Exhaust Catalysis: I. The Relative Importance of Catalytic Oxidation, Steam Reforming and Water-Gas Shift Reactions, *Catalysis Today*, 26, 41-45 (1995).
138. ZHANG, Z., BAERNS, M., Hydrogen Formation by Steam-Reforming and Water-Gas Shift Reaction in the Oxidative Methane Coupling Reaction over Calcium Oxide-Cerium Dioxide Catalysts, *Applied Catalysis*, 75, 299-310 (1991).
139. ZHAO, Y., WOJCIECHOWSKI, B., The Consequences of Steam Dilution in Catalytic Cracking: II. Effect of Steam Dilution on the Selectivity and Mechanism in 2-Methylpentane Cracking over USHY, *Journal of Catalysis*, 163, 374-391 (1996).
140. ZHUANG, Q., KIN, Y., CHANG, L., Promoting Effect of Cerium Oxide in Supported Nickel Catalyst for Hydrocarbon Steam-Reforming, *Applied Catalysis*, 70, 1-8 (1991).

ANEXOS

ANEXO A

A – 1 Especificações da Zeólita NaY Comercial (CBV 100)

A zeólita CBV 100 fornecida pela Zeolyst possui as seguintes características:

ZEOLYST INTERNATIONAL

Document CBV_100.MSD HMIS Rating: 1,0,0

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

ZEOLYSTÔ CBV 100 Zeolite Na-Y

SECTION 1. IDENTIFICATION OF PRODUCT

MANUFACTURER..... Zeolyst International

ADDRESS..... Southpoint, P.O. Box 830, Valley Forge, PA
19482-0830

24-HOUR EMERGENCY TEL NO..... 610/651-4200

SALES NAME.....ZEOLYSTÔ CBV 100 Zeolite Na-Y

CHEMICAL NAME..... Zeolite type Y, sodium form

TSCA CAS REGISTRY NO.....This product is a mixture under TSCA. CAS
No. For identification purposes: 1344-00-9

DOT HAZARD CLASS..... N.A.

DOT SHIPPING NAME..... N.A.

SECTION 2. CHEMICAL AND PHYSICAL DATA

APPEARANCE & ODOR..... White powder. Odorless.

SPECIFIC GRAVITY..... Greater than 1.

SOLUBILITY IN WATER..... Negligible.

pH..... Water dispersions are alkaline -- pH = 9-11.

SECTION 3. FIRE, EXPLOSION AND REACTIVITY HAZARD DATA

FLASH POINT (° F).....Noncombustible.

SPECIAL FIRE FIGHTING PROCEDURES..... N.A.

STABILITY..... Stable.

CONDITIONS TO AVOID.....None known.

INCOMPATIBILITY (materials to avoid).....N.A.

HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS..... None.

SECTION 4. SPILLS AND DISPOSAL

ENVIRONMENTAL HAZARD.....No adverse effects known or suspected. Not a listed toxic chemical under SARA Title III §302, §304, or §313.

SPILLAGE..... Sinks in water. Sweep, scoop or vacuum discharged material. Flush residue with water. Observe environmental regulations.

WASTE DISPOSAL METHOD..... Landfill according to local, state, and federal regulations. Disposed material is not a RCRA Hazardous waste.

N.A. = Not Applicable

Document CBV_100.MSD

SECTION 5. HEALTH HAZARD DATA

EYE CONTACT.....May cause abrasion or irritation to eyes.

SKIN CONTACT..... May cause dehydration or irritation to skin.

INHALATION..... Dust may irritate respiratory tract.

INGESTION.....No known adverse effects.

CHRONIC HAZARDS.....No known chronic hazards. Not listed by OSHA, NTP or IARC as a carcinogen.

SIGNS AND SYMPTOMS OF EXPOSURE..... Sneezing, burning or itching in nose and throat (inhalation). Pain, redness and tearing (eye exposure). Itching or burning (skin exposure).

MEDICAL CONDITIONS AGGRAVATED BY EXPOSURE..... Asthma and lung diseases, skin diseases.

FIRST AID PROCEDURES.....In case of contact, immediately flush eyes or skin with plenty of water. Call a physician. Wash clothing before reuse.

SECTION 6. SPECIAL PROTECTION INFORMATION

RESPIRATORY PROTECTION.....Use NIOSH-certified dust respirator where dust occurs.

Observe OSHA regulations for respirator use (29 CFR 1910.134).

GLOVES..... Rubber where contact likely.

EYE PROTECTION.....Chemical goggles and/or face shield.

OTHER PROTECTIVE EQUIPMENT.....Safety shower and eyewash fountain should be within direct access.

PERSONAL HYGIENE.....Avoid contact with eyes, skin, and clothing. Avoid breathing dust. Wash thoroughly after handling. Wash contaminated clothing before re-use.

ENGINEERING CONTROL..... Use with adequate ventilation.

SECTION 7. SUBSTANCES FOR WHICH STANDARDS HAVE BEEN SET

OSHA Permissible Exposure Limit or ACGIH Threshold Limit Value have not been established. PQ

recommended Ceiling limit 5mg/m³ .

EXPOSURE ANALYSIS METHODS: NIOSH Manual of Analytical Methods, 3rd ed., Methods 0500 and 0600.

SECTION 8. SOURCE OF INFORMATION

John G. Blumberg Date: 06/17/96

N.A. = Not Applicable

A-2. Nomenclatura das Amostras

A série de amostras preparadas com diferentes teores do metal (Ni e Pt) suportado na zeólita NaY comercial (CBV 100), estão especificadas na Tabela A – 2. 1.

Tabela A-2.1. Nomenclatura das amostras preparadas a partir da zeólita NaY comercial (CBV 100).

% em peso teórico (Nominal)	Nomenclatura	
	Antes da Calcinação	Após a Calcinação
Níquel		
0,5	0,5%Ni/NaY	0,5%Ni/NaY
1,0	1,0%Ni/NaY	1,0%Ni/NaY
1,5	1,5% Ni/NaY	1,5%Ni/NaY
1,5	2,0% Ni/NaY	2,0%Ni/NaY

Tabela A-2.2. Nomenclatura das amostras preparadas a partir da zeólita NaY comercial (CBV 100).

% em peso teórico (Nominal)	Nomenclatura	
	Antes da Calcinação	Após a Calcinação
Platina		
0,5	0,5% Pt/NaY	0,5% Pt/NaY
1,0	1,0% Pt/NaY	1,0% Pt/NaY
1,5	1,5% Pt/NaY	1,5% Pt/NaY
2,0	2,0% Pt/NaY	2,0% Pt/NaY

A-3. Valores das Soluções Concentradas com o níquel e a platina.

A Tabela A-3.1 mostra os valores do peso molecular dos componentes utilizados para preparar a solução de níquel com seus respectivos valores.

Tabela A-3.1. Valores Calculados para a preparação da solução dos metais.

Impregnação Ni ou Pt				
	$[\text{Ni}(\text{NO}_3)] \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$	Ni	Pt
Peso Mol	290,81	387,08	58,69	195,09

A-4. Volumes Necessários de Solução de Metal Empregados na Preparação das Amostras.

Os volumes necessários para se obter às proporções do metal níquel desejado utilizando uma massa de zeólita de 4g para todas as amostras, estão apresentados nas Tabelas A-4.1 e A-4.2. Amostras foram preparadas com o teor de metal total igual a 0,5 , 1,0%, 1,5% e 2,0% (% peso).

Tabela A-4.1. Volume das soluções de níquel utilizadas para a preparação das amostras.

% em peso teórica (Nominal)	Volume da solução de [Ni(NO ₃)] H ₂ O(mL)	Volume de água (mL)
0,5	0,70	2,90
1,0	1,40	2,20
1,5	2,10	1,51
2,0	2,80	0,82

Tabela A-4.2. Volume das soluções de platina utilizadas para a preparação das amostras.

% em peso teórica (Nominal)	Volume da solução de [Pt(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂ (mL)	Volume de água (mL)
0,5	1,10	2,50
1,0	1,80	1,80
1,5	2,40	1,00
2,0	3,50	0,10

A-5. Cálculo da Cristalinidade pelo Método A.S.T.M. D 3906-80

O método A.S.T.M. D 3606-80 permite calcular a porcentagem de cristalinidade relativa de uma amostra por comparação de uma amostra padrão perfeitamente pura e cristalina (NaY, ReY, ...) através do somatório de determinados picos de difração.

1. Uma massa conhecida de zeólita é seca em estufa a 110°C por 1 hora. Em seguida, esse material é levado a um hidratador a 33% de umidade relativa (recipiente fechado contendo solução saturada de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sob a amostra) por 16 horas.
2. Obtém-se o espectro de difração entre 50° e $3^\circ 2\theta$.
3. Corrigem-se os angulas de reflexão da zeólita, adicionando a cada uma delas, a diferença entre o ângulo de reflexão calculado e o ângulo de reflexão da referência.
4. Medem-se as alturas das intensidades respectivas aos planos h k l apresentados na Tabela II da amostra (I_A) e da amostra (I_P):

Tabela A-5.1. Picos utilizados no cálculo do grau de cristalinidade.

Ângulo de difração (2θ)	Intensidade Relativa	Plano
10,0 ± 0,2	80	(2 2 0)
11,8 ± 0,2	80	(3 1 1)
15,7 ± 0,2	100	(3 3 1)
18,7 ± 0,2	40	(5 1 1), (3 3 3)
20,4 ± 0,3	80	(4 4 0)
23,7 ± 0,4	80	(5 3 3)
27,1 ± 0,5	40	(6 4 2)
30,8 ± 0,5	40	(8 2 2), (6 6 0)
31,5 ± 0,5	60	(5 5 5), (7 5 1)
34,2 ± 0,6	40	(6 6 4)

5. A porcentagem de cristalinidade relativa é calculada pela equação:

$$\%C_{RX} = \Sigma I_A / \Sigma I_P$$

A-6. Dados cristalográficos da zeólita NaY

Tabela A-6.1. Dados cristalográficos da zeólita NaY (Breck, 1984).

Ângulo de difração (2 θ)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa	Plano
6,07	14,29	100	(1 1 1)
9,95	8,75	9	(2 2 0)
11,70	7,46	24	(3 1 1)
15,44	5,68	44	(3 3 1)
18,52	4,76	23	(5 1 1), (3 3 3)
20,20	4,38	35	(4 4 0)
23,61	3,775	47	(5 3 3)
27,20	3,308	37	(6 4 2)
31,23	2,917	21	(6 6 0), (8 2 2)
31,95	2,858	48	(5 5 5), (7 5 1)
34,98	2,638	19	(6 6 4)

*Breck, D. W. e Flanigen, E. M., Molecular Sieves, In: Zeolite Molecular Sieves, R. E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, (1984).

Tabela A-6.2. Dados cristalográficos do Ni metálico *.
(JCPDS – ICDD, Ficha 4-850)

Ângulo de difração (2 θ)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa	Plano
98,448	1,0172	7	(2 2 2)
92,947	1,0624	20	(3 1 1)
76,372	1,246	21	(2 2 0)
51,847	1,762	42	(2 0 0)
44,509	2,034	100	(1 1 1)

* Sistema Cúbico, Grupo Espacial Fm3m (225)

Tabela A-6.3. Dados cristalográficos do NiO *.
(JCPDS – ICDD, Ficha 44-1159)

Ângulo de difração (2 θ)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa	Plano
74,409	1,2595	14	(1 1 3)
62,912	1,4761	25	(1 0 4)
62,856	1,4773	30	(1 1 0)
43,287	2,0885	100	(0 1 2)
37,25	2,4120	60	(0 0 3)

* Sistema Hexagonal, Grupo Espacial R-3m (166)

Tabela A-6.4. Dados cristalográficos da Pt metálica*.
(JCPDS – ICDD, Ficha 4-802)

Ângulo de difração (2θ)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa	Plano
85,714	1,1325	12	(2 2 2)
81,288	1,1826	33	(3 1 1)
67,456	1,3873	31	(2 2 0)
46,244	1,9616	53	(2 0 0)
39,766	2,265	100	(1 1 1)

* Sistema Cúbico, Grupo Espacial Fm3m (225)

Tabela A-6.5. Dados cristalográficos da PtO*.
(JCPDS – ICDD, Ficha 42-866)

Ângulo de difração (2θ)	Distância Interplanar (Å)	Intensidade Relativa	Plano
85,008	1,1401	13	(1 1 4)
70,559	1,3337	61	(2 0 2),(2 1 1)
60,069	1,5390	45	(1 0 3),(2 0 0)
54,333	1,6871	41	(1 1 2)
41,428	2,1778	28	(1 1 0)
33,536	2,6701	100	(0 0 2),(1 0 1)

* Sistema Tetragonal, Grupo Espacial P42/nmc (131)

Tabela A-6.6. Dados cristalográficos da PtO_2^* .
(JCPDS – ICDD, Ficha 43-1045)

Ângulo de difração (2θ)	Distância Interplanar (\AA)	Intensidade Relativa	Plano
54,122	1,6932	35	(2 1 1)
53,874	1,7004	29	(1 2 1)
40,153	2,244	13	(2 0 0)
39,745	2,266	16	(0 2 0)
34,855	2,572	70	(1 0 1)
34,743	2,580	61	(0 1 1)
27,957	3,189	100	(1 1 0)

* Sistema Ortorrômico, Grupo Espacial Pnm (58)

ANEXO B**B -1 Tempos de retenção dos produtos da reação de reforma a vapor do metano**

Para as condições de temperatura e pressão da coluna e vazão especificadas na Parte Experimental (item 4.7.3) os tempos dos produtos da reação estão especificados na Tabela B – 1.

Tabela B – 1. Tempo de retenção dos componentes.

Componente	Tempo de Retenção (min)
Hidrogênio	3,015
Dióxido de carbono	4,547
Monóxido de carbono	7,663
Metano	8,998