



HAL
open science

Reforma a Vapor Catalítica do Metano: Otimização da Produção e Seletividade em Hidrogênio por Absorção in situ do CO₂ Produzido

Moisés Rômolos Cesário

► **To cite this version:**

Moisés Rômolos Cesário. Reforma a Vapor Catalítica do Metano: Otimização da Produção e Seletividade em Hidrogênio por Absorção in situ do CO₂ Produzido. Other. Université de Strasbourg; Universidade federal do Rio Grande do Norte (Natal, Brésil), 2013. Portuguese. NNT : 2013STRAF059 . tel-00999401

HAL Id: tel-00999401

<https://theses.hal.science/tel-00999401>

Submitted on 3 Jun 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé
(ICPEES) – UMR 7515**

THÈSE

présentée par

Moisés Rômolos CESÁRIO

soutenue le : **29 Avril 2013**

pour obtenir le grade de

Docteur de l'université de Strasbourg

Discipline / Spécialité : Chimie Physique / Chimie des Matériaux en Catalyse Hétérogène

**Vaporeformage catalytique du méthane :
amélioration de la production et de la
sélectivité en hydrogène par absorption in
situ du CO₂ produit**

THÈSE dirigée par :

Mme COURSON Claire

Dr, Université de Strasbourg

Mme MELO Dulce Maria de Araújo

Pr, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

RAPPORTEURS :

LONGO Elson

Pr, Universidade Estadual Paulista

ARAÚJO Ofélia de Queiroz Fernandes

Pr, Universidade Federal do Rio de Janeiro

MEMBRES DU JURY :

LOUIS Benoît

Dr, Université de Strasbourg

BARROS Braúlio Silva

Dr, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

KIENNEMANN Alain

Pr, Université de Strasbourg

Moisés Rômolos Cesário

Reforma a Vapor Catalítica do Metano: Otimização da Produção e Seletividade em Hidrogênio por Absorção *in situ* do CO₂ Produzido.

Tese submetida à Universidade Federal do Rio Grande do Norte e Universidade de Estrasburgo como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Química

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Dulce Maria de Araújo Melo, UFRN – Natal/ Brasil
Dr^ª. Claire Courson, UNISTRA – Strasbourg/ França

NATAL – STRASBOURG

2013

Nous vivons dans le présent et regardons vers l'avenir. Le passé est figé dans la mémoire, mais quand quelque chose marque, nous voulons alors que le passé devienne le présent et le futur. La chimie: Passé, Présent et Futur. (Moisés Rômolos)

Aos meus pais e irmãos que sempre me incentivaram a ter perseverança e dedicação nas minhas realizações acadêmicas.

AGRADECIMENTOS

Esta tese representa para mim uma grande conquista acadêmica, repleta de dificuldades superadas pela minha perseverança e dedicação, como também, pelas contribuições de pessoas que, para tal realização, tenho a agradecer:

Aos meus orientadores professores Dra. Dulce Maria de Araújo Melo, Dr. Alain Kiennemann, Dr. Bráulio Silva Barros e Dra. Claire Courson, pela oportunidade de ser seu orientando, pelo incentivo na busca do crescimento acadêmico e pelas suas amizades.

À minha pequenina filha Maria Luiza, aos meus sobrinhos Jônata, Rosicléia, Mislânia e Sayonara, aos meus pais Raimundo e Maria, aos meus Irmãos Marlenilson, Rosicleide e Márcio, as minhas cunhadas Vanuza e Samanda e meu cunhado Jonas, pelo apoio, companheirismo e paciência ao longo da realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratoire de Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC)/ Université de Strasbourg (UdS), Ingrid, Agnieszka, Alexey, Fabien, Mirella, Gilles, Laetitia, Kilian, Gwenaelle, Nicolas, Oumesh, Ksenia, Marcela, Márcia e Alfonso pela paciência e ajuda na operação dos equipamentos, sem isto nada seria possível, como também pelo companheirismo e amizade. À amiga Francine e professora Anne-Cécile pelas suas ajudas e comunicação no dia-a-dia.

Aos técnicos e/ou laboratoristas responsáveis pelos equipamentos das análises, em especial a Yvan Zimmermann, pelo empenho na realização dos trabalhos, sem a sua contribuição seria difícil progredir na pesquisa.

Aos amigos Michel, Gustavo, Alan, Patrícia, Augusto, Carla, Thiago, Thamara, Rita, Daniela, Barbara, Michelle, Hudson e Angélica pelas ajudas extras- laboratório na cidade de Strasbourg e pelas suas amizades.

Aos amigos dos laboratórios de Engenharia de Materiais (LEM) e Análises Térmicas e Materiais (LATMAT), Daniel Macedo, Grazielle, Patrícia Pimentel, Rosane, Flávia, Rodrigo Melo, Rodolfo, Auristela, Rosivânia, Debora, José Antônio, Rodrigo Santiago, Maryelze, Tiago Renovato, Asenete, Rayssa, Lídia Gabriela e Shelda pelo compartilhamento de ideias rumo à produção científica e pelas suas amizades.

Aos amigos Daniel Freitas, Danyelle Medeiros, Josefa, Kélya, Vicente, Késia, Kytéria e Ronilson pelo companheirismo.

A ARMIL Mineração do Nordeste pelos fornecimentos dos minerais.

Ao colégio Doutoral Europeu de Strasbourg (CDE), por ter concedido a oportunidade de ser seu membro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES – DS e PDEE) e Égide (programa de excelência Eiffel) pelos apoios financeiros concedidos.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 -	Reservas mundiais provadas de gás natural ^(3,4)	27
Figura 1.2 -	Infraestrutura do Hidrogênio para uso com fins energéticos ^(7,8)	28
Figura 2.1 -	Emissões antropogênicas de gases estufa em 2009 ^(9,10)	33
Figura 2.2 -	As emissões mundiais de CO ₂ por setor para 2007 ^(4,11)	34
Figura 2.3 -	Esquema da rota de oxidação para a captura de CO ₂	36
Figura 2.4 -	Esquema da rota de pós-combustão para captura de CO ₂	36
Figura 2.5 -	Esquema da rota de pré-combustão para a captura de CO ₂ ...	38
Figura 2.6 -	Representação esquemática do processo de combustão por looping químico ⁽²³⁾	39
Figura 2.7 -	Termograma indicando os diferentes mecanismos de controle para um ciclo completo de carbonatação-calцинаção de óxido de cálcio.....	45
Figura 2.8 -	Curva de equilíbrio para a captura de CO ₂ : as setas referem-se aos sistemas à pressão ambiente ^(51,52)	47
Figura 2.9 -	Acoplamento de dois reatores leito fluidizado (FB) para a produção contínua de um gás rico em H ₂ a partir de um processo de gaseificação de biomassa.....	59
Figura 2.10 -	Efeito da temperatura e da razão molar absorvente/metano sobre o equilíbrio de conversão do metano no caso de reforma a vapor (do Inglês steam reforming – SR) e reforma a vapor otimizada por absorção (do inglês sorption enhanced steam reforming – SER). Razão molar H ₂ O/CH ₄ = 3 em 1,0 atm.....	62
Figura 2.11 -	Efeito da temperatura e da razão molar vapor/metano sobre o equilíbrio de conversão do metano no caso de SR e SER. Razão molar CaO/CH ₄ = 1 em 1,0 atm.....	63
Figura 2.12 -	Diagrama esquemático de preparação do absorvente.....	69
Figura 3.1 -	Diagrama ilustrando o procedimento de preparação dos	

	absorbantes por autocombustão assistida por microondas.....	74
Figura 3.2 -	Diagrama ilustrando o procedimento de preparação dos catalisadores por autocombustão assistida por microondas....	76
Figura 3.3 -	Esquema experimental para absorção de CO ₂	85
Figura 3.4 -	Esquema experimental para a reforma a vapor do metano.....	86
Figura 3.5 -	Esquema experimental para a reforma otimizada por absorção de CO ₂	88
Figura 3.6 -	Esquema experimental para a reforma otimizada por absorção para a primeira etapa bis (processo de regeneração do absorbante).....	89
Figura 3.7 -	Esquema experimental para a reforma otimizada por absorção para a segunda e terceira etapa (dois ciclos de regeneração do absorbante).....	89
Figura 3.8 -	Esquema experimental para reação de deslocamento gás água.....	90
Figura 4.1 -	Padrões de difração de raios X das amostras como preparadas e calcinadas: (a) CA4c, (b) CA8c e (c) CA27c – (superior); (a) CA4cc, (b) CA8cc e (c) CA27cc – (inferior).....	93
Figura 4.2 -	Padrões de difração de raios X das amostras como preparadas e calcinadas: (a) CA4n, (b) CA8n e (c) CA27n – (superior); (c) CA27nc (inferior).....	94
Figura 4.3 -	Padrões de difração de raios X das amostras impregnadas: (a) Ni-CA4cc, (b) Ni-CA8cc, (c) Ni-CA27cc – (superior); (a) Ni-CA4n, (b) Ni-CA8n, (c) Ni-CA27n – (inferior).....	97
Figura 4.4 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos suportes: (a) CA27cc, (b) Ni-CA27n e (c) Ni-CA27nc.....	99
Figura 4.5 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores: (a) Ni-CA27cc, (b) Ni-CA27n e (c) Ni-CA27nc...	100
Figura 4.6 -	Perfis de redução à temperatura programada (TPR) das amostras: Ni-CA4cc, Ni-CA8cc e Ni-CA27cc – (superior); Ni-CA4n, Ni-CA8n e Ni-CA27n – (inferior).....	101
Figura 4.7 -	Padrões de difração de raios X das amostras analisadas após TPR: (a) Ni-CA4cc, (b) Ni-CA8cc, (c) Ni-CA27cc –	

	(superior); Ni-CA4n (a), Ni-CA8n (b), Ni-CA27n – (inferior).....	102
Figura 4.8 -	Conversão de CH ₄ observada durante a reforma a vapor do metano em função da temperatura da reação. Condições de reação: Fluxo molar (Ar = 40 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 5 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 5 mL min ⁻¹); razão molar H ₂ O/CH ₄ = 1; 0,2 g de catalisador.....	104
Figura 4.9 -	Seletividade em CO como função da temperatura de reação.....	106
Figura 4.10 -	Seletividade em CO ₂ como função da temperatura de reação.....	107
Figura 4.11 -	Fração molar dos produtos em função da temperatura de reação usando os catalisadores Ni-CA4,8,27cc.....	108
Figura 4.12 -	Fração molar dos produtos em função da temperatura de reação usando os catalisadores Ni-CA4,8,27n.....	109
Figura 4.13 -	Razão H ₂ /CO como função da temperatura de reação.....	111
Figura 4.14 -	Padrões de difração de raios X das amostras analisadas após os testes catalíticos: (a) Ni-CA4cc, (b) Ni-CA8cc, (c) Ni CA27cc (superior); Ni-CA4n (a), Ni-CA8n (b), Ni-CA27n (inferior).....	112
Figura 4.15 -	Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (a) Ni-CA4cc, (b) Ni-CA8cc, (c) Ni-CA27cc, (d) Ni-CA4n, (e) Ni-CA8n, (f) Ni-CA27n, após reação de reforma a vapor do metano.....	114
Figura 4.16 -	Espectros de infravermelho dos catalisadores: (a) Ni-CA4cc, (b) Ni- CA8cc, e (c) Ni-CA27cc (superior), (a) Ni-CA4n, (b) Ni-CA8n e (c) Ni-CA27n (inferior) após a reação de reforma a vapor do metano.....	116
Figura 4.17 -	Perfis de (a) dessorção à temperatura programada (TPD) e de (b) oxidação à temperatura programada (TPO) das amostras: Ni-CA4cc e Ni-CA4n.....	117
Figura 4.18 -	Padrões de difração de raios X do precursor natural (calcita): (a) natural e (b) calcinada a 900 °C/2h.....	119
Figura 4.19 -	Padrões de difração de raios X dos suportes obtidos por	

	diferentes métodos de síntese: (a) CA48L, (b) CA65L, (c) CA75L e (d) CA90L – (superior); (a) CA48M, (b) CA65M, (c) CA75M e (d) CA90M – (inferior).....	120
Figura 4.20 -	Comparação da capacidade de absorção cíclica dos suportes CA75L, CA75M, CA90L e CA90M (Absorção: 650 °C, 30 min, 10% CO ₂ ; dessorção: 800 °C, 10 min, 100% He).....	122
Figura 4.21 -	Padrões de difração de raios X dos catalisadores: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M.....	126
Figura 4.22 -	Perfis de TPR dos catalisadores: M-Ni5-CA75M, M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M.....	127
Figura 4.23 -	Padrões de difração de raios X dos catalisadores após TPR: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M.....	128
Figura 4.24 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) M- Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M.....	129
Figura 4.25 -	Comparação da capacidade cíclica dos catalisadores M-Ni5-CA75M, M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M (Absorção: 650 °C, 30 min, 10% CO ₂ ; dessorção: 800 °C, 10 min, 100% He).....	130
Figura 4.26 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção dos catalisadores em função do tempo (primeira etapa): (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M, (c) M-Ni15-CA75M. Condições de Reação (CR2): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 1,0 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 3,0 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 1,0 g, razão molar H ₂ O/CH ₄ = 3; temperatura = 650 °C.....	132
Figura 4.27 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ do catalisador M-Ni5-CA75M em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1° ciclo de carbonatação-calcinação e (c) terceira etapa após o 2° ciclo de carbonatação-calcinação. Condições de Reação (CR3): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 1,0 mL min ⁻¹ ,	

	H ₂ O = 3,0 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 1,0 g, razão molar H ₂ O/CH ₄ = 3; temperatura = 650 °C.....	134
Figura 4.28 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ do catalisador M-Ni10-CA75M em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1° ciclo de carbonatação-calcinação e (c) terceira etapa após o 2° ciclo de carbonatação-calcinação. Condições de Reação (CR3).....	135
Figura 4.29 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ do catalisador M-Ni15-CA75M em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1° ciclo de carbonatação-calcinação e (c) terceira etapa após o 2° ciclo de carbonatação-calcinação. Condições de Reação (CR3).....	136
Figura 4.30 -	Padrões de difração de raios X dos catalisadores: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M após testes de reforma otimizada por absorção de CO ₂ . 1ª Etapa (superior) e 1ª Etapa bis (inferior).....	138
Figura 4.31 -	Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M após a reforma otimizada por absorção de CO ₂ (1ª Etapa).....	139
Figura 4.32 -	Espectros de infravermelho dos catalisadores: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M após a reforma otimizada por absorção de CO ₂ . Condições de Reação (CR2) - 1ª Etapa (superior) e 1ª Etapa bis (inferior).....	140
Figura 4.33 -	Perfis de (a) dessorção à temperatura programada (TPD) e de (b) oxidação à temperatura programada (TPO) das amostras: M-Ni5- CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M. Condições Reação (CR2) - 1ª Etapa.....	141
Figura 4.34 -	Padrões de difração de raios X dos catalisadores: (a) I-Ni-CA48L, (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L (superior); (a) I-Ni-CA48M, (b) I-Ni-CA65M, (c) I-Ni-CA75M e	

	(d) I-Ni-CA90M – (inferior).....	144
Figura 4.35 -	Padrão de difração de raios X do catalisador: Ni-CaO.....	145
Figura 4.36 -	Perfis de TPR dos catalisadores: (a) I-Ni-CA48L, (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L – (superior); (a) I-Ni-CA48M; (b) I-Ni-CA65M, (c) I-Ni-CA75M e (d) I- Ni-CA90M – (inferior).....	147
Figura 4.37 -	Perfis de TPR do catalisador Ni-CaO.....	148
Figura 4.38 -	Padrões de difração de raios X dos catalisadores após a análise de TPR: (a) I-Ni-CA48L, (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L - (superior); (a) I-Ni-CA48M; (b) I-Ni-CA65M, (c) I-Ni-CA75M e (d) I- Ni-CA90M – (inferior).....	149
Figura 4.39 -	Padrões de difração de raios X do catalisador NiO-CaO após a análise de TPR.....	150
Figura 4.40 -	Imagens de MEV das amostras: (a) I-Ni-CA48L, (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L, (d) I-Ni-CA90L, (e) I-Ni-CA48M, (f) I-Ni-CA65M, (g) I-Ni- CA75M e (h) I-Ni-CA90M.....	151
Figura 4.41 -	Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das amostras: (a) I-Ni-CA75L e (b) I-Ni-CA75M.....	152
Figura 4.42 -	Comparação da capacidade de absorção cíclica dos catalisadores: I-NiO-CaO, I-Ni-CA75L, I-Ni-CA75M, I-Ni-CA90L e I-Ni-CA90M (Absorção: 650 °C, 30 min, 10% CO ₂ ; dessorção: 800 °C, 10 min, 100% He).....	153
Figura 4.43 -	Teste de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ do suporte CAXL ou CAXM (branco). Condições de Reação: Taxa de fluxo (Ar = 20 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 2,5 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 7,5 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar H ₂ O/CH ₄ = 3; temperatura = 650 °C.....	155
Figura 4.44 -	Teste de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ usando Ni-CaO (branco). Condições de Reação (CR2): (a) Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 1,0 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 1,0 mL min ⁻¹), razão molar H ₂ O/CH ₄ = 1; (b) Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 1,0 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 3,0 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar	

	H ₂ O/CH ₄ = 3; temperatura = 650 °C.....	156
Figura 4.45 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ dos catalisadores (a) I-Ni-CA48L; (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L. Condições de Reação (CR1): Taxa de fluxo (Ar = 20 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 2,5 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 7,5 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar H ₂ O/CH ₄ = 3; temperatura = 650 °C.....	157
Figura 4.46 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ dos catalisadores (a) I-Ni-CA48M; (b) I-Ni-CA65M, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M. Condições de Reação (CR1): Taxa de fluxo (Ar = 20 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 2,5 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 7,5 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar H ₂ O/CH ₄ = 3; temperatura = 650 °C.....	158
Figura 4.47 -	Conversão de CH ₄ observada sob os catalisadores durante a reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ em função do tempo de reação. Condições de Reação (CR1).....	161
Figura 4.48 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ dos catalisadores em função do tempo (primeira etapa): (a) I-Ni-CA75L, (b) I-Ni-CA90L, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M. Condições de Reação (CR2): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 1,0 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 3,0 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar H ₂ O/CH ₄ = 3; temperatura = 650 °C.....	162
Figura 4.49 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ do catalisador I-Ni-CA75L em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1° ciclo de carbonatação-calcinação e (c) terceira etapa após o 2° ciclo de carbonatação-calcinação. Condições de Reação (CR3): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 1,0 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 3,0 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 1,0 g, razão molar H ₂ O/CH ₄ = 3; temperatura = 650 °C.....	165
Figura 4.50 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por	

	absorção de CO ₂ do catalisador I-Ni-CA90L em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1° ciclo de carbonatação-calcinação e (c) terceira etapa após o 2° ciclo de carbonatação-calcinação. Condições de Reação (CR3).....	166
Figura 4.51 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ do catalisador I-Ni-CA75M em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1° ciclo de carbonatação-calcinação e (c) terceira etapa após o 2° ciclo de carbonatação-calcinação. Condições de Reação (CR3).....	168
Figura 4.52 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ do catalisador I-Ni-CA90M em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1° ciclo de carbonatação-calcinação e (c) terceira etapa após o 2° ciclo de carbonatação-calcinação. Condições de Reação (CR3).....	169
Figura 4.53 -	Padrões de difração de raios X dos catalisadores: (a) I-Ni-CA48L, (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L (superior); (a) I-Ni-CA48M; (b) I-Ni-CA65M, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M (inferior) após a reforma otimizada por absorção de CO ₂ - Condições de Reação (CR1).....	171
Figura 4.54 -	Padrões de difração de raios X dos catalisadores: (a) I-Ni-CA75L, (b) I-Ni-CA75M, (c) I-Ni-CA90L e (d) I-Ni-CA90M após a reforma otimizada por absorção de CO ₂ . Condições de Reação (CR2) – 1ª Etapa (superior) e (a) I-Ni-CA75L, (b) I-Ni-CA75M, (c) I-Ni-CA90L e (d) I-Ni-CA90M – Condições de Reação (CR3), 1ª Etapa bis (inferior).....	172
Figura 4.55 -	Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (a) I-Ni-CA75L, (d) I-Ni-CA90L, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M após a reforma otimizada por absorção de CO ₂ . Condições de Reação (CR2) – 1ª Etapa.....	173
Figura 4.56 -	Espectros de infravermelho dos catalisadores: (a) I-Ni-	

	CA75L, (b) I-Ni-CA75M, (c) I-Ni-CA90L, e (d) I-Ni-CA90M após a reforma otimizada por absorção de CO ₂ . Condições de Reação (CR2) - 1 ^a Etapa (superior) e Condição de Reação (CR3) – 1 ^a Etapa bis (inferior).....	174
Figura 4.57 -	Perfis de (a) dessorção à temperatura programada (TPD) e de (b) oxidação à temperatura programada (TPO) das amostras: I-Ni-CA75L, I-Ni-CA90L, I-Ni-CA75M e I-Ni-CA90M. Condições de Reação (CR2) – 1 ^a Etapa.....	176
Figura 4.58 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ e reação de deslocamento gás-água em função do tempo usando os catalisadores: (a) I-Ni-CA75M, (b) I-Ni-CA90M, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L. Condições de Reação (CR3): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 1,0 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 1,0 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 1,0 g, razão molar H ₂ O/CH ₄ = 1; temperatura = 650 °C.....	178
Figura 4.59 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO ₂ e reação de deslocamento gás-água em função do tempo usando os catalisadores: (a) I-Ni-CA75M, (b) I-Ni-CA90M, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L. Condições de Reação (CR3): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 1,0 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 3.0 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 1,0 g, razão molar H ₂ O/CH ₄ = 3; temperatura = 650 °C.....	179
Figura 4.60 -	Comparação da capacidade cíclica dos catalisadores I-Ni-CA75L, I-Ni-CA75M e M-Ni5-CA75M (Absorção: 650 °C, 30 min, 10% CO ₂ ; dessorção: 800 °C, 10 min, 100% He).....	183
Figura 4.61 -	Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção dos catalisadores de longa duração (50h): (a) I-Ni-CA75M e (b) M-Ni5-CA75M. Condições de Reação (CR2): Taxa de fluxo= 26 mL min ⁻¹ , CH ₄ = 1,0 mL min ⁻¹ , H ₂ O = 3,0 mL min ⁻¹); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar H ₂ O/CH ₄ = 3; temperatura = 650 °C.....	185

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 -	Reagentes utilizados.....	72
Tabela 3.2 -	Preparação de suportes e catalisadores para reforma a vapor do metano.....	77
Tabela 3.3 -	Preparação de suportes para reforma a vapor do metano otimizada por absorção.....	78
Tabela 3.4 -	Preparação de catalisadores para reforma a vapor do metano otimizada por absorção.....	79
Tabela 4.1 -	Área superficial das amostras.....	98
Tabela 4.2 -	Área superficial dos suportes.....	121
Tabela 4.3 -	Variação da capacidade de absorção (%) e quantidade de CO ₂ absorvida após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção dos adsorventes.....	123
Tabela 4.4 -	Área superficial e composição da fase ativa por análise elementar (ICP) dos catalisadores obtidos por autocombustão assistida por micro-ondas.....	126
Tabela 4.5 -	Variação da capacidade de absorção (%) e quantidade de CO ₂ absorvida após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção dos catalisadores AAM.....	130
Tabela 4.6 -	Área superficial das amostras e composição da fase ativa por análise elementar (ICP) dos catalisadores.....	146
Tabela 4.7 -	Variação da capacidade de absorção (%) e quantidade de CO ₂ absorvida após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção.....	154
Tabela 4.8 -	Variação da capacidade de absorção (%) e quantidade de CO ₂ absorvida (mol/gCaO) após trinta ciclos de carbonatação/calцинаção.....	184

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AIE	Agência Internacional de Energia
ASU	Air Separation Unit (Unidade de Separação de Ar)
CCS	CO ₂ Capture and Storage (Tecnologia de Captura e Armazenamento de CO ₂)
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle (Ciclo Combinado com Gaseificação Integrada)
CLC	Chemical Looping Combustion (Combustão por Looping Químico)
SR	Steam Reforming (Reforma a Vapor)
SER	Sorption Enhanced Steam Reforming (Reforma a Vapor Otimizada por Absorção)
FICFB	Fast Internally Circulating Fluidized Bed (Circulação rápida em leito fluidizado)
TGA	Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)
BET	Área Superficial Específica
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
ICP	Inductively Coupled Plasma (Plasma Indutivamente Acoplado)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
TPR	Temperature Programmed Reduction (Redução a Temperatura Programada)
TPD	Temperature Programmed Desorption (Dessorção Temperatura Programada)
TPO	Temperature Programmed Oxidation (Oxidação a Temperatura Programada)

RESUME DE LA THESE DE DOCTORAT CESÁRIO Moisés Rômolos
Thèse réalisée en cotutelle entre l' Université de Strasbourg et l'Université de Rio Grande do Norte (Natal, Brésil)

Les thématiques de recherche liées à l'énergie et à l'environnement ont pris une importance considérable au cours de ces dernières années avec les besoins en énergie propre telle que l'hydrogène. Actuellement, et pour de nombreuses années encore, l'essentiel de l'hydrogène est obtenu par vaporeformage catalytique de méthane selon la réaction (1) :



La Figure 1 ci-dessous donne un aperçu des réserves mondiales de méthane dans le monde

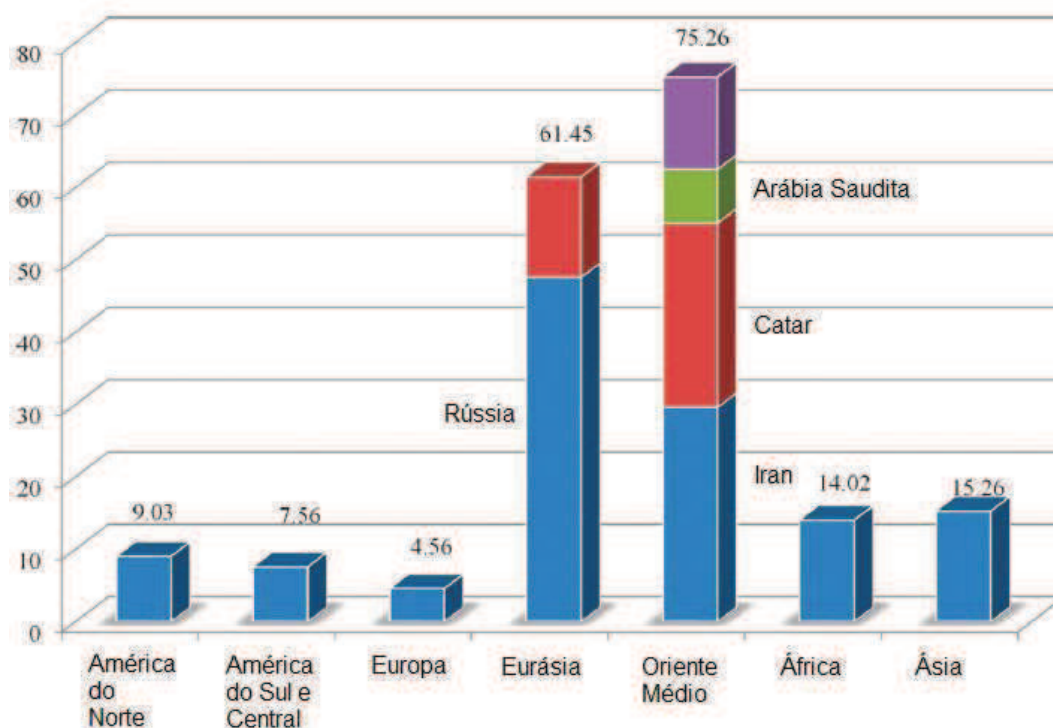


Figure 1 : Réserves mondiales prouvées de gaz naturel (adapté de la référence 4).

Cette réaction catalytique se produit à température élevée ($T \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$), à faible pression (1-5 bar) et avec un excès d'eau pour favoriser, sous forme de CO ou CO₂, l'élimination des dépôts carbonés provenant de la dissociation du méthane. Le vaporeformage est favorisé par la présence de catalyseurs métalliques (Ni) supportés

(alumine) et dopés par des oxydes d'alcalino-terreux (MgO, CaO) pour compenser l'acidité de l'alumine. La réaction de vaporeformage est toujours accompagnée de la réaction équilibrée de conversion du gaz à l'eau (2) :



Celle-ci permet d'augmenter la production globale d'hydrogène mais conduit à la formation de CO₂ indésirable en particulier pour l'environnement. Il serait intéressant à l'avenir de limiter la formation de CO₂ pour prendre en compte ces problèmes. Une des solutions envisageables est de piéger le CO₂ sur un absorbant puis de régénérer l'absorbant par chauffage avant un nouveau cycle d'absorption.

Le CO₂ produit lors de la désorption est à la fois concentré et purifié donc disponible pour une valorisation chimique ultérieure en produit énergétique (CH₄) ou une matière première chimique (CH₃OH). L'absorbant le plus utilisé est l'oxyde de calcium qui intervient selon la réaction réversible



A la lecture des réactions 1 à 3, on constate que l'absorption sur CaO du CO₂ produit au cours des réactions 1 et 2, permet d'une part de compenser en très grande partie la très forte endothermicité de la réaction de vaporeformage mais aussi de déplacer la réaction (1) vers une formation d'hydrogène plus importante. L'effet positif de l'absorption de CO₂ est maximum pour des températures basses. La thermodynamique de la réaction d'absorption (Figure 1) montre qu'il ne faut pas dépasser des températures de 700°C pour que cet effet reste important.

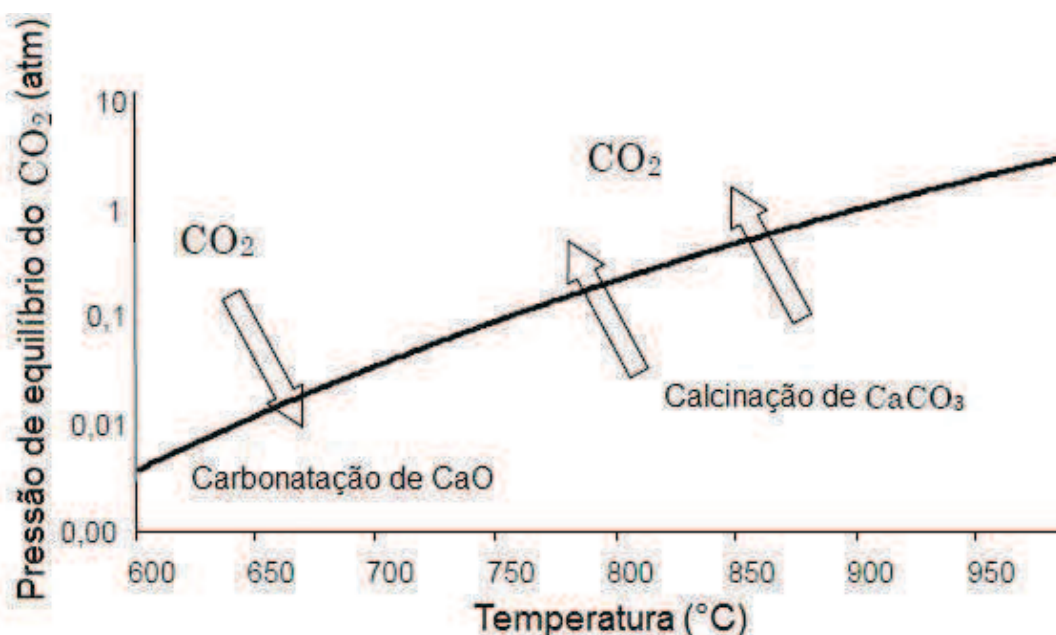


Figure 2 - Courbe d'équilibre pour la capture du CO₂. Les flèches se réfèrent aux systèmes de pressions ambiantes (adapté de la référence 51).

Il se pose alors un premier défi qui est la nécessité d'avoir une activité en vaporeformage suffisante à des températures non usuelles de 650-700°C au lieu de 800-900°C utilisées actuellement. Pour cela, un travail sur la nature du catalyseur et sur sa préparation est indispensable. Un second défi est de maintenir la capacité d'absorption du CaO à un haut degré d'efficacité après de nombreux cycles d'absorption-désorption. L'absorption de CO₂ sur CaO est représenté par le diagramme suivant. Sur ce

diagramme, on voit les deux phases successives d'absorption de CO₂. Une première phase rapide contrôlée par la cinétique et une seconde phase plus lente contrôlée par la diffusion.

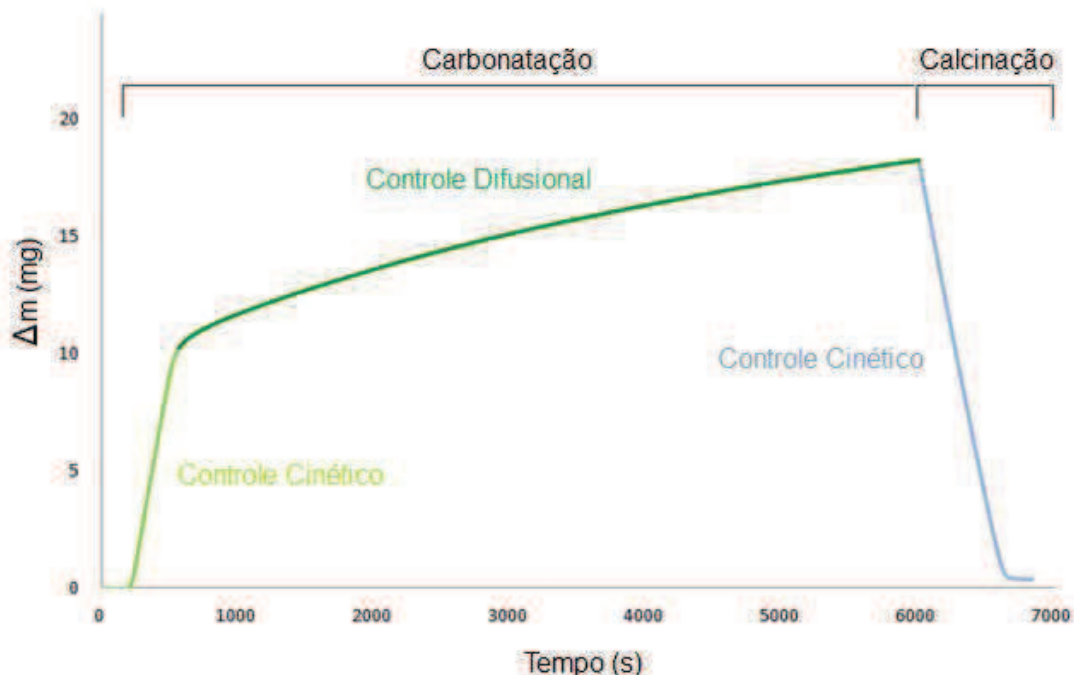


Figure 3 - Aperçu des différents mécanismes de contrôle dans un cycle complet de carbonation- décarbonation de CaO (adapté de la référence 9).

Il est de plus longuement décrit dans la littérature, une forte diminution de la capacité d'absorption de CO₂ par CaO en relation avec le temps et nombre de recyclages. Ceci est lié au frittage des particules de CaO et à la baisse de surface spécifique de l'absorbant.

Une des solutions possibles pour améliorer le vieillissement du système est de disperser CaO sur un support en prenant bien soin que le support choisi n'entre pas en interaction forte avec le métal et qu'une éventuelle interaction avec CaO puisse être contrôlée.

Un autre point important est la localisation, dans la chaîne réactionnelle, de l'absorption de CO₂. Quatre possibilités sont décrites dans la littérature : oxycombustion, précombustion, combustion avec looping chimique et post-combustion pour cette localisation. La capture de CO₂ après réaction a été choisie dans notre travail de thèse. Son principe est résumé sur la Figure 4 :

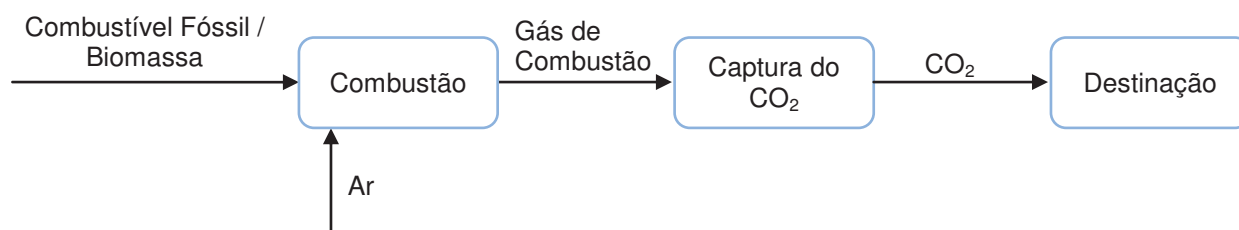


Figure 4 : Schéma de principe de la post-combustion pour la capture de CO₂.

Ce travail de thèse réalisé en cotutelle avec l'Université de Rio Grande do Norte (Natal, Brésil) avait deux objectifs majeurs :

- Le design d'un catalyseur actif en vaporeformage du méthane à une température aussi basse que possible (600-700°C),
- Le design d'un matériau bi-fonctionnel capable d'absorber le CO₂ produit lors de la réaction, d'être régénéré facilement et de garder une grande efficacité sur une longue période.

A ces impératifs catalytiques s'ajoutent des impératifs économiques et environnementaux : faible coût du système catalytique et recyclage d'un CO₂ facile à valoriser.

Notre choix s'est porté sur un système catalytique à base de nickel (5-10% en poids de catalyseur) déposé sur alumine et promu par un alcalino-terreux (CaO). Le promoteur ou le support pourront ou non avoir des propriétés de transporteur d'oxygène (oxygène mobile de la matrice) pour favoriser une oxydation de CO en CO₂ et la sélectivité vers l'hydrogène.

Le travail de thèse a été divisé en cinq parties :

1- Introduction et objectifs du travail

2- Revue bibliographique incluant :

- a) Emissions de CO₂
- b) Techniques d'absorption de CO₂
- c) Procédés d'obtention de l'hydrogène
- d) Méthodes de préparation du matériau catalytique

3- Méthodologie expérimentale

- a) Réactifs utilisés
- b) Préparation des supports de catalyseurs par autocombustion assistée par microondes et hydratation-calcination
- c) Préparation des catalyseurs par imprégnation de sel de nickel ou par autocombustion assistée par microondes
- d) Caractérisations des supports et catalyseurs
 - 1-Analyse thermogravimétrique (ATG)
 - 2-Analyse de surface spécifique (BET)
 - 3-Diffraction de rayons X (DRX)
 - 4-Infra-rouge (FT-IR)
 - 5-Microscopies électroniques (MEB et TEM)
 - 6-Réduction à température programmée (RTP)
 - 7-Désorption et oxydation à température programmée (TPD et TPO)

4- Résultats de réactivité et discussions

- a) Catalyseurs préparés par imprégnation :
 - 1-réactivité catalytique en vaporeformage du méthane
 - 2-caractérisations après tests
- b) Catalyseurs préparés par autocombustion assistée par microondes
 - 1-capacité d'absorption de CO₂
 - 2-réactivité catalytique en vaporeformage du méthane
 - 3-caractérisations après tests
- c) Catalyseurs optimisés pour l'absorption de CO₂ et pour le vaporeformage du méthane à basse température
 - 1-capacité d'absorption de CO₂

- 2-réactivité catalytique en vaporeformage du méthane
- 3-caractérisations après tests
- d) Tests de réactivité de longue durée –faisabilité du concept de départ

5-Conclusions

Méthodologie expérimentale de préparations

La première partie du travail a été consacrée à la méthode de préparation de l'ensemble support-promoteur ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) puis au dépôt du précurseur de nickel sur cet ensemble. Pour cela, plusieurs méthodes ont été analysées dont une méthode par imprégnation et une méthode innovante d'autocombustion assistée par micro-ondes.

Les Figures 5 et 6 illustrent respectivement le procédé de préparation des absorbants et des catalyseurs par auto-combustion assistée par micro-ondes

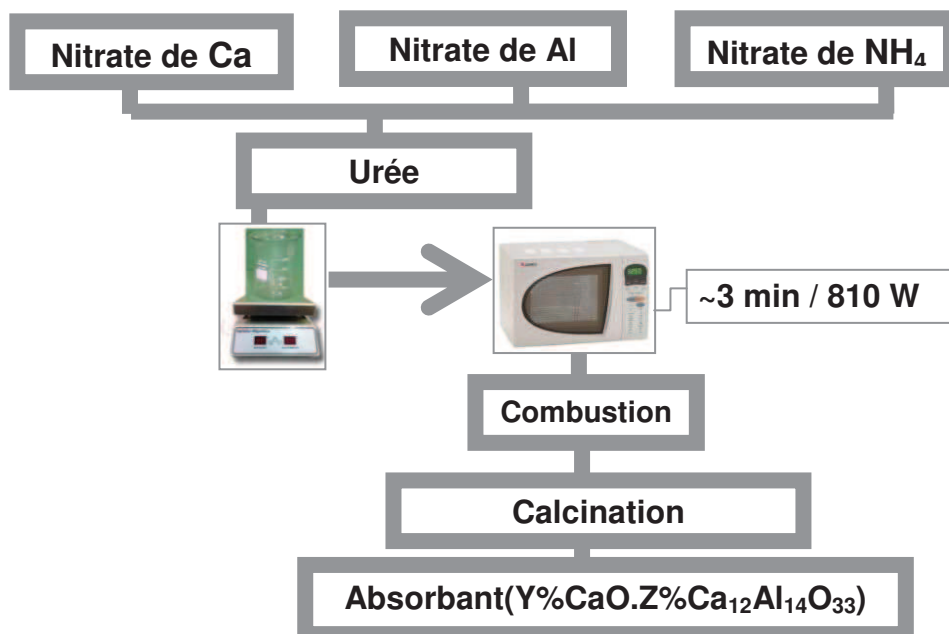


Figure 5 - Procédé de préparation des absorbants par auto-combustion assistée par micro-ondes

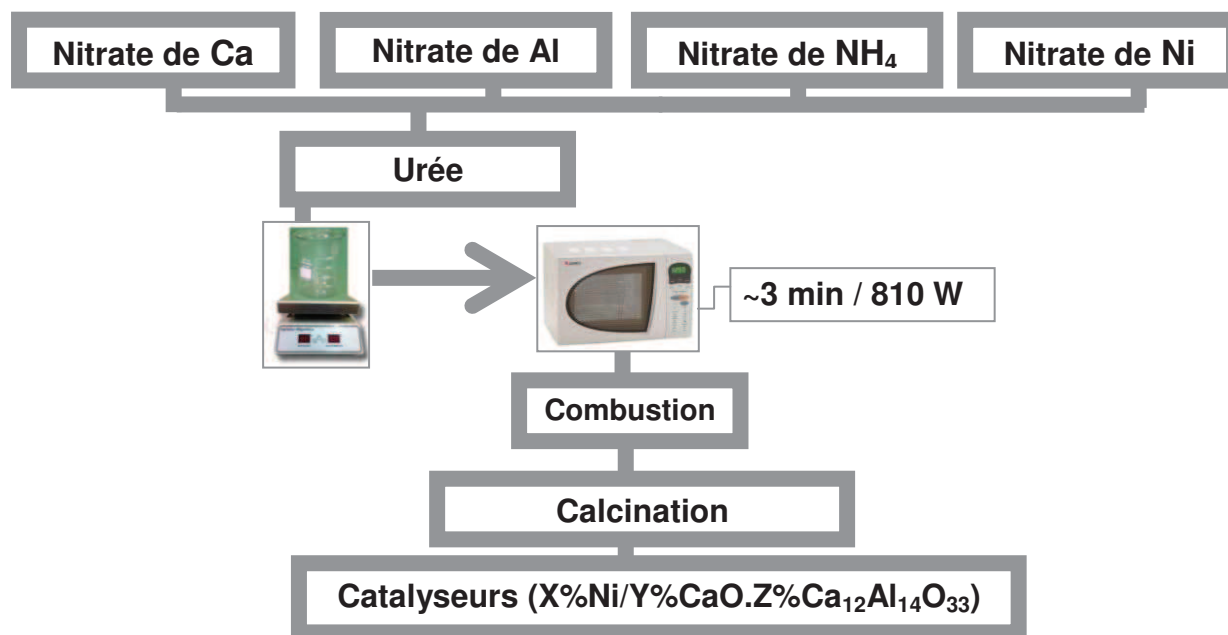


Figure 6 - Procédé de préparation des catalyseurs par auto-combustion assistée par micro-ondes

La liste de l'ensemble des catalyseurs et supports préparés se trouve dans les tableaux 1 ; 2 et 3.

Tableau 1 - Préparation de supports et catalyseurs pour le vaporeformage du méthane.

Composé	Precurseurs	Méthode de Preparation	Conditions de Calcination	Code
4%CaO.96%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrate de Alumínio e Calcita	Autocombustão	Sans calcination	CA4c
		assistida por microondas	950 °C / 1h	CA4cc
	Nitrato de Níquel	Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA4cc
8%CaO.92%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrate de Alumínio e Calcita	Autocombustão	Sans calcination	CA8c
		assistida por microondas	950 °C / 1h	CA8cc
	Nitrato de Níquel	Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA8cc
27%CaO.73%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrate de Alumínio e Calcita	Autocombustão	Sans calcination	CA27c
		assistida por microondas	950 °C / 1h	CA27cc
	Nitrato de Níquel	Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA27cc
4%CaO.96%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrate de Alumínio e Cálcio	Autocombustão	Sans calcination	CA4n
		assistida por microondas		
8%CaO.92%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrate de Alumínio e Cálcio	Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA4n
		Autocombustão	Sans calcination	CA8n

	Alumínio e Cálcio	assistida por		
	Nitrato de Níquel	microondas		
		Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA8n
27%CaO.73%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de	Autocombustão	Sans calcination	CA27n
	Alumínio e Cálcio	assistida por	950 °C / 1h	CA27nc
	Nitrato de Níquel	microondas		
		Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA27n

*C = CaO; A = Aluminato (Ca₁₂Al₁₄O₃₃); c = calciné; cc = calciné et recalciné; n = nitrate; nc = nitrate calciné.

Tableau 2 - Préparation de support pour le vaporeformage du méthane optimisés pour l'absorption.

Composé	Precurseurs	Méthode de Preparation	Conditions de calcination	Code
48%CaO.52%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Processos de Hidratação e Calcinação (Li)	900 °C / 1.5h 10°C/min	CA48L
65%CaO.35%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Processos de Hidratação e Calcinação (Li)	900 °C / 1.5h 10°C/min	CA65L
75%CaO.25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Processos de Hidratação e Calcinação (Li)	900 °C / 1.5h 10°C/min	CA75L
90%CaO.10%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Processos de Hidratação e Calcinação (Li)	900 °C / 1.5h 10°C/min	CA90L
48%CaO.52%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	900 °C / 1.5h 10°C/min	CA48M
65%CaO.35%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	900 °C / 1.5h 10°C/min	CA65M
75%CaO.25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	900 °C / 1.5h 10°C/min	CA75M
90%CaO.10%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	900 °C / 1.5h 10°C/min	CA90M

*CA75M = 75% CaO; M: méthode par autocombustion assistée par microondes; L: méthode de LI.

Tableau 3 - Préparation de support pour le vaporeformage du méthane optimisés pour l'absorption

Composés	Méthode de Préparation	Condition de Calcination	Code
5%Ni/48%CaO. 52%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação - Li	750 °C / 4h 3°C/min	I-Ni-CA48L
5%Ni/65%CaO. 35%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação - Li	750 °C / 4h 3°C/min	I-Ni-CA65L
5%Ni/75%CaO. 25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação - Li	750 °C / 4h 3°C/min	I-Ni-CA75L
5%Ni/90%CaO. 10%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação - Li	750 °C / 4h 3°C/min	I-Ni-CA90L
5%Ni/48%CaO. 52%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação – Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3°C/min	I-Ni-CA48M
5%Ni/65%CaO. 35%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação - Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3°C/min	I-Ni-CA65M
5%Ni/75%CaO. 25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação – Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3°C/min	I-Ni-CA75M
5%Ni/90%CaO. 10%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação – Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3°C/min	I-Ni-CA90M
5%Ni/75%CaO. 25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3°C/min	M-Ni5-CA75M
10%Ni/75%CaO. 25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3°C/min	M-Ni10-CA75M
15%Ni/75%CaO. 25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3°C/min	M-Ni15-CA75M

* I: Impregnation; M: méthode par autocombustion assistée par microondes

Caractérisation des supports et catalyseurs

1) Diffraction des rayons X

Quelque soit la méthode de départ, la calcination finale conduit à une réaction entre CaO et Al₂O₃ pour donner différents composés mixtes Ca-Al (Ca₃Al₂O₆, CaAl₂O₄, CaAl₄O₆, CaAl₁₂O₁₉ ou Ca₁₂Al₁₄O₃₃) comme indiqué sur la Figure 6. Les courbes a, b et c correspondent à des rapports Ca/Al différents.

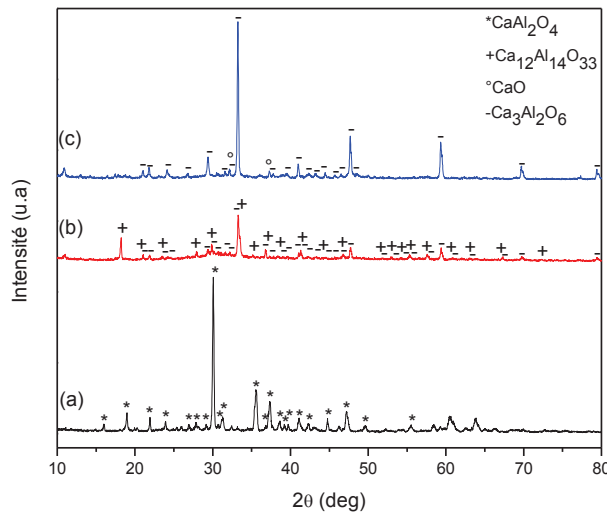


Figure 6 - Diffratogrammes des Rayons X (DRX) des échantillons tels que préparés: (a)CA4c (b) CA8c (c) CA27c

Une température de calcination appropriée permet de limiter à deux le nombre de phases présentes : Ca₁₂Al₁₄O₃₃ et CaO (Figure 7). La première servira de support dispersant pour CaO et NiO et la seconde d'absorbant pour CO₂.

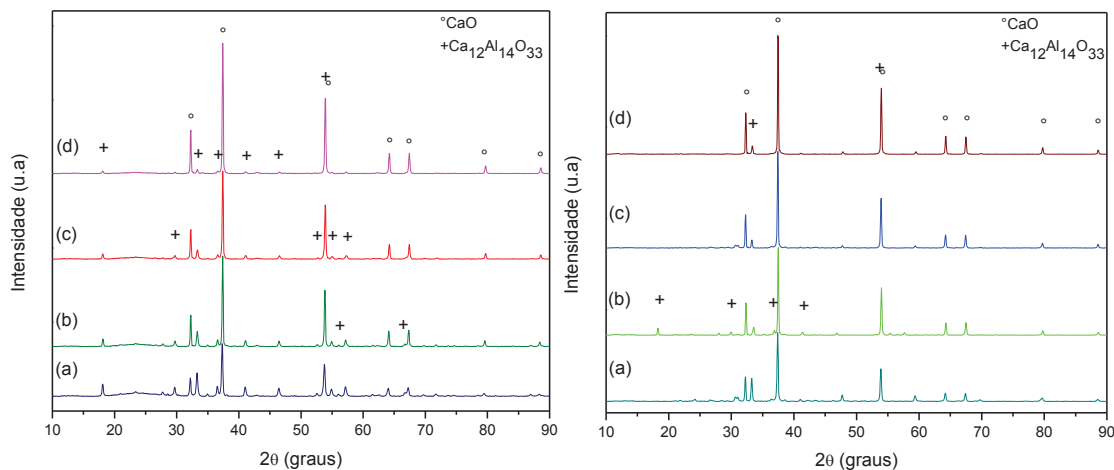


Figure 7 - Diffratogrammes des Rayons X des échantillons (a) CA48L, (b) CA65L, (c) CA75L e (d) CA90L à gauche; (a) CA48M, (b) CA65M, (c) CA75M e (d) CA90M - à droite.

La Figure 8 donne les spectres de DRX obtenus pour différent supports imprégnés et contenant 5% de Ni.

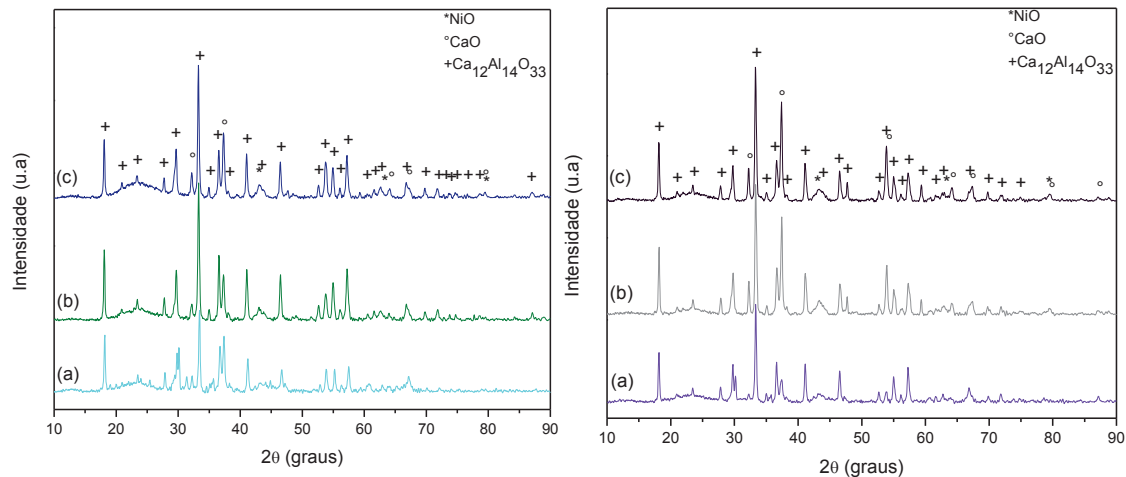


Figure 8 - Diffractogrammes des rayons X des supports imprégnés par 5% de Ni – (a) Ni-CA4cc, (b) Ni-CA8cc, (c) Ni-CA27cc – (à gauche); Ni-CA4n (a), Ni-CA8n (b), Ni-CA27n – (à droite).

2) Capacité d'absorption

a) Procédure expérimentale

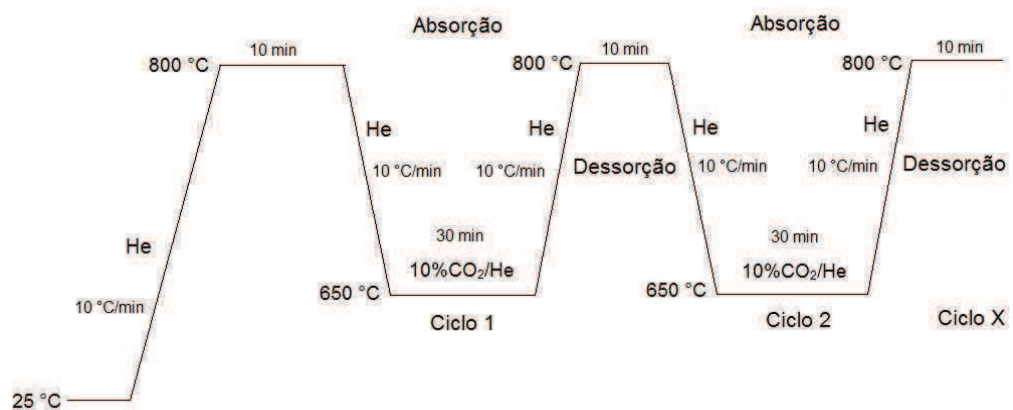


Figure 9 - Procédure expérimentale pour l'absorption

b) Test d'absorption

La capacité d'absorption de CO_2 par $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ étant quasi nulle, il faut s'assurer de la présence d'un grand excès de CaO par rapport à $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ pour permettre cette absorption. Les mesures d'absorption de CO_2 à 650°C ont montré que le rapport $75\%\text{CaO}/25\%\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ était le plus favorable.

La Figure 10 donne un exemple de l'influence du mode de préparation sur la quantité de CO_2 absorbé à 650°C et sur l'évolution de cette absorption selon le nombre de cycles absorption-désorption pour différentes préparations :

- le nickel est déposé par imprégnation sur les supports préparés par autocombustion assistée par micro-ondes (I-Ni-CA75M) ;
- le nickel est déposé par imprégnation sur les supports préparés par des processus d'hydratation et de calcination de la littérature (Li et al., 2005) (I-Ni-CA75L) ;
- le catalyseur est entièrement préparé selon la méthode d'autocombustion assistée par micro-ondes (M-Ni5-CA75M).

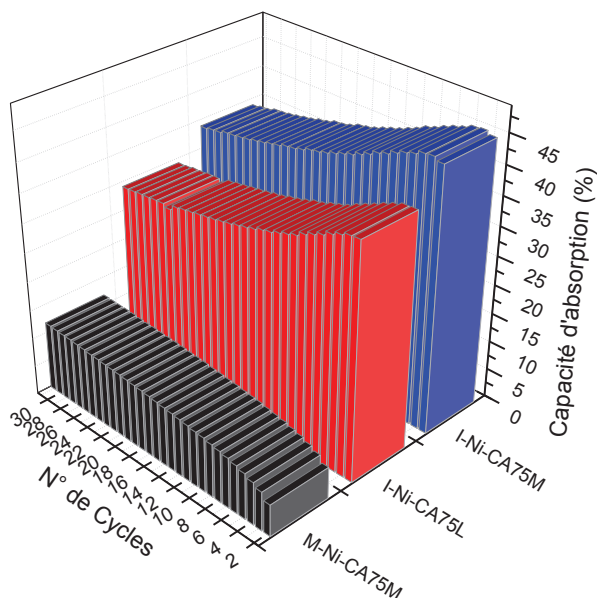


Figure 10 - Comparaison de la capacité d'absorption-désorption des catalyseurs I-Ni-CA75L, I-Ni-CA75M et M-Ni5-CA75M selon le nombre de cycles. Conditions: Absorption: 650°C, 30 min, 10% CO₂; désorption: 800 °C, 10 min, 100% He (I – Imprégnation; L – méthode Li; M - méthode Micro-ondes).

La préparation avec imprégnation du nickel après préparation du support par autocombustion assistée par micro-ondes a une capacité d'absorption initiale légèrement supérieure à la littérature mais surtout, cette capacité diminue peu avec le nombre de cycles d'absorption/désorption contrairement aux tests avec CaO seul. La méthode où le catalyseur est entièrement préparé par micro-ondes conduit à une capacité d'absorption initiale beaucoup plus faible mais qui augmente significativement avec le nombre de cycles absorption/désorption. Par l'addition de 5% en masse de nickel, la capacité d'absorption de CO₂ reste équivalente à celle du support quelque soit la méthode de préparation.

La caractérisation des supports et des catalyseurs (DRX, FT-IR, Microscopies), avant et après le cycle d'absorption/désorption, a permis d'expliquer les différences constatées. En particulier, par analyse DRX (Figure 11), CaO, Ca₁₂Al₁₄O₃₃ et NiO ont été détectés et le nickel ne forme aucune structure stable de type spinelle pour une préparation selon la méthode d'autocombustion.

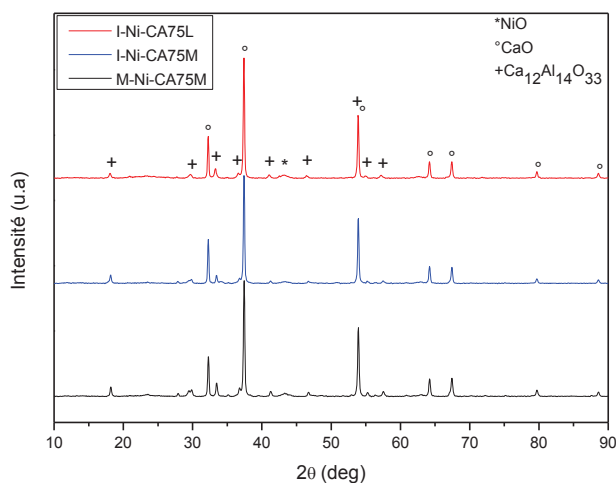


Figure 11 - Diffratogrammes des Rayons X des catalyseurs I-Ni-CA75L, I-Ni-CA75M et M-Ni5-CA75M.

En conclusion, la présence de la phase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ est clairement bénéfique en empêchant une agglomération rapide des grains de CaO (même s'il est en grand excès) et en permettant une bonne diffusion de CO_2 dans celui-ci. Elle bloque également la formation de spinelle Ni-alumine.

L'autocombustion assistée par micro-ondes a été retenue comme méthode principale pour la préparation des supports. Elle consiste en une réaction de combustion classique de l'urée où la chaleur nécessaire à l'allumage est fournie par chauffage des molécules polaires lorsqu'elles sont soumises à l'effet de micro-ondes. La chaleur dégagée par cette combustion permet la décomposition des nitrates de départ et la formation de nouvelles structures cristallines.

Par rapport à d'autres méthodes de synthèse, l'usage de micro-ondes favorise un chauffage plus homogène de la suspension du précurseur (sels métalliques + combustible), ce qui permet un allumage progressif de la réaction de combustion tout au long de la suspension. Cela conduit non seulement à une meilleure homogénéité et pureté des produits finaux mais aussi à un gain d'énergie et de temps appréciables pour la préparation de poudres présentant des caractéristiques physiques et chimiques spécifiques. D'un point de vue économique, ce processus permet l'extension d'échelle pour la préparation et est très attrayant pour l'obtention de nanocomposites à l'échelle industrielle.

3) Réductibilité des systèmes catalytiques

Le vaporeformage nécessitant le nickel à l'état métallique, une étude TPR (réduction à température programmée) a montré que la réduction de NiO se produit à une température inférieure à 500°C (Figure 12) avec des interactions faibles NiO-CaO ou $\text{Ni-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ pour I-Ni-CA75M et des interactions fortes NiO-CaO ou $\text{NiO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ avec I-Ni-CA75L. Les interactions fortes devant être évitées, le choix de la méthode de préparation du support par autocombustion est conforté. De plus, pour une préparation globale du catalyseur par autocombustion (M-Ni5-CA75M), la quantité de métal réellement disponible, car réduit, est largement plus faible que pour la méthode par imprégnation (I-Ni-CA75L ou I-Ni-CA75M).

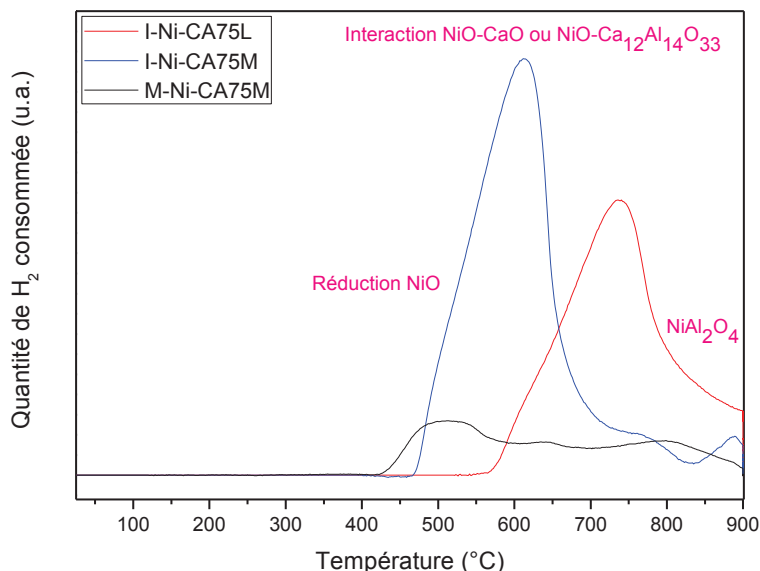


Figure 12 - Réduction en Température Programmée des catalyseurs I-Ni-CA75L, I-Ni CA75M et M-Ni5-CA75M.

Réactivité catalytique des systèmes préparés

1) Méthodologie expérimentale

La Figure 13 indique la procédure suivie pour les tests catalytiques

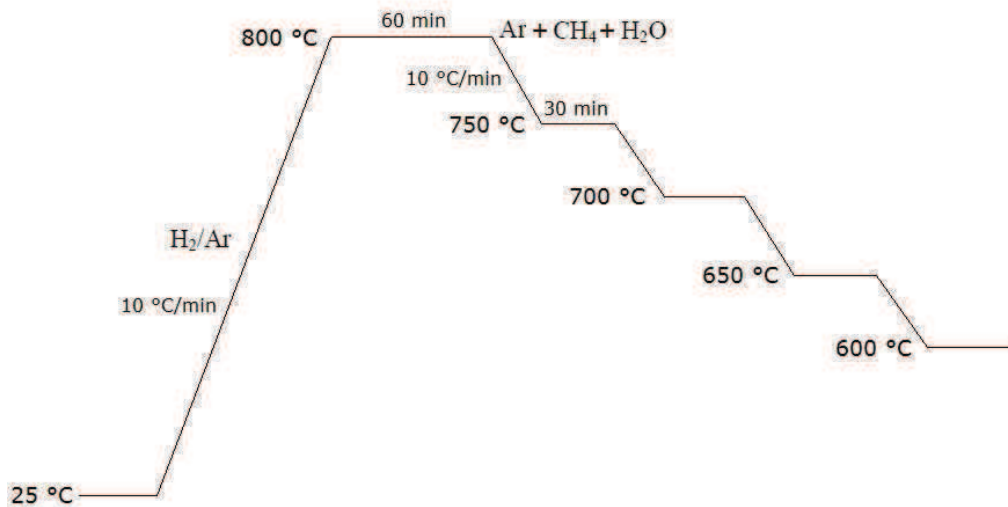


Figure 13 - Procédure expérimentale pour la réaction de vaporeformage du méthane

2) Test de réactivité

a) Vaporeformage du méthane

En vaporeformage du méthane, le système catalytique choisi est actif dans la gamme de températures usuelles de la réaction (750-850°C) avec formation de H₂ et de CO dans un rapport voisin de trois. Avec nos formulations catalytiques, le système est déjà actif à partir de 600°C. A cette température, le seul produit formé est l'hydrogène et cela, pour des durées de réaction allant de 5 à 15 heures selon la méthode de préparation du catalyseur et les conditions opératoires. Une brusque diminution de la formation d'hydrogène accompagnée de la présence de CO₂, de méthane et de CO est ensuite mise en évidence. Cela correspond exactement à la saturation de CaO et à sa transformation totale en carbonate de calcium (confirmé par DRX). L'absorption de CO₂ n'étant plus possible, la réaction de water gas shift et celle de vaporeformage ne sont plus déplacées (équations 1 et 2) et la conversion du méthane diminue comme illustré sur la Figure 14. La réaction se poursuit ensuite sans diminution de la production d'hydrogène ce qui montre bien qu'elle n'est pas due à une désactivation du catalyseur. D'ailleurs, aucune trace de carbone n'a été mise en évidence ni par microscopie (MEB) ni par oxydation thermoprogrammée (TPO).

Par DRX, la plus forte intensité des pics de CaCO₃ après réaction montre que la carbonatation est plus importante pour I-Ni-CA75M (préparation du catalyseur assistée par micro-ondes) que pour les préparations plus classiques ce qui est confirmé par les calculs effectués à partir des profils de désorption thermoprogrammée (TPD)

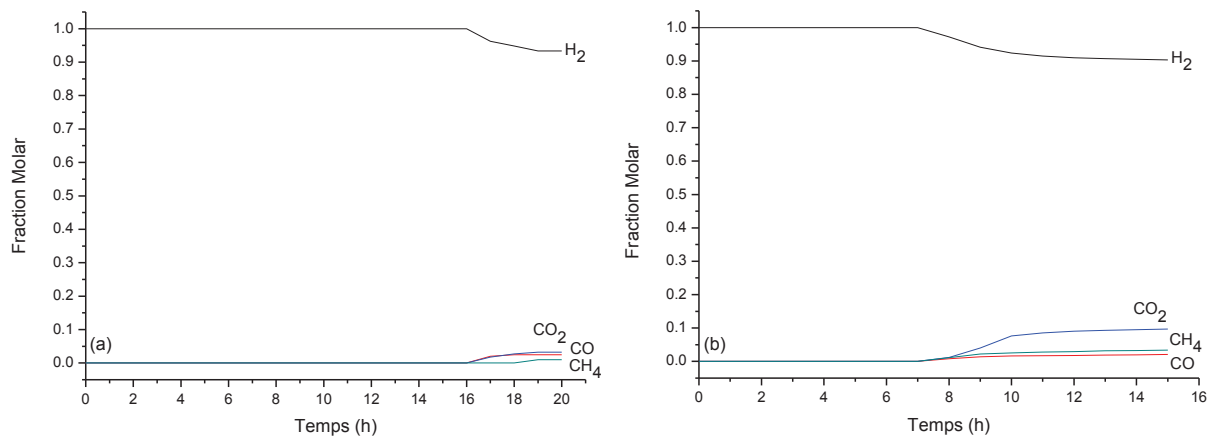


Figure 14 - Tests de vaporeformage du méthane avec le catalyseur I-Ni-CA75M en fonction du temps dans différentes conditions : (a) rapport molaire $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1$ et (b) rapport molaire $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 3$. Conditions réactionnelles : Débit ($\text{Ar} = 26,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{CH}_4 = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O} = 1,0$ ou $3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), masse de catalyseur = $1,0 \text{ g}$, température = 650°C .

La Figure 15 suivante donne un aperçu de la conversion de méthane obtenue avec les différents systèmes catalytiques testés

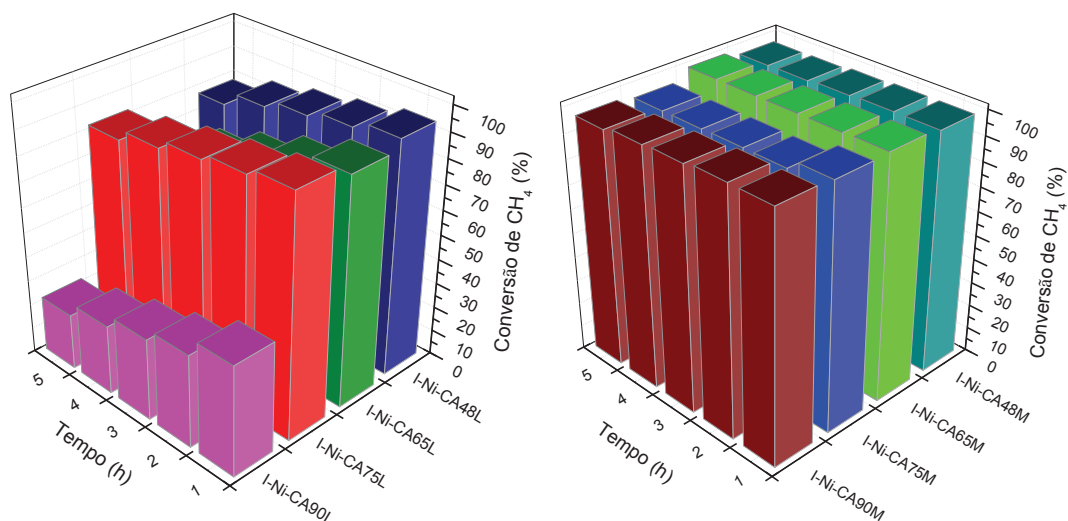


Figure 15 - Tests de vaporeformage du méthane avec différents catalyseurs. Conditions réactionnelles : Débit ($\text{Ar} = 20,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{CH}_4 = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O} = 7,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$), masse de catalyseur = $2,5 \text{ g}$, température = 650°C .

b) Reformage du méthane et conversion du gaz à l'eau

Dans le cours de ce travail, il a été souvent mentionné que l'amélioration de la production d'hydrogène était due à la réaction de conversion du gaz à l'eau et au piégeage du CO_2 formé au cours de cette réaction. La Figure 16 suivante confirme l'efficacité des catalyseurs préparés pour une telle réaction et la réalité de l'hypothèse faite.

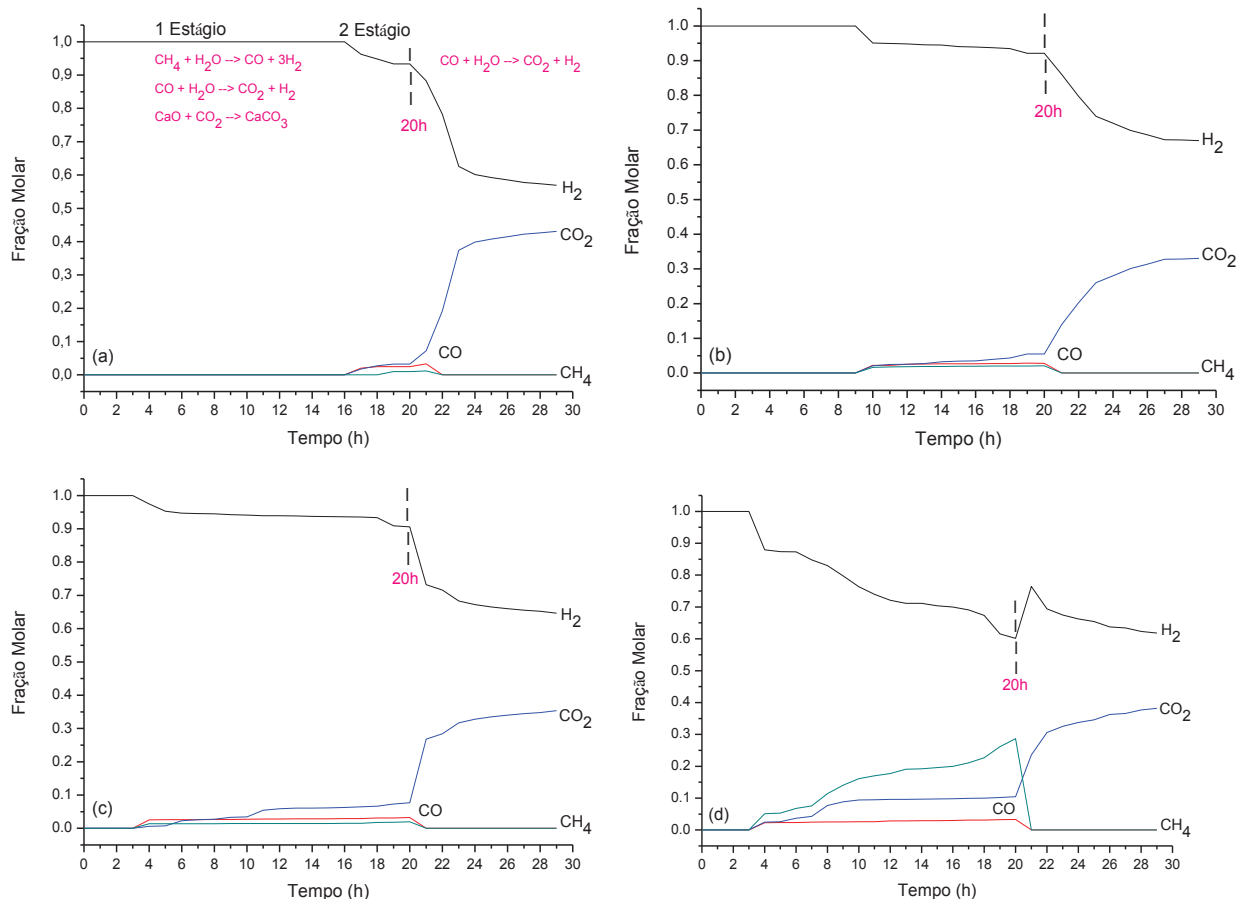


Figure 16 - Vaporemformage du méthane suivi de la réaction de conversion du gaz à l'eau : (a) I-Ni-CA75M, (b) I-Ni-CA90M, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L. Conditions de réaction(CR3): Débit (Ar = 26 ml.min⁻¹, CH₄ = 1,0 ml.min⁻¹, H₂O = 1,0 ml.min⁻¹); masse de catalyseur= 1,0 g, rapport molaire H₂O/CH₄ = 1; température = 650 °C.

c) Tests catalytiques de longue durée

Il a été indiqué dans le résumé de thèse que, si la réactivité du système catalytique est importante, la conservation de la capacité d'absorption de CO₂ par le système d'absorbant mis au point l'est tout autant. Pour cela, des tests de d'absorption avec un grand nombre de cycles absorption-désorption et des tests de réactivité longue durée ont été entrepris. La Figure 17 (absorption-désorption) et la Figure 18 (réactivité) valide la méthode de préparation du système catalytique et montre l'intérêt du concept d'absorption réaction en vaporemformane du méthane.

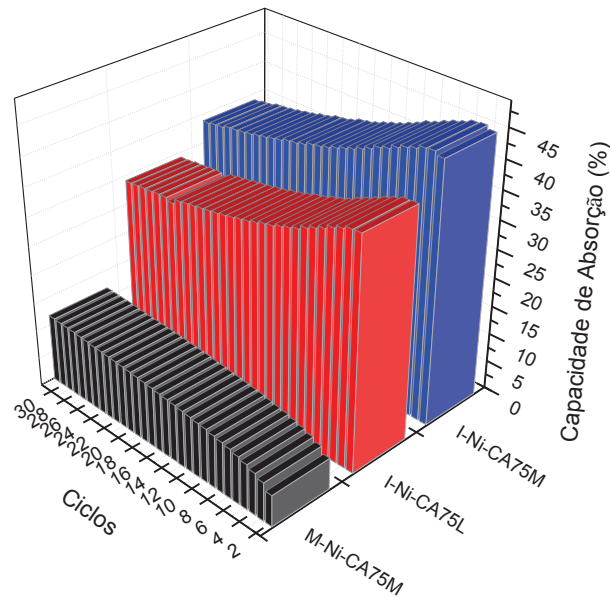


Figure 17 - Comparaison sur 30 cycles de la capacité d'absorption des différents systèmes préparés dans la thèse : I-Ni-CA75L, I-Ni-CA75M e M-Ni5-CA75M (Absorption: 650 °C, 30 min, 10% CO₂; desorption: 800 °C, 10 min, 100% He).

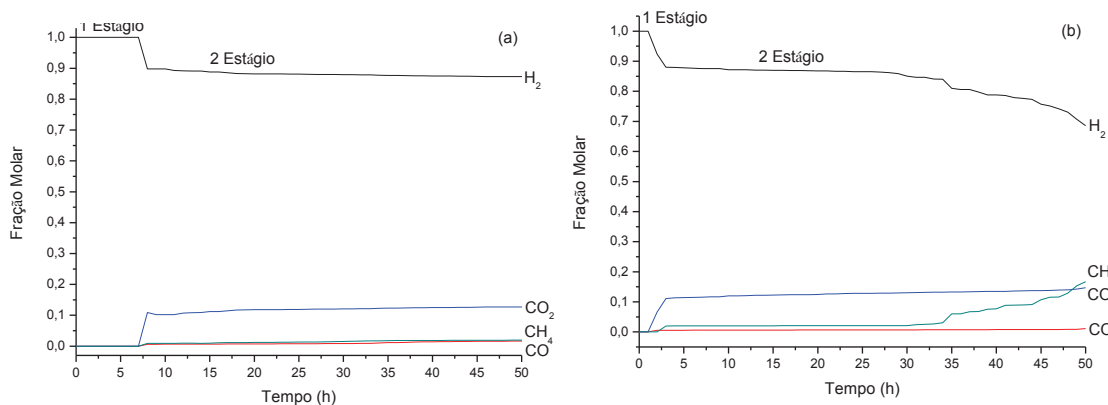


Figure 18 - Tests de longue durée de vaporeformage du méthane (50h) réalisé avec les catalyseurs optimisés: (a) I-Ni-CA75M e (b) M-Ni5-CA75M. Conditions de Reaction Débit 26 ml.min⁻¹, CH₄ = 1,0 ml.min⁻¹, H₂O = 3,0 ml.min⁻¹); masse de catalyseur = 2,5 g, rapport H₂O/CH₄ = 3; température = 650 °C.

Conclusions

Ce travail de doctorat a permis de mettre au point une méthode de préparation de catalyseurs Ni/Al₂O₃-CaO par autocombustion assistée par micro-ondes. Les catalyseurs préparés par cette nouvelle méthode de préparation ont été testés en vaporeformage catalytique du méthane avec absorption simultanée de CO₂. L'absorption de CO₂ sur CaO déplace l'équilibre des réactions de conversion du gaz à l'eau et de vaporeformage et permet d'améliorer la sélectivité et la productivité en hydrogène. La formation d'une phase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ par réaction entre une partie de CaO et le support alumine permet une bonne dispersion de CaO ce qui promet sa dispersion et sa régénération.

RESUMO

Tópicos de pesquisa relacionados à energia e meio ambiente têm crescido significativamente nos últimos anos, com a necessidade de energia própria como o hidrogênio. Mais particularmente, inúmeras pesquisas têm sido focadas em hidrogênio como vetor energético. A maior parte de hidrogênio é atualmente obtida por reforma do metano ou hidrocarbonetos (vapor, seco, oxi ou auto reforma). Durante o processo de reforma a vapor do metano, a formação de CO₂ indesejável (principal contribuinte ao efeito estufa) é observada. Dessa forma, um material óxido (absorbante) pode ser usado para capturar o CO₂ gerado durante o processo e ao mesmo tempo deslocar o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água no sentido termodinâmico mais favorável à produção de hidrogênio puro.

O objetivo desse estudo consiste em desenvolver um material com dupla função (catalisador/absorbante) na reação de reforma a vapor do metano. CaO é bem conhecido como absorbante do CO₂ devido à sua elevada eficiência em reações de carbonatação e fácil regeneração por intermédio da calcinação. No entanto, a cinética de carbonatação decresce rapidamente em função do tempo e ciclos de carbonatação e calcinação. Um aluminato de cálcio (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) deve ser utilizado para evitar a sinterização e aumentar a estabilidade de absorbantes de CaO durante vários ciclos. O níquel, o catalisador industrial escolhido para a reforma a vapor do metano foi adicionado ao suporte em diferentes maneiras. Estes materiais bi-funcionais (absorbante/catalisador) em diferentes razões molares CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (48:52, 65:35, 75:25, 90:10) foram preparados por diferentes métodos de síntese, dentre eles, com destaque o método de autocombustão assistida por microondas (AAM). Síntese, estrutura e desempenho catalítico de Ni-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sintetizado pelo novo método (autocombustão assistida por microondas) proposto neste trabalho não têm sido reportado na literatura.

Os resultados indicam que o tempo de captura de CO₂ depende tanto do excesso de CaO quanto das condições de funcionamento (como, por exemplo, a temperatura e a razão H₂O/CH₄). Para ser eficiente na absorção de CO₂, a temperatura de reforma a vapor deve ser inferior a 700 °C. Uma percentagem otimizada correspondente a 75% de CaO e uma razão (H₂O/CH₄ = 1) fornece os resultados mais prometedores uma vez que uma menor quantidade de água evita

uma competição entre a água e CO_2 para a formação de carbonato e hidróxido. Se esta competição for mais efetiva ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$) ter-se-ia uma menor quantidade de CaO disponível para absorção possivelmente devido à formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Por isso, o tempo de captura foi maior (16h) para a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$ do que $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$ (7h) usando como catalisador reacional aquele preparado por impregnação do suporte obtido por AAM. Portanto, foi demonstrado que, com esses catalisadores, a absorção de CO_2 por CaO modifica o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água. Consequentemente, a reforma a vapor de CH_4 é otimizada, produzindo hidrogênio puro, concentrações desprezíveis de CO_2 e CO durante o tempo de captura, mesmo a baixa temperatura (650°C). Isso confirma o conceito de absorção in situ de CO_2 durante a reforma a vapor do metano.

Palavras-chave: Hidrogênio. Captura de CO_2 . Materiais bi-funcionais. Autocombustão assistida por micro-ondas. Reforma a vapor do metano.

ABSTRACT

Topics of research related to energy and environment have significantly grown in recent years, with the need of its own energy as hydrogen. More particularly, numerous researches have been focused on hydrogen as energy vector. The main portion of hydrogen is presently obtained by reforming of methane or light hydrocarbons (steam, oxy, dry or auto reforming). During the methane steam reforming process the formation of CO₂ undesirable (the main contributor to the greenhouse effect) is observed. Thus, an oxide material (sorbent) can be used to capture the CO₂ generated during the process and simultaneously shifting the equilibrium of water gas shift towards thermodynamically more favorable production of pure hydrogen.

The aim of this study is to develop a material with dual function (catalyst/sorbent) in the reaction of steam reforming of methane. CaO is well known as CO₂ sorbent due to its high efficiency in reactions of carbonation and easy regeneration through calcination. However the kinetic of carbonation decreases quickly with time and carbonation/calcination cycles. A calcium aluminate (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) should be used to avoid sintering and increase the stability of CaO sorbents for several cycles. Nickel, the industrial catalyst choice for steam reforming has been added to the support from different manners. These bi-functional materials (sorbent/catalyst) in different molar ratios CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (48:52, 65:35, 75:25, 90:10) were prepared by different synthesis methodologies, among them, especially the method of microwave assisted self-combustion. Synthesis, structure and catalytic performances of Ni-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ synthesized by the novel method (microwave assisted self-combustion) proposed in this work has not being reported yet in literature.

The results indicate that CO₂ capture time depends both on the CaO excess and on operating conditions (eg., temperature and H₂O/CH₄ ratio). To be efficient for CO₂ sorption, temperature of steam reforming needs to be lower than 700 °C. An optimized percentage corresponding to 75% of CaO and a ratio H₂O/CH₄ = 1 provides the most promising results since a smaller amount of water avoids competition between water and CO₂ to form carbonate and hydroxide. If this competition is most effective (H₂O/CH₄ = 3) and would have a smaller amount of CaO available for absorption possibly due to the formation of Ca(OH)₂. Therefore, the

capture time was higher (16h) for the ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$ than $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$ (7h) using as catalyst one prepared by impregnating the support obtained by microwave assisted self-combustion. Therefore, it was demonstrated that, with these catalysts, the CO_2 sorption on CaO modifies the balance of the water gas-shift reaction. Consequently, steam reforming of CH_4 is optimized, producing pure H_2 , complete conversion of methane and negligible concentration of CO_2 and CO during the time of capture even at low temperature (650 °C). This validates the concept of the sorption of CO_2 together with methane steam reforming.

Keywords: Hydrogen. CO_2 capture. Bi-functional materials. Microwave assisted self-combustion method. Methane steam reforming.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	25
1 INTRODUÇÃO	26
1.1 OBJETIVOS	29
CAPÍTULO II	32
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 EMISSÃO DE CO ₂	33
2.2 TÉCNICAS DE CAPTURA DE CO ₂	35
2.2.1 Oxicombustão	35
2.2.2 Pós-combustão	36
2.2.3 Pré-combustão	37
2.2.4 Combustão por looping químico	38
2.2.5 Captura <i>in situ</i> de CO₂	41
2.2.5.1 Fisissorbantes	41
2.2.5.2 Quimissorbantes	42
2.3 PROCESSOS DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	52
2.3.1 Oxidação Parcial do Metano	52
2.3.2 Reforma Autotérmica do Metano	53
2.3.3 Reforma a Seco do Metano	53
2.3.4 Reforma a Vapor do Metano	54
2.3.5 Reforma a Vapor do Metano Otimizada por Absorção de CO₂	57
2.4 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO MATERIAL CATALÍTICO	64
2.4.1 Síntese Via Reação de Combustão	64
2.4.2 Autocombustão Assistida por Microondas (AAM)	66
2.4.3 Processos de Hidratação e Calcinação (PHC)	67
2.5 CONCLUSÕES	69
CAPÍTULO III	71
3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	72
3.1 REAGENTES UTILIZADOS	72
3.2 PREPARAÇÃO DE SUPORTES E CATALISADORES.....	73

3.2.1	Preparação de Suportes	73
3.2.1.1	Autocombustão Assistida por Microondas.....	73
3.2.1.2	Processos de Hidratação e Calcinação.....	74
3.2.2	Preparação dos Catalisadores	75
3.2.2.1	Impregnação com níquel.....	75
3.2.2.2	Autocombustão Assistida por Microondas com Adição de Níquel.....	75
3.2.3	Codificação das amostras obtidas	76
3.3	CARACTERIZAÇÕES DE SUPORTES E CATALISADORES.....	80
3.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	80
3.3.2	Área superficial específica (BET).....	80
3.3.3	Difração de Raios X (DRX).....	81
3.3.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	81
3.3.5	Espectroscopia de Emissão por Plasma (ICP – Plasma Indutivamente Acoplado).....	82
3.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	82
3.3.7	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	82
3.3.8	Redução à Temperatura Programada (TPR)	83
3.3.9	Dessorção e Oxidação a Temperatura Programada (TPD e TPO).....	83
3.4	ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE CO ₂	84
3.5	ENSAIOS CATALÍTICOS	85
3.5.1	Reforma a Vapor do Metano	85
3.5.2	Reforma a Vapor do Metano Otimizada por Absorção de CO₂.....	87
3.5.3	Reação de Deslocamento Gás-Água	89
CAPÍTULO IV.....		91
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	92
4.1	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES OBTIDOS POR IMPREGNAÇÃO VIA ÚMIDA DO SUPORTE PREPARADO POR AUTOCOMBUSTÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS PARA APLICAÇÃO NA REFORMA A VAPOR DO METANO	92
4.1.1	Caracterização Antes dos Ensaios Catalíticos	92

4.1.2	Reatividade Catalítica na Reforma a Vapor do Metano.....	103
4.1.3	Caracterização Após Ensaios	112
4.1.4	Conclusão	118
4.2	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES OBTIDOS POR DIFERENTES METODOLOGIAS DE SÍNTESE.....	119
4.2.1	Caracterização dos Suportes	119
4.2.2	Ensaio de Absorção dos Suportes	122
4.2.3	Conclusão	124
4.3	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES OBTIDOS POR AUTOCOMBUSTÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS PARA APLICAÇÃO NA REFORMA A VAPOR DO METANO OTIMIZADA POR ABSORÇÃO DE CO ₂	125
4.3.1	Caracterização Antes dos Ensaio de Absorção e Catalíticos	125
4.3.2	Ensaio de Absorção dos Catalisadores	129
4.3.3	Reatividade Catalítica na Reforma Otimizada por Absorção	131
4.3.4	Caracterização Após Ensaio Catalíticos	137
4.3.5	Conclusão	142
4.4	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES OBTIDOS POR IMPREGNAÇÃO VIA ÚMIDA DO SUPORTE PREPARADO POR DIFERENTES METODOLOGIAS DE SÍNTESE PARA A APLICAÇÃO NA REFORMA A VAPOR DO METANO OTIMIZADA POR ABSORÇÃO DE CO ₂	143
4.4.1	Caracterização Antes dos Ensaio de Absorção e Catalíticos	143
4.4.2	Ensaio de Absorção dos Catalisadores	153
4.4.3	Reatividade Catalítica na Reforma Otimizada por Absorção	155
4.4.4	Caracterização Após Ensaio Catalíticos	170
4.4.5	Reatividade Catalítica na Reação de Deslocamento Gás-Água ...	177
4.4.6	Conclusão	181
4.5	TESTES DE REATIVIDADE DE LONGA DURAÇÃO USANDO OS CATALISADORES DE MELHORES PERFORMANCES	183
4.5.1	Conclusão	186
	CAPÍTULO V.....	187
5	CONCLUSÕES	188

REFERÊNCIAS.....	194
------------------	-----

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 INTRODUÇÃO

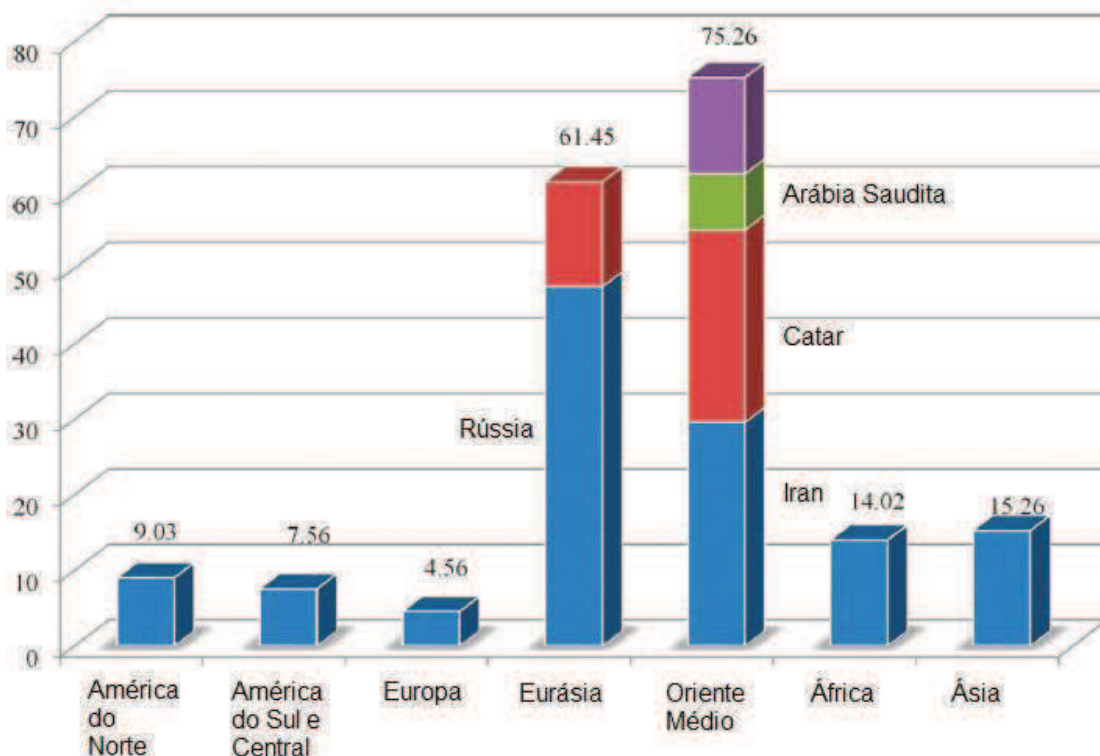
Os combustíveis fósseis, principalmente o petróleo, moveram a economia do mundo no século XX, mas esse progresso e desenvolvimento trouxeram também problemas, entre eles a emissão de gases poluentes, que reforçam o efeito estufa e o aquecimento global. O aumento da poluição e as limitações nas reservas de combustíveis fósseis são preocupações cada vez frequentes na humanidade pela necessidade de manter a economia dos países, pela procura por processos menos agressivos ao meio ambiente, como também a busca por novas fontes de energia.

O gás natural, apesar de ser um combustível fóssil, é uma das melhores alternativas para o suprimento de energia, pois é uma fonte barata e menos poluidora que outras fontes não renováveis. É constituído, principalmente, por metano com composições variadas de etano, propano, butano e demais hidrocarbonetos leves além de pequenas quantidades de nitrogênio, vapor d'água, dióxido de carbono, ácido sulfídrico, ácido clorídrico e outras impurezas. É encontrado no subsolo, por acumulações de gás que ocorrem em rochas porosas, isoladas do exterior por rochas impermeáveis, associadas ou não a depósitos petrolíferos. Se o gás encontra-se em companhia do petróleo, estando dissolvido no óleo ou sob forma de uma capa de gás é considerado como gás natural associado, mas quando está livre do óleo ou se encontra em concentrações muito baixas é classificado como gás natural não associado⁽¹⁾.

Dentre outras vantagens, o gás natural, por estar no estado gasoso, possui uma alta eficiência na queima em relação a outros combustíveis, além de uma baixa emissão de gases e partículas para a atmosfera durante a combustão.

Atualmente, verifica-se o crescimento acelerado da disponibilidade de gás natural no mundo⁽²⁾. As reservas mundiais de gás natural comprovadas são estimadas em torno de 187 trilhões de metros cúbicos de acordo com recentes relatórios (EIA - Energy Information Administration, Figura 1.1)^(3,4).

Figura 1.1 – Reservas mundiais provadas de gás natural.



Fonte: (adaptado da referência 4)

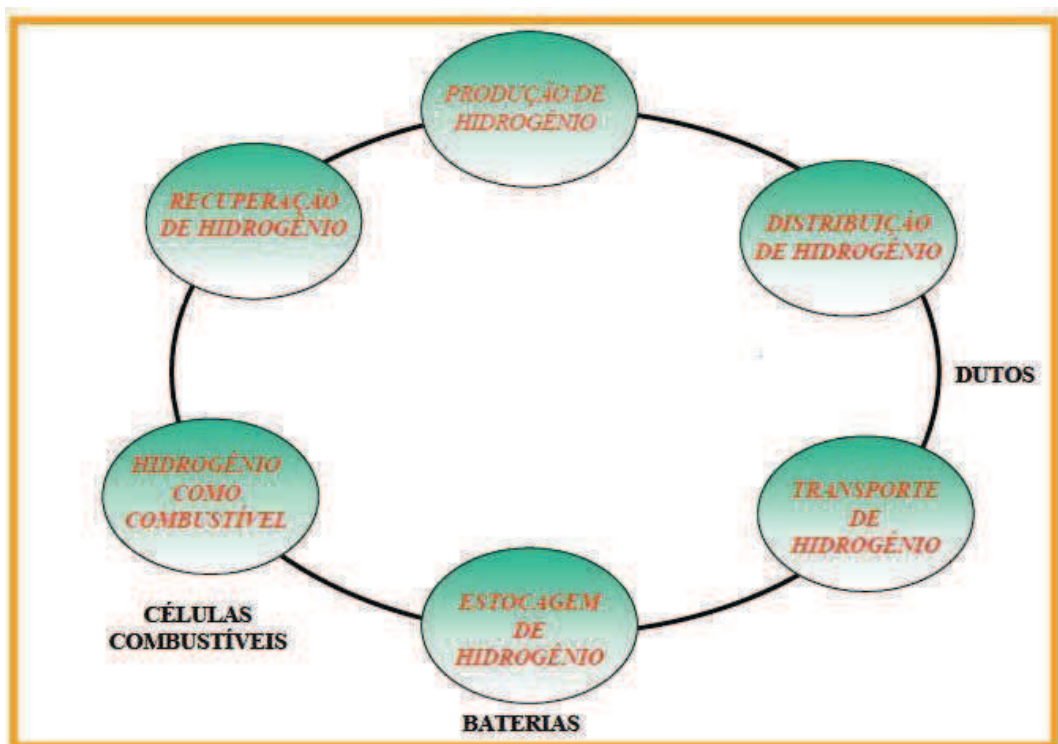
No Brasil, a produção de hidrogênio a partir do metano é bastante interessante em função das grandes reservas de gás natural existentes. Em 2009, as reservas provadas de gás ficaram em torno de 357,4 bilhões de m³, no período de 1964 a 2009 cresceram a uma taxa média de 7,1% a.a⁽⁵⁾. Dentre as reservas nacionais, destacam-se os estados do Rio de Janeiro, Amazonas, Espírito Santo, São Paulo e Bahia. As principais descobertas ocorreram na Bacia de Campos, a qual detém 45,1% de todas as reservas de gás do país⁽⁶⁾. A maior parte das reservas encontra-se distante dos centros industriais e em regiões oceânicas. Vale ressaltar que as descobertas do pré-sal também apresentam um grande potencial para a produção do gás natural brasileiro.

Nesse contexto, o hidrogênio – também conhecido como “o combustível do futuro”- merece destaque devido à sua alta eficiência energética e baixa poluição, além de ser matéria-prima fundamental em diversos processos, tais como hidrogenação de frações de petróleo, produção de combustível para foguetes espaciais, aplicação em células a combustível e produção de amônia e metanol. Entretanto, ele não está disponível como fonte de energia primária, precisando ser

obtido a partir de combustíveis fósseis, ou por eletrólise da água, que não é uma via muito utilizada pois o uso intensivo de eletricidade encarece significativamente o processo.

Atualmente, muito se tem discutido sobre as tecnologias de produção de hidrogênio, que dependem de fatores como disponibilidade de matéria prima, localização, escala de produção e utilização de hidrogênio. Existem várias rotas como a gaseificação do carvão, eletrólise da água, craqueamento térmico de gás natural, pirólise de biomassa, oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados, entre outros. O processo mais empregado nas indústrias é a reforma a vapor do metano que converte gás natural e vapor d'água em uma mistura gasosa de H_2 , CO_2 e CO . A Figura 1.2 mostra as etapas de geração, estocagem, transporte, recuperação, produção e finalmente o uso do H_2 como combustível.

Figura 1.2 - Infraestrutura do Hidrogênio para uso com fins energéticos.



Fonte: (adaptado das referências 7,8)

O maior desafio na reforma a vapor é a obtenção de um catalisador adequado para o processo. Entre outros requerimentos ele deve ser eficiente, possuir estabilidade razoável, e ser resistente a deposição de carbono e aos efeitos da

elevada temperatura. A escolha adequada do catalisador terá consequências diretas nos custos do processo de produção de hidrogênio.

Assim sendo, está claro que há uma considerável preocupação em se obter combustíveis menos poluentes ao meio ambiente, sendo o hidrogênio uma matéria prima extremamente importante e estratégica para a conversão de energia. A reforma a vapor é um processo que se mostra muito viável e traz grandes oportunidades de potencializar o mercado de hidrogênio. Para isso, catalisadores novos e muito mais ativos necessitam ser desenvolvidos para se obter caminhos mais práticos e efetivos no processo de reforma, bem como materiais que auxiliem na captura do CO₂ gerado.

O processo de reforma a vapor do metano por absorção de CO₂ permite a separação direta entre o produto almejado, gás de síntese para indústria petroquímica e/ou H₂ para geração de energia elétrica em células a combustível, por exemplo, e o CO₂ gerado pode ser dessorbido, purificado e concentrado para ser transformado em um produto energético. Com a captura de CO₂ ocorre o deslocamento do equilíbrio da reação gás-água no sentido favorável a produção de hidrogênio. A captura de CO₂ sem necessidades de etapas adicionais é de suma importância do ponto de vista ambiental, tendo em vista que este gás é o maior responsável pelo aumento do efeito estufa. Por outro lado, sua captura e armazenamento por métodos convencionais têm custo relativamente elevado.

O efeito de absorção de CO₂ e seu impacto positivo é maior para baixas temperaturas. A termodinâmica da reação de absorção mostra que não deve exceder a temperatura de 700 °C. Isto levanta um primeiro desafio que é a necessidade de ter uma atividade de reforma a vapor suficiente às temperaturas não usuais de 650-700 °C em vez daquelas praticadas atualmente (800-900 °C). Para isso, um trabalho sobre a natureza do catalisador e sua preparação é indispensável.

1.1 OBJETIVOS

A reforma a vapor do metano é hoje um processo industrial comumente utilizado. No entanto, novas limitações relacionadas ao aquecimento global são levadas em consideração porque a reforma a vapor conduz à produção de uma quantidade considerável de CO₂ emitido diretamente para a atmosfera. Por

consequente, torna-se necessário encontrar soluções alternativas considerando o CO_2 não como um desperdício, mas como um reagente na totalidade: obtenção de metano, metanol, dimetil éter (DME) e H_2 . Uma alternativa para obter o CO_2 puro é a absorção de CO_2 por um óxido básico formando carbonatos, onde o CO_2 é armazenado na forma sólida, podendo ser extraído por decomposição térmica. Atualmente tem-se desenvolvido várias pesquisas sobre a produção de novos catalisadores capazes de ser eficazes na reforma e na captura de CO_2 formado durante a reação.

O objetivo deste estudo é o desenvolvimento de um catalisador ativo na reforma a vapor do metano a temperaturas tão baixa quanto possível ($650\text{ }^\circ\text{C}$ - $700\text{ }^\circ\text{C}$) assim como um material bifuncional (catalisador/absorbante) capaz de absorver o CO_2 produzido durante a reação, para ser regenerado facilmente e manter uma elevada eficiência durante um longo período. O sistema catalítico consiste de níquel metálico (Ni) depositado sobre o aluminado de cálcio ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) e promovido por um alcalino-terroso (CaO). O promotor ou o suporte poderão ter ou não propriedades de transportador de oxigênio (oxigênio móvel na matriz) para promover a oxidação de CO em CO_2 e favorecer a seletividade em hidrogênio. A síntese e processamento catalítico dos materiais NiO-CaO. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ sintetizado pelo método de autocombustão assistida por microondas, proposto nesse trabalho, não têm sido mencionados na literatura. Os objetivos específicos deste trabalho são seguintes:

1. Preparar os suportes (absorbante) CaO- $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (CaO-CaAl) com diferentes razões mássicas através de diferentes rotas de síntese;
2. Impregnar os suportes CaO-CaAl usando um metal de transição (Ni);
3. Preparar os catalisadores Ni/CaO.CaAl com diferentes razões mássicas por autocombustão assistida por micro-ondas;
4. Analisar o desempenho dos materiais absorbantes e bifuncionais (catalisador /absorbante) no processo de carbonatação-calcinação;
5. Selecionar os sistemas mais promissores e avaliar suas estabilidades após ciclos sucessivos de absorção/dessorção;

6. Analisar o desempenho dos materiais bifuncionais (catalisador /absorbante) na reforma a vapor por absorção de CO_2 em diferentes razões molares $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$;
7. Estudar o efeito da captura de CO_2 por CaO sobre a evolução da reação e a influência da % CaO e razão molar CaO/CH_4 sobre a captura e reatividade;
8. Analisar o desempenho dos catalisadores na reação de deslocamento gás-água;
9. Avaliar o desempenho dos catalisadores selecionados através dos testes de longa duração;
10. Caracterizar os sistemas antes e após os ensaios de absorção e catalíticos.

CAPÍTULO II
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

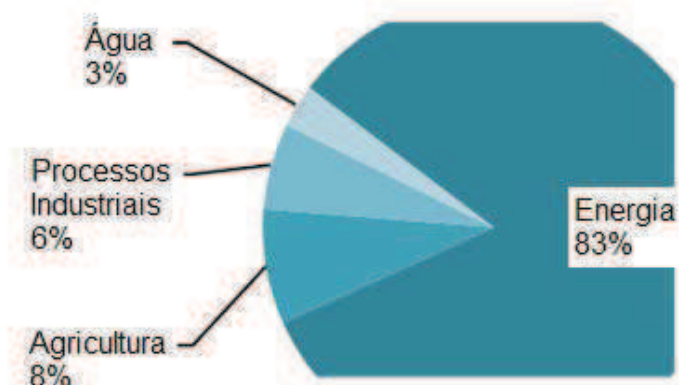
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste segundo capítulo, é apresentado as técnicas de absorção de CO₂, os diversos processos de produção de hidrogênio, com destaque para a reforma otimizada por absorção de CO₂, assim como uma breve discussão sobre alguns métodos de preparação de catalisadores suportados.

2.1 EMISSÃO DE CO₂

A investigação e o desenvolvimento de novas fontes de energia “limpas”, não poluidoras, que reduza a emissão de gases causadores do efeito estufa tornam-se necessários. Com o fenômeno do aquecimento global pode-se ter graves consequências e possivelmente danos irreversíveis aos ecossistemas e aos processos naturais, tais como, o aumento da temperatura média do ambiente e temperatura do mar, eventos climáticos extremos, aumento dos níveis do mar, facilidade de propagação de doenças, extinção de espécies e redução da camada de ozônio. Atualmente, as pesquisas sobre o aquecimento global e as mudanças climáticas causadas por gases de efeito estufa têm recebido a atenção em CO₂, o qual estar no foco da lista dos impactos ambientais para o setor de energia⁽⁹⁾ (Figura 2.1).

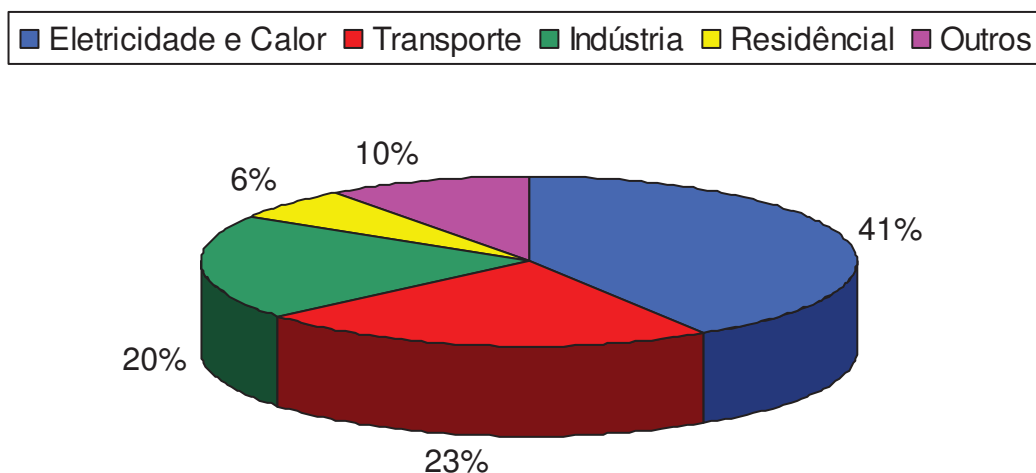
Figura 2.1 - Emissões antropogênicas de gases estufa em 2009



Fonte: (adaptado das referências 9,10).

O dióxido de carbono (CO₂) é um dos principais contribuintes para o efeito estufa que provoca o aquecimento global. Hoje, a concentração de CO₂ na atmosfera é 30 % maior do que na época da industrialização e as emissões anuais continuam a aumentar. Conforme relatado pela Agência Internacional de Energia (AIE), o total das emissões antropogênicas de CO₂ em 2007 foram aproximadamente 29 x 10⁹ toneladas. Sistemas de geração de eletricidade e calor combinado com o uso de combustíveis à base de hidrocarboneto têm sido os maiores contribuintes de CO₂, atingindo dois terços das emissões global, como mostrado na Figura 2.2. Segundo as estatísticas da AIE, o carvão tem sido a fonte dominante de energia elétrica mundial e a geração de calor em 41%, sendo o mais conhecido por liberar uma maior quantidade de CO₂ na atmosfera do que o óleo e o gás natural^(4,11).

Figura 2.2 - As emissões mundiais de CO₂ por setor para 2007



Fonte: (adaptado da referência 4).

Assim, as preocupações ambientais têm recebido grande importância na última década. A fim de reduzir as emissões de carbono na atmosfera tem se esforçado no desenvolvimento de novas tecnologias, técnicas e processos. Diante disso, as tecnologias CCS (CO₂ Capture and Storage - Captura e armazenamento de CO₂) apresenta grande potencial para reduzir consideravelmente as emissões de CO₂. O CO₂ capturado pode ter inúmeras aplicações, como na síntese de uréia (um fertilizante amplamente utilizado), na produção de ácido salicílico (encontrado em

produtos farmacêuticos), e em carbonatos orgânicos cíclicos. O dióxido de carbono também tem sido utilizado para refrigeração, em condicionadores de ar, técnicas de separação e tratamento de água, e etc⁽⁴⁾.

2.2 TÉCNICAS DE CAPTURA DE CO₂

A captura de CO₂ pode conceder uma vantagem ambiental em resposta às preocupações sobre a atmosfera pela acumulação de gases de efeito estufa. As tecnologias de captura (CCS) são divididas em três tipos: oxidcombustão, pré-combustão e pós-combustão. Cada uma dessas técnicas oferece suas próprias vantagens e desvantagens (custo, consumo de energia, etc).

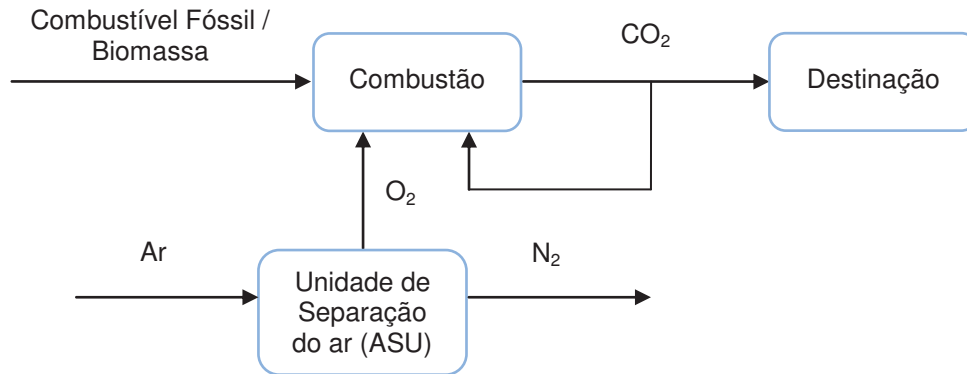
2.2.1 Oxidcombustão

A oxidcombustão ainda está na fase piloto e os esforços desta tecnologia são endereçados para evitar um fluxo de nitrogênio diluído, que implica grande volume de gases. A técnica produz um gás de combustão, altamente concentrado em CO₂ (entre 80% e 90% em volume) e pode constituir uma tecnologia adequada para equipar instalações existentes⁽¹²⁾.

Na oxidcombustão, o ar para combustão é substituído por oxigênio quase puro. Esse oxigênio é produzido em uma unidade de separação do ar (do inglês air separation unit - ASU) usando uma tecnologia criogênica. A perda energética no processo de oxidcombustão ocorre principalmente na ASU, que envolve a compressão e arrefecimento do ar. A energia necessária para operar uma planta criogênica depende da pureza do oxigênio. Os requisitos de pureza de oxigênio para ser usado em uma usina de oxidcombustão são menos estritos que as de oxigênio produzido em aplicações atuais da ASU (por exemplo, a produção de oxigênio para a indústria de processamento de alimentos). A investigação está em andamento com o objetivo de conseguir tecnologias ASU com menor consumo de energia, embora nenhum avanço a curto prazo é esperado, especialmente para os níveis de produção em grande escala exigidos em aplicações da tecnologia de captura e armazenamento de CO₂ (do inglês CO₂ capture and storage – CCS). As importantes áreas de pesquisas e desenvolvimento em oxidcombustão são aquelas relacionadas

ao comportamento da combustão, transferência de calor, materias resitentes à alta temperatura e entre outros⁽¹³⁾.

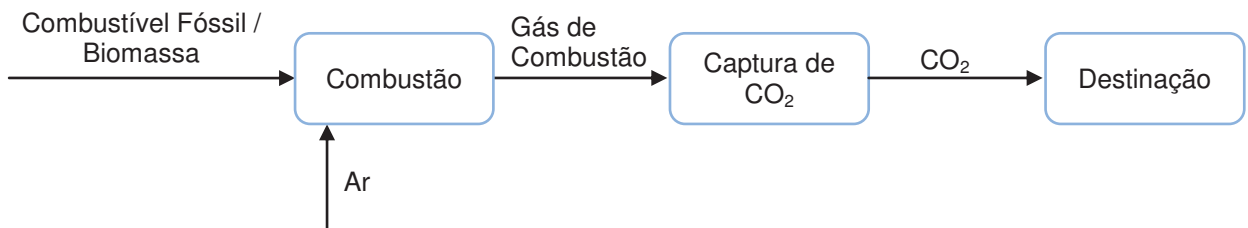
Figura 2.3 – Esquema da rota de oxicomustão para a captura de CO₂.



2.2.2 Pós-combustão

Na pós-combustão, o CO₂ é separado do gás de queima após processo de combustão. Esta separação pode ser realizada através de um processo de absorção química que utiliza um solvente. A perda energética na pós-combustão está relacionada com a energia necessária para regenerar o solvente, que é tipicamente uma amina (por exemplo, monoetanolamina) ou amônia, entre outros^(12,13). Óxidos metálicos (MO), incluindo um alcalino e alcalino terroso como CaO, também têm sido considerados como possíveis materiais absorvantes para a remoção de CO₂ do gás de combustão, sob a forma de carbonatos metálicos sólidos (MCO₃)⁽¹⁴⁻¹⁶⁾.

Figura 2.4 – Esquema da rota de pós-combustão para captura de CO₂.



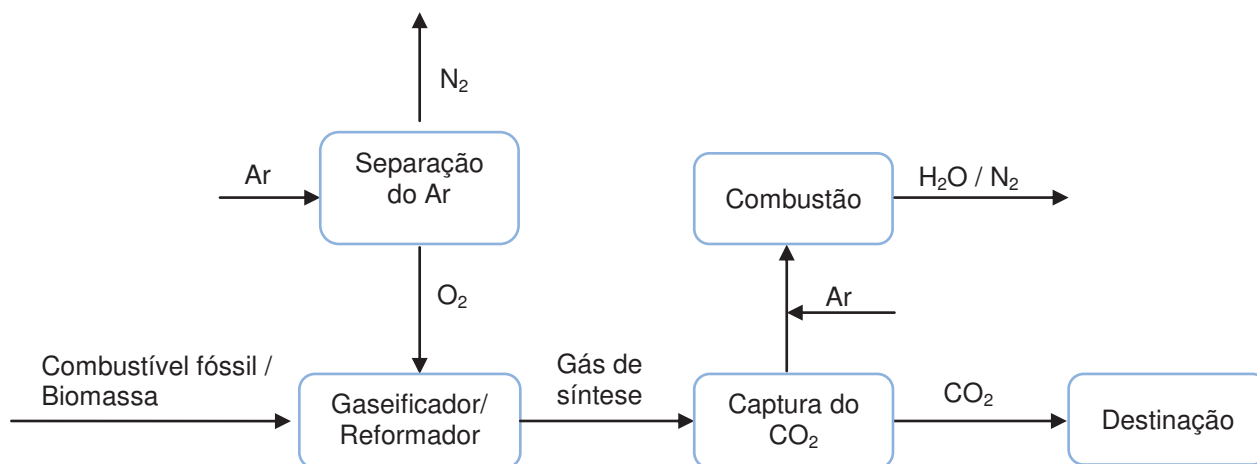
2.2.3 Pré-combustão

Os processos de captura por pré-combustão baseiam-se na remoção de CO₂ de um gás de síntese composto de CO e H₂, requerendo, portanto, uma etapa preliminar de processamento do combustível (por exemplo, a gaseificação)⁽¹²⁾. A principal tecnologia de pré-combustão consiste em um ciclo combinado com gaseificação integrada (do inglês Integrated Gasification Combined Cycle – IGCC), Nesta, gaseifica-se o combustível com oxigênio proveniente de uma ASU em um gaseificador pressurizado para produzir o gás de síntese (H₂ e CO), seguido por uma reação secundária de deslocamento gás-água (reação de shift) produzindo um fluxo rico em CO₂ e H₂. O CO₂ é separado do gás de saída e o H₂ pode então ser queimado numa turbina a gás. No IGCC com captura de CO₂, as perdas energéticas estão na captura de CO₂ e na ASU. O principal desafio na pesquisa e desenvolvimento dessa tecnologia está na otimização da turbina a gás movida a hidrogênio⁽¹³⁾.

No caso da reforma a vapor do metano para a produção de H₂, estas etapas preliminares da reação normalmente ocorrem em reatores separados⁽¹⁷⁾. As prováveis técnicas de separação incluem:

- Absorção com solventes orgânicos tais como a monoetanolamina;
- Separação por membrana⁽¹⁸⁻²¹⁾;
- Adsorção, usando materiais adsorbantes, tais como peneiras moleculares, carvão ativado, zeólitas ou compostos como hidrotalcita^(22,23);
- Separação do CO₂ da mistura gasosa via condensação a temperaturas criogênicas^(24,25);

Figura 2.5 – Esquema da rota de pré-combustão para a captura de CO₂.



Estas técnicas de pós-combustão, oxicomustão e pré-combustão são intensivas em energia, resultando em uma significativa diminuição da eficiência global de combustão e, como resultado, um aumento do custo da eletricidade produzida.

Duas técnicas interessantes podem ser abordadas a partir de um ponto de vista da captura por pré-combustão, a combustão por looping químico e a captura *in situ* de CO₂, conforme os itens a seguir (2.2.4 e 2.2.5, respectivamente).

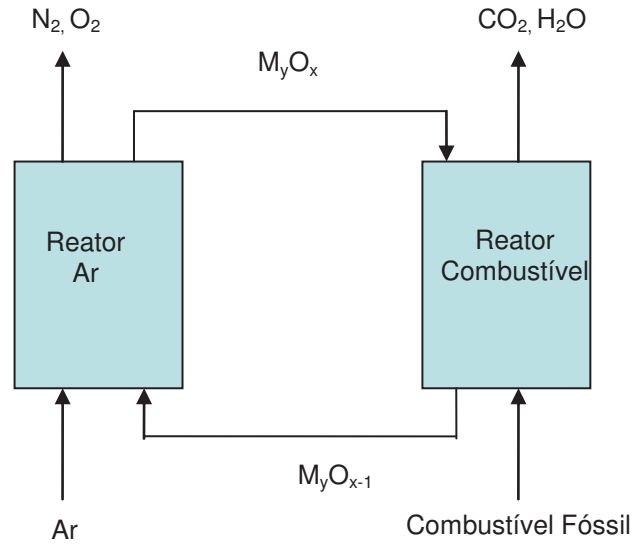
2.2.4 Combustão por looping químico

Um processo interessante para separação do CO₂ é a tecnologia de combustão por looping químico (do inglês Chemical-Looping Combustion – CLC).

A combustão sem chama, como realizado pelo processo de combustão por looping químico, é uma nova tecnologia emergente, com um potencial para reduzir o custo de captura de CO₂⁽¹²⁾. CLC tem a vantagem de que o CO₂ está inerentemente separado, assim, não há perda de energia na separação e sem os custos associados com o equipamento de separação de gás e de operação.

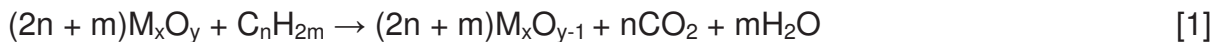
Em CLC, o oxigênio é transferido do ar de combustão para o combustível gasoso por meio de um sólido intermediário, carregador de oxigênio, como no caso de um óxido metálico disponível em diferentes níveis de oxidação⁽²⁶⁾. O sistema é composto por dois reatores interligados, o reator do combustível e do ar, e o carregador de oxigênio é circulado entre os dois reatores (Figura 2.6).

Figura 2.6 - Representação esquemática do processo de combustão por looping químico.

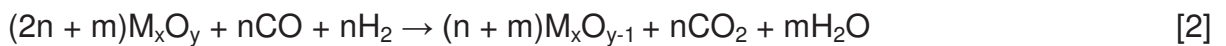


Fonte: (adaptado da referência 26).

Lyngfelt⁽²⁷⁾ propôs um sistema de circulação composto de dois leitos fluidizados conectados, um reator de ar e um leito fluidizante de baixa velocidade agindo como o reator de combustível. O combustível gasoso (gás natural ou gás de síntese) é introduzido no reator de combustível, onde ele é oxidado pelo carregador de oxigênio para a produção de CO₂ e H₂O. Neste reator, o óxido metálico (metal de transição) é reduzido conforme a reação geral a seguir, para um combustível hidrocarboneto (Equação 1):



Ou para o gás de síntese (Equação 2):



M_xO_y denota um óxido metálico e M_xO_{y-1} na sua forma reduzida. As partículas sólidas do carregador de oxigênio são transferidas do reator de ar, onde elas são regeneradas ao nível de oxidação inicial, tomando-se o oxigênio do ar (Equação 3):

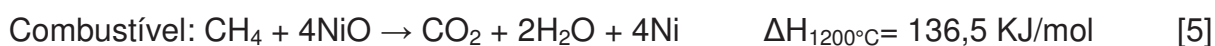


O carregador oxidado é agora recirculado para o reator do combustível para um novo ciclo. O combustível e o ar de combustão nunca são misturados, e os gases provenientes do reator de combustível, CO₂ e H₂O, deixam o sistema como um fluxo separado, completamente isolado da saída do reator de ar. H₂O pode ser facilmente removida por condensação e CO₂ puro é obtido. A oxidação do carregador de oxigênio é exotérmica, enquanto que a reação no reator de combustível poderia ser endotérmica ou exotérmica, dependendo do carregador de oxigênio e do combustível.

Como exemplo, se o metano for usado como combustível e NiO como carregador de oxigênio, as reações (Equações 4-6) que ocorrem nos reatores são:



Reator do



A quantidade total de energia química transmitida ao sistema do reator é a mesma que para a combustão do combustível. De fato, a soma das reações (Equações 4 e 5) é a combustão completa de CH₄ com oxigênio (Equação 6):



Considerando-se que neste processo um fluxo separado de CO₂ é obtido, as vantagens com respeito à combustão tradicional são claras. Sistemas diferentes de óxido metálicos têm sido propostos para uso como carregadores de oxigênio na CLC: Mn₃O₄/MnO, Fe₂O₃/Fe₃O₄, NiO/Ni, CuO/Cu e CoO/Co⁽²⁸⁻³³⁾. O óxido metálico é combinado com suportes inertes porosos, tais como Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ ou SiO₂, que também podem atuar como ligantes para aumentar a resistência mecânica e melhorar a resistência ao atrito. O carregador de oxigênio deve mostrar taxas de redução e oxidação elevada, de outro modo a quantidade de carregador de oxigênio necessária nos reatores seria maior. Além disso, a capacidade de transferência de oxigênio tem de ser suficiente para reduzir a circulação de partículas entre os

reatores. Uma visão geral do processo, que tem sido realizado com diferentes carregadores de oxigênio pode ser encontrada em ADANEZ⁽³⁰⁾.

2.2.5 Captura *in situ* de CO₂

A captura de CO₂ *in situ* envolve as mesmas etapas gerais descritas anteriormente para o processo de pré-combustão. Neste item, é apresentado o estudo dos absorvantes mais usados neste processo. Os absorvantes podem ser classificados como: absorvantes inorgânicos, adsorbantes orgânicos e uma categoria mais recente, os híbridos que são compostos por ligações orgânicas e inorgânicas. Esta tese aborda os absorvantes inorgânicos como foco principal. Os absorvantes inorgânicos podem ser divididos em dois grupos: fisissorvantes (zeólitas e carvão ativado) e quimissorvantes (hidrotalcitas e os absorvantes a base de metal). Este último processo é estudado neste trabalho.

2.2.5.1 Fisissorvantes

1. Zeólitas

As características estruturais das zeólitas tornam-lhes capazes de absorver uma grande variedade de moléculas de gás como, por exemplo, as moléculas de gases ácidos, tais como o CO₂. Uma das zeólitas mais frequentemente utilizadas neste tipo de adsorção são as zeólitas Y. Estudos revelam que o processo dominante na adsorção de CO₂ é a fisissorção (um processo em que as moléculas de CO₂ aproximam-se da superfície e ficam fisicamente adsorvidas)⁽³⁴⁾. No caso das zeólitas, este fenômeno de fisissorção é influenciado pelo campo elétrico criado pelos cátions de compensação de carga nos poros e cavidades da estrutura e pelas ligações de hidrogênio que podem ocorrer entre a superfície e os grupos silanol. Portanto, as propriedades de adsorção de CO₂ são diretamente afetadas pelo teor de alumínio na estrutura, uma vez que é este que determina o número de cátions que vão contribuir para o equilíbrio de cargas.

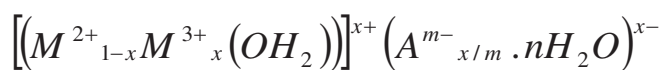
2. Carvão ativado

Em relação à capacidade de adsorção de CO₂, o carvão ativado apresenta uma capacidade inferior do que as zeólitas sob condições ambientes e baixa pressão, porém possui maior capacidade a pressões mais elevadas. Assim como os outros fisissorbantes, a sua capacidade de adsorção também diminui rapidamente à medida que a temperatura aumenta⁽³⁵⁾. A vantagem do carvão ativado sobre as zeólitas está relacionada à regeneração desses materiais. As zeólitas tendem a ter forte interação física com CO₂, conseqüentemente, ter calor de adsorção mais elevado tornando o processo mais intensivo de energia. Por outro lado, no caso do carvão ativado, o CO₂ é mais fracamente adsorvido fazendo com que o processo de regeneração seja simples e requeira menos energia⁽⁹⁾. Apesar de menor capacidade de adsorção, o carvão ativado pode ser um adsorbante competitivo em função de sua capacidade de regeneração posto que a necessidade de energia é um fator crítico na captura de CO₂.

2.2.5.2 Quimisorbantes

1. Hidrotalcitas

Hidrotalcitas são conhecidos como hidróxidos de metal mistos em camadas ou camadas duplas de hidróxidos e pertencem a uma classe de argilas aniônicas, representada pela fórmula geral:



Onde:

M²⁺ pode ser Mg⁺², Ni⁺², Zn⁺², Cu⁺²

M³⁺ pode ser Al⁺³ ou, por exemplo, Cr⁺³;

A^{m-} pode ser CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃³⁻, Cl⁻ ou OH⁻.

Esta estrutura é composta por camadas de cargas positivas em que os cátions trivalentes parcialmente substituem os cátions divalentes localizados no centro dos

sítios octaédricos na camada de hidróxido. O excesso de carga positiva introduzida pela presença de cátions trivalentes é compensado por espécies, tais como ânions CO_3^{2-} e molécula de água localizada na região da camada intermediária, resultando em uma estrutura de carga equilibrada^(36,37).

Em geral, a capacidade de absorção de CO_2 de hidrotalcitas é relativamente mais baixa do que outros quimisorbantes, embora alguns desvios tenham sido observados o que pode estar relacionado com variações dos componentes de estrutura⁽³⁶⁾. Na literatura, diversos trabalhos sugerem que a capacidade de adsorção de CO_2 das hidrotalcitas pode ser alterada substancialmente, controlando-se a quantidade e o tipo de cátions divalentes, cátions trivalentes e ânions. Foi sugerido que, para a captura de uma quantidade máxima de CO_2 , a hidrotalcita teria que ter uma proporção de cátions divalentes e trivalentes de 1:1^(37,38). Em relação à regenerabilidade desses materiais, relata-se uma regeneração quase completa por meio de tratamentos térmicos e capaz de manter a estabilidade hidrotérmica^(39,40).

2. Absorbantes a base de óxido (alcalino terroso)

1. Aspectos Gerais

A etapa de captura de CO_2 pode ocorrer em um único processo integrado por meio de um material sólido absorvente (um óxido alcalino terroso) localizado diretamente no gaseificador ou no reformador⁽¹³⁾. Em geral, o mecanismo de captura é representado pela reação:



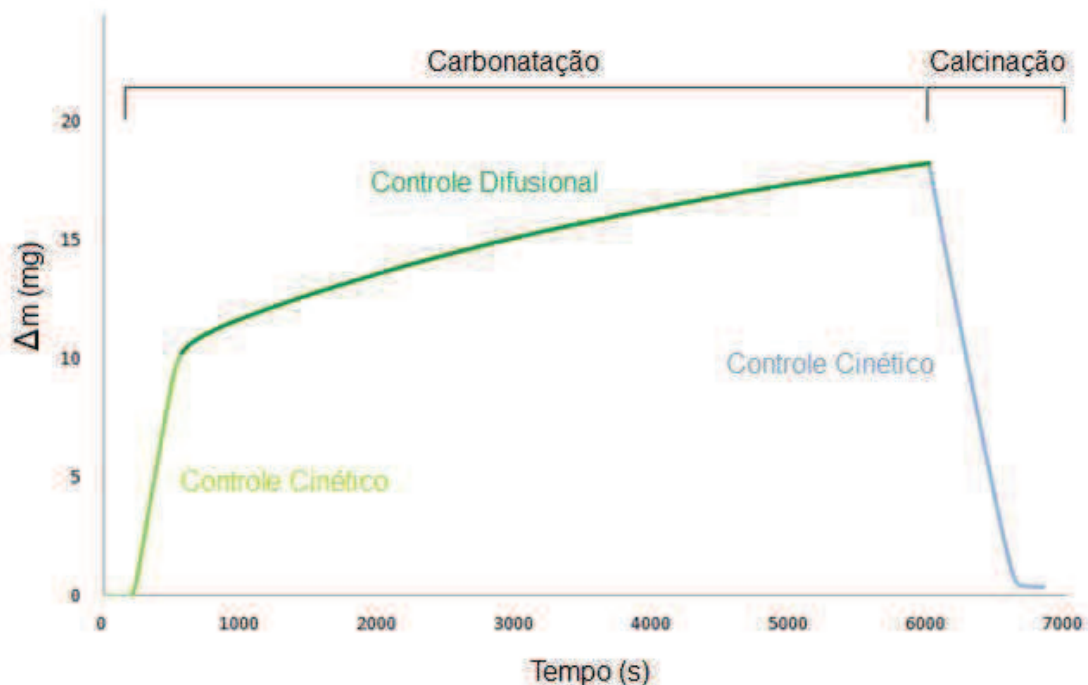
Os óxidos de alcalinos terrosos para a captura *in situ* de CO_2 devem satisfazer vários critérios: (i) têm de apresentar elevada reatividade dentro de um intervalo de temperatura de 500-750 °C, (ii) suas temperaturas de decomposição (frequentemente referida como temperatura de calcinação) devem ser maiores do que o da faixa de temperatura de gaseificação, mas não demasiadamente elevado (por exemplo > 1000 °C) para evitar consumo energético severo durante a etapa de regeneração do absorvente. Além de uma capacidade de absorção elevada, estes

materiais devem ter propriedades como longo tempo de vida, cinética de absorção/dessorção e boa resistência mecânica^(41,42). De um ponto de vista econômico, alguns óxidos alcalinos terrosos que são abundantes na natureza representam a opção de menos custo^(43,44): calcário (CaCO_3) e dolomita ($(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$) são, portanto, considerados materiais muito atraentes para esta finalidade.

Atualmente, diversas pesquisas indicam que os materiais baseados em CaO têm recebido maior atenção como absorvantes sólidos na captura de CO_2 , pois eles apresentam uma termodinâmica favorável e propriedades químicas para a captura cíclica de CO_2 em comparação com outros óxidos de metal. Além disso, a captura de CO_2 com base em uma reação de adsorção gás-sólido é exotérmica proporcionando calor adicional para impulsionar o craqueamento endotérmico e as reações de reforma, e o CaO é regenerado produzindo um vapor puro de CO_2 . O óxido de CaO é derivado de uma série de precursores de baixo custo e abundante⁽⁴⁵⁾.

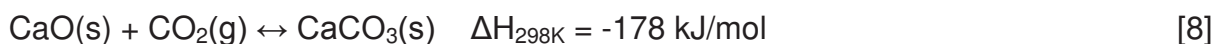
Uma maneira típica de se avaliar o desempenho de um determinado absorvante é monitorar a evolução da sua massa através de uma análise termogravimétrica. Na Figura 2.7, é apresentado um termograma geral de um óxido de cálcio, em um ensaio de absorção de CO_2 .

Figura 2.7 – Termograma indicando os diferentes mecanismos de controle para um ciclo completo de carbonatação-calцинаção de óxido de cálcio



Fonte: (adaptado da referência 9).

A reatividade é medida pelo registro da alteração no peso da amostra, devido à captura de CO_2 . Assim, o aumento do peso da amostra corresponde à carbonatação (Equação 8) e uma diminuição no peso da amostra corresponde à calcinação⁽⁴⁶⁾. Um exemplo típico desse processo é a integração da calcita (CaCO_3) em um esquema de looping explorando a reação reversível entre CaO e CO_2 ⁽⁴⁷⁾.



A carbonatação é uma reação exotérmica e favorecida a baixas temperaturas. No entanto, a taxa de reação também reduz com diminuição de temperatura. A temperatura adequada para este processo do ponto de vista prático é de 650-700 °C, resultando em concentrações de $\text{CO}_2 \leq 5\%$ no gás de escape. A calcinação, uma reação reversível, é termodinamicamente favorecida a temperaturas mais altas, regenerando o absorbante e produzindo uma corrente de CO_2 quase puro. Uma temperatura $> 900 \text{ °C}$ é necessária à pressão atmosférica⁽⁴⁸⁾.

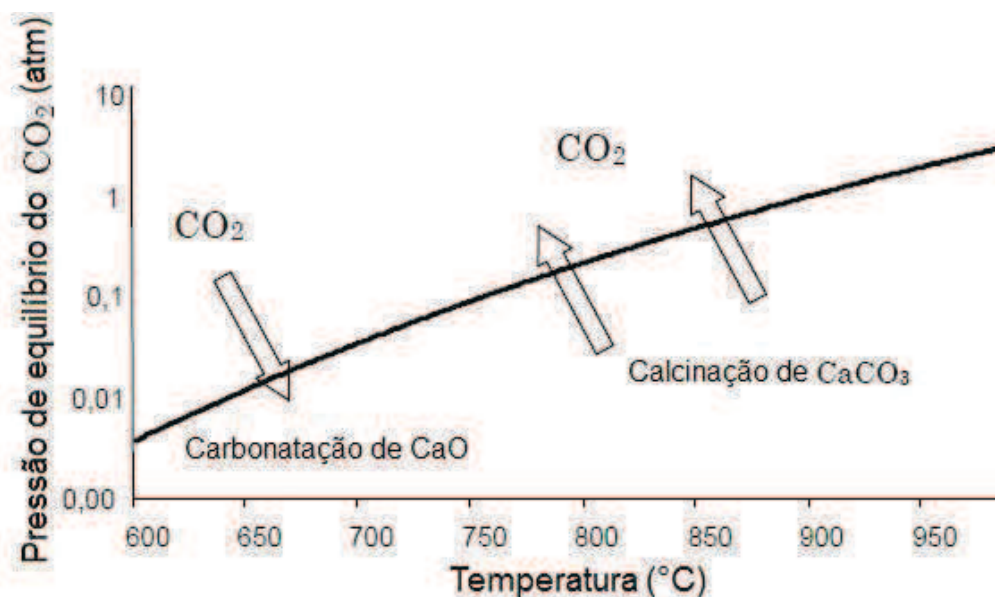
A reação de carbonatação é caracterizada por duas fases distintas, como uma reação gás-sólido típica produzindo um produto sólido. No primeiro estágio, tem-se a formação de uma camada de carbonato de cálcio derivado da reação do CO₂ com a superfície externa e interna de óxido de cálcio. É característica deste estágio a exposição de uma rápida taxa inicial que é evidenciada pela cor verde clara na Figura 2.7 indicando que o estágio é controlado cineticamente. Em seguida, um segundo estágio mais lento aparece (evidenciado pela cor verde escuro), e o aumento de massa é muito mais lento do que o estágio inicial. Normalmente, este aumento continua até que a conversão máxima é atingida. Neste estágio, a passagem de moléculas de CO₂ é obstruída pela camada do produto formado durante o primeiro estágio. Por esta razão, uma vez que a difusão através dos poros é difícil, este estágio é principalmente controlado por difusão de CO₂ pela camada do produto (CaCO₃) e pela reação de superfície⁽⁴⁹⁾.

A reação de calcinação é um processo inverso ao da carbonatação, ocorrendo muito mais rapidamente do que a carbonatação, em uma única etapa, controlada cineticamente. Aqui, o carbonato de cálcio formado na carbonatação é transformado em óxido de cálcio, com liberação de CO₂, formando uma camada altamente porosa em virtude do fluxo molar de CO₂⁽⁹⁾.

O equilíbrio termodinâmico da reação entre o CO₂ e o CaO (reação 8) impõe, à pressão ambiente, um nível de temperatura de gaseificação um pouco inferior (650-700 °C) do que a normal (800-850 °C), como é evidente a partir da equação de equilíbrio^(50,51) (Equação 9) e Figura 2.8: A termodinâmica da reação de absorção mostra que não deve exceder a temperatura de 700 °C para que este efeito permaneça significativo (Figura 2.8).

$$P_{CO_2,eq} (atm) = 4.137 \times 10^7 \times \exp\left(-\frac{20474}{T(K)}\right) \quad [9]$$

Figura 2.8 - Curva de equilíbrio para a captura de CO₂: as setas referem-se aos sistemas à pressão ambiente).



Fonte: (adaptado das referências 51,52).

Isto levanta um primeiro desafio que é a necessidade de ter uma atividade de reforma a vapor suficiente a temperaturas não usuais de 650-700 °C em vez daquelas praticadas atualmente (800-900 °C). Para isso, uma análise da natureza do catalisador é indispensável. Um segundo desafio é a capacidade de CaO para um elevado grau de eficiência após muitos ciclos de absorção-dessorção. Segundo a literatura, uma forte diminuição da capacidade de absorção de CO₂ por CaO está relacionada com o tempo de operação e o número de ciclos. Isto decorre da formação, na superfície dos grãos de CaO, de uma camada de CaCO₃ não porosa que bloqueia a migração de CO₂ para o interior do grão (problemas de difusão).

2. Problemas de eficiência na capacidade de absorção

ZAMBONI e colaboradores⁽⁵²⁾ determinaram a eficiência de absorbentes com base na avaliação da capacidade de absorção de CO₂ por CaO provenientes de diferentes precursores (CaO, CaCO₃ e Ca(CH₃COO)₂). Segundo os perfis de dessorção mostrados neste trabalho, o absorbente produzido a partir de acetato de cálcio podem absorver mais CO₂ (~60%) que os demais. Comportamento semelhante foi relatado por LU e colaboradores⁽⁵³⁾, para os absorbentes preparados a partir de acetato de cálcio e óxido de cálcio.

A conversão de CaO é geralmente limitada a 70-80% para carbonatação até 1h. A estreita correlação entre a decadência da reatividade através de múltiplos ciclos de reação e a diminuição da área superficial e volume de poros indica a vulnerabilidade de CaO a sinterização⁽²²⁾. Trabalhos anteriores⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾ relatam que a capacidade de absorção para os adsorventes a base de Ca decai em função do número de ciclos de calcinação-carbonatação. ABANADES e ALVAREZ⁽⁵⁴⁾ explicaram o decaimento da conversão em ciclos sucessivos em termos de perda fracional de microporosidade, juntamente com um ganho acumulado em mesoporosidade. De acordo com isto, macroporos são gerados em detrimento de microporos que são preenchidos pelas camadas do produto CaCO₃ formado durante cada ciclo de carbonatação. Ao localizar as alterações na textura da superfície e a distribuição de tamanho de poros durante múltiplos ciclos, ALVAREZ e ABANADES⁽⁵⁷⁾ foram capazes de determinar que os efeitos do bloqueio dos poros eram insignificantes para tempos curtos de carbonatação, enquanto a sinterização permaneceu o principal fator que leva à redução da capacidade de captura de CO₂.

O fenômeno de sinterização foi considerado como a causa principal de redução da capacidade de captura. Este fenômeno é acompanhado por grandes variações na rede granular micro e nano do óxido de cálcio, incluindo o crescimento do grão e o aumento do tamanho de poros. Estas alterações morfológicas prosseguem com o número de ciclos de carbonatação e calcinação e passam gradualmente a porosidade do adsorbente de micro e mesoporos a macroporos⁽⁵⁸⁾. Tal sinterização pode ocorrer de diferentes formas, dependendo das condições de calcinação, particularmente a temperatura e concentração de CO₂, e as características do carbonato na matriz, especialmente o seu tamanho de cristal e pureza química⁽⁵⁹⁾.

3. Soluções para o aumento da eficiência na capacidade de absorção

Existem diferentes maneiras de se aumentar a reatividade de CaO através de múltiplos ciclos de captura de CO₂, como por exemplo, (i) condições de calcinação otimizadas^(55,60,61); (ii) o uso de nanomateriais⁽⁶²⁾; (iii) o uso de um suporte poroso inerte^(41,63,64); (iv) técnica de hidratação do adsorbente^(60,61,65).

HUGHES e colaboradores⁽⁶¹⁾, com base em seus resultados, demonstraram que, a carbonatação no intervalo de temperatura de 700 a 740 °C e calcinação de 700

a 900 °C podem ser utilizadas, sem comprometer seriamente a redução da conversão de CaO em múltiplos ciclos de captura de CO₂.

BARKER⁽⁶²⁾ alcançou uma conversão de 93% de CaO derivado do CaCO₃ com caracterizações nanométricas após 30 ciclos de captura de CO₂ e calcinação por 24h. No entanto, uma reação de carbonatação de 24 h não é prática no contexto de um processo de regeneração contínua do absorbante.

Quanto a utilização de um suporte inerte, MARTAVALTZI e LEMONIDOU⁽⁴¹⁾ incorporaram CaO derivado do Ca(CH₃COO)₂ na matriz sólida de Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Eles obtiveram uma conversão 55 % de CaO a CaCO₃ após 30 min, mantendo através de 45 ciclos. SILABAN e colaboradores⁽⁵⁶⁾ observaram que a dolomita, um mineral contendo CaO e MgO em sua composição, apresentou melhor performance quando comparado ao CaO, mantendo sua capacidade de captura de CO₂ durante um maior número de ciclos. Isto ocorre porque o MgO presente na dolomita não reage com CO₂ na temperatura de operação usualmente empregada em sistemas de looping químico (apenas o CaO é convertido para formar o carbonato). Desta forma, o MgO fornece livre passagem, permitindo o acesso de CO₂ ao interior das partículas, mesmo após vários ciclos de uso. DI FELICE e colaboradores⁽⁶⁶⁾ reportam bons resultados com níquel suportado em dolomita. O melhor desempenho observado para a dolomita sugere que alta capacidade de sorção e longos tempos de vida podem ser obtidos pela mistura de CaO, que apresenta alta capacidade de sorção de CO₂, com um óxido estável a elevadas temperaturas. Alguns esforços para melhorar o comportamento dos absorbantes a base de cálcio em relação à desativação cíclica e à resistência ao atrito são relatados na literatura⁽⁶⁷⁻⁷⁸⁾.

O CaO tem sido comumente utilizado para a captura de CO₂, mas o uso de misturas do tipo, CaO-MgAl₂O₄, CaO-CaAl₂O₄, CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃, CaO-ZnAl₂O₄, CaO-La₂NiO₄, podem atuar como absorbantes para o CO₂ mantendo sua vida útil para um maior número de ciclos. Óxidos como MgAl₂O₄^(79,80), ZnAl₂O₄^(81,82), CaAl₂O₄^(64,83), Ca₁₂Al₁₄O₃₃^(41,84,85) e La₂NiO₄⁽⁸⁶⁻⁸⁹⁾ se apresentam como fortes candidatos a suportes em função de proporcionarem uma rede estável inibindo a desativação do CaO (sinterização). Além de termicamente estáveis, estes óxidos devem apresentar elevada área superficial. Esta propriedade esta diretamente relacionada ao método de síntese utilizado.

MARTAVALTZI e LEMONIDOU⁽⁶⁵⁾ prepararam $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ variando os parâmetros de síntese tais como condições de calcinação do precursor, tempo de agitação, tempo de envelhecimento, etapas de síntese e razão $\text{CaO/Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Para a amostra $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ derivado de acetato de cálcio calcinado a 850 °C por 1h e sintetizado com adição de água (técnica de hidratação do adsorbente) entre as duas etapas de calcinação do procedimento de síntese, a capacidade de absorção aumenta durante os três primeiros ciclos de absorção-dessorção, o que está de acordo com o reportado por LI e colaboradores⁽⁹⁰⁾ que também estudaram o desempenho de absorção de CO_2 usando $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. A rápida perda de capacidade e sua estabilização após o quarto ciclo, comparado com outros adsorbentes do CO_2 como reportado por ABANADES e colaboradores⁽⁵⁴⁾, é atribuída a distribuição uniforme de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ entre as partículas de CaO que apresenta uma rede estável impedindo a sinterização dos sítios ativos de CaO .

As diferenças nas condições de calcinação do precursor na faixa de 800–900 °C não induzem variações significativas na estabilidade e capacidade de absorção. Ambos os adsorbentes sintetizados apresentaram 35% de aumento de peso no primeiro ciclo de absorção, o qual permanece quase constante durante os 45 ciclos de dessorção-absorção. A capacidade de absorção foi equilibrada em 30% durante os últimos ciclos.

Independentemente de outras variáveis de síntese, as amostras preparadas com adição de água mostram capacidade de absorção mais alta do que as amostras preparadas sem adição de água. A adição de água após calcinação a 500 °C leva à hidratação de CaO a Ca(OH)_2 . Devido ao aumento do volume e à expansão causada pela hidratação exotérmica de CaO (+67 kJ/mol) são gerados cristalóides hexagonais de Ca(OH)_2 ^(91,92). A calcinação a 900 °C (onde a reação entre CaO e Al_2O_3 inicia-se) altera esta estrutura hexagonal em uma rede porosa que melhora a capacidade de absorção de CO_2 do $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ preparado.

Em relação ao efeito do tempo de agitação e envelhecimento verificou-se que o número de moléculas de CO_2 absorvidas aumenta com o aumento do tempo de agitação e diminuição do tempo de envelhecimento, como resultado da alta área superficial das amostras como sintetizadas.

Sobre a influência da razão $\text{CaO/Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (65:35, 75:25, 85:15), os autores observaram dois efeitos opostos em função do aumento na porcentagem do

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ inerte: uma diminuição na capacidade de absorção de CO_2 devido à redução do teor de CaO ativo e um maior desempenho estável sob repetitivos ciclos de dessorção-absorção devido a um maior teor de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ que melhora a rede estável inibindo a desativação do CaO ^(41,90). Pelos resultados obtidos, os absorbantes com maior teor de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (razão $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 65:35) apresentaram uma estabilidade notável, mas uma baixa absorção (22%), como esperado. Entretanto, o absorbante com menor teor do aluminato de cálcio (razão $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ - 85:15) mostrou maior capacidade de absorção (45,41%) no primeiro ciclo, e mesmo após 45 ciclos o aumento do peso (35,5%) do absorbante foi maior do que o aumento do peso no primeiro ciclo (34,5%) do material com uma razão mássica de $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ igual a 75:25.

Neste estudo, onde somente um precursor de CaO (acetato de cálcio) foi examinado, a capacidade de absorção depende somente da área superficial da amostra. De fato, todos os materiais sintetizados sem adição de água intermediária apresentaram uma baixa área superficial e mais baixa capacidade de absorção do que os materiais sintetizados com adição de água. Além disso, uma diminuição do tempo de envelhecimento e aumento do teor de CaO leva a um material com alta área superficial e alta capacidade de absorção.

Para que o suporte discutido anteriormente possa ser usado como catalisador para a reforma a vapor do metano, é necessário adicionar-se um óxido de metal de transição (Ni). Portanto, a adição de pequenas quantidades de níquel via rota úmida a estes sistemas pode garantir um bom desempenho em esquemas de Reforma Otimizada por Absorção (SER, do inglês Sorption-Enhanced Reforming). Neste processo, níquel tem a função de catalisador para a reforma a vapor, incrementando a produção de gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$) ou H_2 , e misturas do tipo CaO-MgO , $\text{CaO-MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaO-CaAl}_2\text{O}_4$, $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, entre outras, podem atuar como absorbantes para CO_2 mantendo sua vida útil por maior número de ciclos que o óxido cálcio puro.

No próximo item serão discutidos sobre alguns processos de geração de hidrogênio.

2.3 PROCESSOS DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A catálise é fundamental para potencializar o mercado de hidrogênio. Um dos grandes desafios é produzir hidrogênio em grandes volumes a baixas pressões, com alta pureza, baixo custo e baixa emissão de CO₂. Nesse sentido, novas alternativas para obtenção de hidrogênio a baixas temperaturas tornam-se atrativas.

A produção de hidrogênio a partir de gás natural pode ser realizada usando-se diferentes processos, tais como, reforma a vapor, reforma autotérmica, reforma com CO₂ e oxidação parcial catalítica. Destes processos, resultam misturas de hidrogênio e óxido de carbono. Uma vez removidos os óxidos de carbono, o gás hidrogênio pode ser resfriado a baixa temperatura, e purificado por fracionamento. A produção de hidrogênio envolve um circuito de produção com etapas de purificação e limpeza de gás, produção e purificação do hidrogênio, compressão e armazenagem do hidrogênio puro⁽⁹³⁾.

2.3.1 Oxidação Parcial do Metano

A oxidação parcial catalítica^(8,94-100) consiste na reação de um mol de metano com 1/2 mol de O₂, gerando um mol de CO e 2 mols de H₂, conforme apresentado na equação 10. Por outro lado, na oxidação total do metano são gerados um mol de CO₂ e 2 mols de H₂O (Equação 11).



O processo de oxidação parcial do metano é ideal para a conversão de gás natural em combustíveis líquidos, na faixa de gasolina e diesel, chamada de tecnologia GLT (gas-to-liquid), uma vez que proporciona uma razão H₂/CO = 2, adequada para as reações da síntese de Fischer-Tropsch⁽⁸⁾.

Este processo apresenta como vantagem uma economia de energia em virtude da reação de oxidação parcial ser exotérmica e, além disso, a presença de O₂ minimiza o depósito de carbono a altas temperaturas aumentando o tempo de vida do catalisador. Como desvantagem pode-se citar a necessidade de utilização de O₂

puro o que faz aumentar os custos da planta, por que isto demanda uma unidade de separação criogênica do ar. O uso direto de ar, por outro lado, acarreta em equipamento de maior volume devido à presença de N₂^(8,101).

2.3.2 Reforma Autotérmica do Metano

A reforma autotérmica do metano^(8,102-111) combina a oxidação parcial (Equação 10) com a reforma a vapor (Equação 13 e 14). No processo “autotérmico”, uma reação de reforma endotérmica se processa em conjunto com uma combustão (oxidação), minimizando, assim, os custos energéticos da planta uma vez que o calor gerado na oxidação parcial é utilizado na reforma a vapor. Os catalisadores utilizados neste processo, geralmente à base de níquel, sofrem desativação pela formação de coque em sua superfície^(8,112).

2.3.3 Reforma a Seco do Metano

A reforma do metano com CO₂^(8,113-119) é uma rota catalítica alternativa para a obtenção de gás de síntese. Este processo consiste em reagir o CO₂, um co-produto de grande disponibilidade, com metano para produzir CO e H₂ (Equação 12). Um dos problemas desse processo está associado com a necessidade de purificação do CO₂.



Este processo é de grande interesse industrial porque o produto reacional tem uma razão molar H₂/CO mais baixa do que aquela obtida pela reforma a vapor, o que é preferível para obtenção de produtos de maior valor agregado como, por exemplo, hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene, gásóleo e lubrificante), através da reação de Fischer-Tropsch^(93,120,121).

A reforma com CO₂ possui algumas limitações quando comparada com a reforma a vapor, tais como, a endotermicidade do processo, baixa taxa de reação e a formação de depósitos carbonáceos tanto sobre o suporte quanto sobre a fase ativa. Apesar de ser mais suscetível à deposição de carbono, o níquel é

frequentemente utilizado devido à sua alta atividade e a seu baixo custo quando comparado aos metais nobres (Rh, Ru, Pd, Pt, etc.). A literatura reporta que a deposição de carbono pode ser eliminada quando o catalisador é suportado em óxido metálico de alta basicidade de Lewis^(93,122).

2.3.4 Reforma a Vapor do Metano

A reforma a vapor do metano é uma rota comumente utilizada para a produção de H₂ ou gás de síntese (CO + H₂)⁽¹²³⁻¹²⁹⁾, segundo a reação apresentada a seguir:



Esta reação catalítica ocorre a temperatura elevada ($T \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$), baixa pressão (1-5 bar) e com excesso de água para favorecer, sob a forma de CO ou CO₂, a eliminação de depósitos carbonáceos provenientes da dissociação de metano.

Os fundamentos da reação catalítica entre o vapor de água e metano foram estudados em 1924. Em 1930, a combinação de alta produção de gás de síntese e de disponibilidade de gás natural resultou em rápido desenvolvimento da tecnologia para a conversão industrial de gás natural em gás de síntese⁽¹³⁰⁾. A primeira planta de reforma a vapor foi construída no início dos anos 30 e muitas plantas industriais foram posteriormente construídas em todo o mundo. É ainda o mais importante processo industrial para a produção de gás de síntese. No entanto, existem desvantagens para este processo. Primeiramente, o vapor sobreaquecido (em excesso) a uma temperatura elevada é de alto custo. Segundo, a reação de deslocamento gás-água produz concentrações significativas de dióxido de carbono. Em terceiro lugar, a proporção de H₂/CO é maior do que a requerida para a conversão de gás de síntese a metanol, ácido acético ou hidrocarbonetos. No caso da síntese de Fischer-Tropsch, as razões H₂/CO elevadas limita o crescimento da cadeia de carbono⁽¹³⁰⁾.

A razão vapor/hidrocarboneto é um parâmetro importante para a aplicabilidade de plantas geradoras de hidrogênio. As plantas mais modernas são normalmente instaladas para baixa razão vapor/hidrocarboneto, apesar de que maiores razões (4-5 moles de H₂O por átomo de carbono) resultam em alta conversão de

hidrocarbonetos. Uma razão H_2O/CH_4 , conforme apresentada na Equação 13, é esporadicamente viável, porque poderá atingir uma conversão incompleta nas pressões que são econômicas para as plantas industriais de gás de síntese (20 bar). A possibilidade de formação de carbono devido à quantidade de oxidantes presentes é outro fator termodinâmico a ser considerado. O aumento da razão vapor/hidrocarboneto pode minimizar a formação de carbono. Porém, este aumento causa uma diminuição da produção de CO, de maneira que, para se manter a produção de gás de síntese ($CO + H_2$) nos níveis desejados, uma grande quantidade do catalisador e reagentes tornam-se necessários, elevando-se assim os custos do processo de reforma^(124,8,131). Atualmente têm-se intensificados os estudos sobre os catalisadores utilizados neste processo como os metais de níquel, cobalto, ferro e platina.

A reforma a vapor é favorecida pela presença de catalisadores metálicos (geralmente Ni) suportados sobre alumina e dopados como óxidos alcalinos terrosos (MgO, CaO) para compensar a acidez da alumina. A reação de reforma a vapor é sempre acompanhada de uma reação de deslocamento gás-água:



A reação permite aumentar a produção global de hidrogênio, porém conduz a formação de CO_2 indesejável. Catalisadores de níquel são comumente utilizados na reação de reforma, mas apesar de suas vantagens, tais como, abundância, elevada conversão e baixo custo, esses catalisadores são suscetíveis à formação de carbono. Vários autores têm reportado o desenvolvimento de catalisadores a base de níquel mais estáveis^(93, 132-139).

Um dos grandes desafios é desenvolver catalisadores ativos e seletivos que apresentem uma alta estabilidade térmica quando se trabalha com processos catalíticos a temperaturas elevadas (800-1100 °C). A favor de uma alta estabilidade térmica em conjunto com uma alta área específica, muitos dos sistemas catalíticos consistem na deposição do metal ativo sobre um suporte.

Dentre os materiais de suporte disponíveis, a alumina se destaca por sua alta área superficial e sua estabilidade térmica. O óxido de alumínio possui várias formas alotrópicas, dentre as quais se destacam a fase γ devido a sua elevada área

superficial e fase α pela sua reconhecida estabilidade térmica. Sobre o suporte de Al_2O_3 , o níquel está presente como uma fase oxidada dispersa. Esta dispersão oferece menor probabilidade de aglomeração após redução. Conseqüentemente, o níquel suportado mostra maior estabilidade, em comparação ao níquel não suportado. No entanto, no sistema $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ há sempre o risco do níquel se estabilizar em uma estrutura tipo espinélio (NiAl_2O_4). Esta estrutura é mais estável em ambientes redutores, o que dificulta sua redução durante o ciclo de reforma do combustível. Uma vez que o aluminato de níquel é formado, uma boa fração de níquel permanece sem contribuir com a reforma. Por este motivo, o NiAl_2O_4 é considerado uma espécie indesejável em um catalisador a base de níquel. Além disso, se a formação de aluminato de níquel continuar durante o processo, a reatividade do material catalítico diminuirá com o tempo^(26,140-142).

Outros materiais sintéticos têm sido utilizados como suporte para o níquel, dentre os quais pode-se citar o MgAl_2O_4 . A adição de Mg limita a sinterização de NiO e estabiliza o Ni^{+2} em fases cúbica (NiO) e espinélio (NiAl_2O_4). Como consequência, o catalisador permanece estável mesmo a altas temperaturas⁽²⁶⁾.

A bentonita tem sido também considerada como suporte para o níquel, mostrando uma atividade promissora e estabilidade. Entretanto, o material apresenta um desempenho inferior a altas temperaturas devido à estabilidade térmica da bentonita ser limitada⁽²⁶⁾.

Os materiais Ni/TiO_2 apresentam uma reatividade baixa, comparados ao níquel suportado em Al_2O_3 . De fato, o NiO pode interagir com o TiO_2 formando titanato de níquel (NiTiO_3), que é menos redutível que o NiO. A desvantagem deste catalisador é a sua tendência à formação de coque. Assim, o catalisador reduzido pode conter coque, forma CO_2 no reator do ar e diminui a eficiência de captura de CO_2 ⁽²⁶⁾.

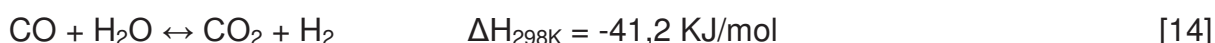
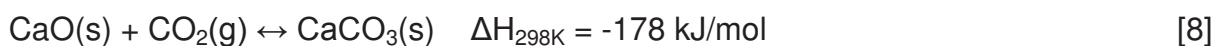
Outros materiais estudados como suportes para o níquel são SiO_2 e ZrO_2 . A reatividade destes materiais diminui devido à formação de complexos de níquel, o que justifica o decaimento⁽²⁶⁾. A literatura revela o uso de óxidos de cálcio e magnésio como suportes para aprimorar a resistência à formação de carbono⁽¹⁴³⁾.

A próxima seção aborda o princípio da reforma a vapor de hidrocarboneto em conjunto com a absorção de CO_2 e o estudo dos materiais catalíticos geralmente utilizados neste processo.

2.3.5 Reforma a Vapor do Metano Otimizada por Absorção de CO₂

A reforma otimizada por absorção de CO₂^(144,71,74,76,145,146) associa a reforma convencional do metano, principal componente do gás natural, com a captura *in situ* de CO₂.

Como abordado na seção anterior, a reforma a vapor envolve a formação de CO₂ através da reação de deslocamento gás-água (Equação 14). Seria interessante restringir a formação de CO₂ uma vez que sua emissão é um dos principais contribuintes ao aquecimento global e um terço dessas emissões veem da queima de combustíveis para geração de energia. Uma das soluções consideráveis é interceptar o CO₂ usando um absorbante e depois regenerá-lo por aquecimento para um novo ciclo de absorção. Com base nas reações apresentadas nas Equações 8, 13 e 14, constata-se que a absorção de CO₂ por CaO permite compensar em grande parte a forte endotermicidade da reação de reforma a vapor, como também de provocar o deslocamento da reação (Equação 14) no sentido de uma maior formação de hidrogênio.



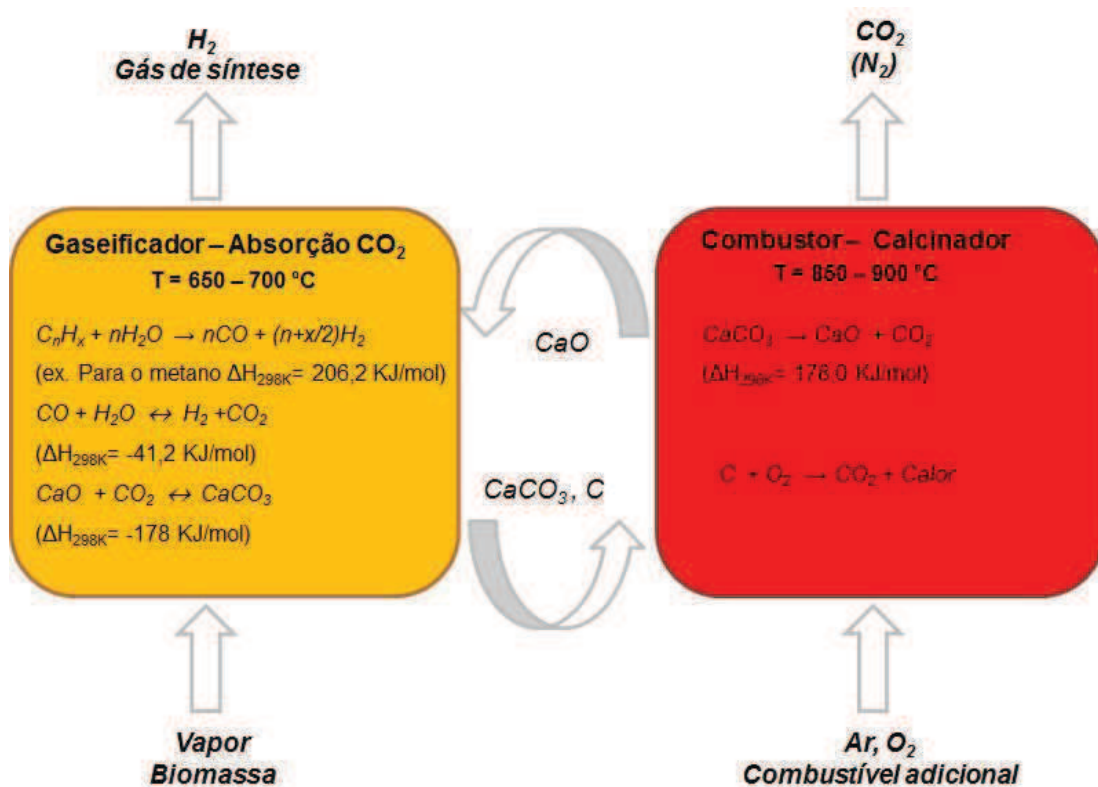
O processo de reforma otimizada por absorção melhora a conversão de metano e a seletividade em H₂. As vantagens de combinar a reforma a vapor com a captura *in situ* de CO₂ podem ser compreendidas a partir da influência da remoção de CO₂ sobre o equilíbrio termodinâmico gerenciando os processos de reforma⁽¹⁴⁴⁾. Na reação de reforma do metano em conjunto com a captura de CO₂, a concentração de hidrogênio pode atingir um máximo de 98% (base seca e azoto livre) a 600 °C para uma razão de CaO/CH₄ igual a 2, enquanto que a concentração no equilíbrio da reforma a vapor convencional é apenas 74% a essa temperatura⁽¹⁴⁴⁾.

A otimização da absorção permite temperaturas de reação inferiores (650 °C), o que pode evitar problemas associados com o coque, sinterização dos catalisadores e requisitos de alta energia no processo⁽¹⁴⁷⁾, ao mesmo tempo permite a utilização

de materiais menos dispendiosos no reator. No entanto, energia é necessário para regenerar o absorbante para formar o óxido através da reação de calcinação intensiva em energia (que produz um absorbante regenerado), o que representa um desafio em termos de transferência de calor e da construção do reator. A alta temperatura requerida para regeneração do CaCO_3 também pode causar sinterização de sólidos, que afetam o desempenho a longo prazo do absorbante. Investigações experimentais para a otimização da reforma a vapor por remoção *in situ* de CO_2 foram essencialmente realizados em escala piloto em reatores de leito fixo e leito fluidizado, com o leito contendo proporções variáveis de catalisador de reforma e absorbante a base de Ca ⁽¹⁴⁸⁻¹⁵⁴⁾.

Tem sido proposto para adicionar um absorbante de CO_2 , uma substância mineral natural, tal como calcário ou dolomita, ao FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed –⁽¹⁵⁵⁾ Circulação rápida em leito fluidizado). Os absorbantes circulam entre o gaseificador - leito fluidizado de captura de CO_2 , e o calcinador, a fim de executar o processo continuamente. Na câmara do reator dedicado a gaseificação da biomassa e captura de CO_2 , a gaseificação endotérmica e os processos exotérmicos de carbonatação do sólido combinam-se e seu acoplamento reduz a taxa de circulação de sólidos requerida para sustentar termicamente a desvolatilização e reações de gaseificação. Por outro lado, o tubo proporciona o absorbante sólido calcinado e a carga térmica, por combustão de resíduos (e/ou combustível adicional). Quando isto é realizado utilizando-se oxigênio puro, um fluxo de CO_2 é facilmente obtido por condensação de vapor, estando disponível para armazenamento e sequestro. A Figura 2.9 mostra uma visão esquemática do processo.

Figura 2.9 - Acoplamento de dois reatores de leito fluidizado (FB) para a produção contínua de um gás rico em H₂ a partir de um processo de gaseificação de biomassa.



Fonte: (adaptado da referência 12).

Recentemente, teste de gaseificação incluindo a captura de CO₂ foram realizados utilizando a planta de demonstração de Guessing, Áustria⁽⁶⁷⁾.

Enquanto cerca de 37% de H₂ é obtido durante o funcionamento padrão em Guessing, até 50% de H₂ foi produzido no modo de reforma a vapor otimizada por absorção (do inglês sorption enhanced steam reforming – SER). Existe ainda um potencial para aumentar ainda mais o rendimento de H₂, como mostrado pelos resultados de gaseificação SER na planta piloto na Universidade de Viena. Usando o mesmo pré-tratamento do material absorvente de CO₂, 65% de H₂ foram alcançados. Embora o teor de H₂ aumenta, o teor de CO₂ diminui: aproximadamente 23% de CO₂ sob condições normais e ao menos de 13% de CO₂ sob condições de SER. A razão H₂/CO também se altera significativamente de 1,5 para 3, enquanto que o teor de metano é bastante afetado pelos diferentes processos, o que significa que o efeito de otimização termodinâmica devido à captura de CO₂ é o deslocamento da reforma e a diminuição da temperatura de equilíbrio (o rendimento de metano é favorecido por gaseificação a baixa temperatura). Isto significa que a

SER poderia ser favorável também como um pré-tratamento para um processo de metanação (Equação 15).



ACHARYA e Colaboradores⁽¹⁵⁶⁾ mostraram que a utilização do óxido de cálcio não influencia apenas a redução da concentração de dióxido de carbono para quase zero, mas também aumenta a concentração de hidrogênio e ajuda a manter a temperatura constante no gaseificador (em 580 °C), evitando, assim, a necessidade de calor adicional necessário para a reação endotérmica de gaseificação (ver valores de entalpia na Figura 2.9).

A literatura aborda o estudo de reforma otimizada para produção de hidrogênio usando óxido de cálcio como absorbante do CO₂ gerado durante o processo. BALASUBRAMANIAN e colaboradores⁽¹⁵⁷⁾ usaram uma mistura mecânica de um material a base de cálcio e um catalisador comercial, produzindo H₂ de 95% a 650 °C e 15 atm de pressão usando uma proporção de mistura sólido/metano igual a 0,45 g min cm⁻³ e uma razão molar vapor/metano igual a 4. JOHNSEN e colaboradores⁽¹⁵⁸⁾ utilizaram a dolomita e um catalisador a base de níquel para produzir 98% de H₂ em 600 °C e uma razão de 0,82 g min cm⁻³ de mistura sólido/metano. YI e HARRISON⁽¹⁵⁹⁾ utilizaram 24 g de dolomita não calcinada misturado com 1,5 g de catalisador comercial para produzir 92% de H₂ a baixa temperatura (460 °C) sob um fluxo de metano igual a 150 cm³ min⁻¹ e uma razão vapor/metano igual a 3. LI e colaboradores⁽¹⁶⁰⁾ usaram o CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (razão mássica de 75:25) com um catalisador padrão a base de Ni em uma reforma de 400 min contínua para o teste de produção de hidrogênio por absorção envolvendo dois reatores de leito fixo operados de forma cíclica. As condições de reação foram de 630 °C, 1 atm de pressão, e uma razão vapor/metano igual a 5. O produto gasoso continha aproximadamente 95% de H₂ e 2-4% de CO₂ durante todo o teste⁽¹⁴⁷⁾.

MARTAVALTZI e colaboradores⁽¹⁴⁷⁾ reportaram resultados experimentais usando um reator de leito fixo, contendo um catalisador comercial a base de níquel para o teste reforma a vapor convencional e de uma mistura do mesmo catalisador e um absorbante à base de CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (razão mássica de 85:15). Eles obtiveram mais de 93% de H₂ a baixa temperatura (650 °C), 1 bar de pressão, sob

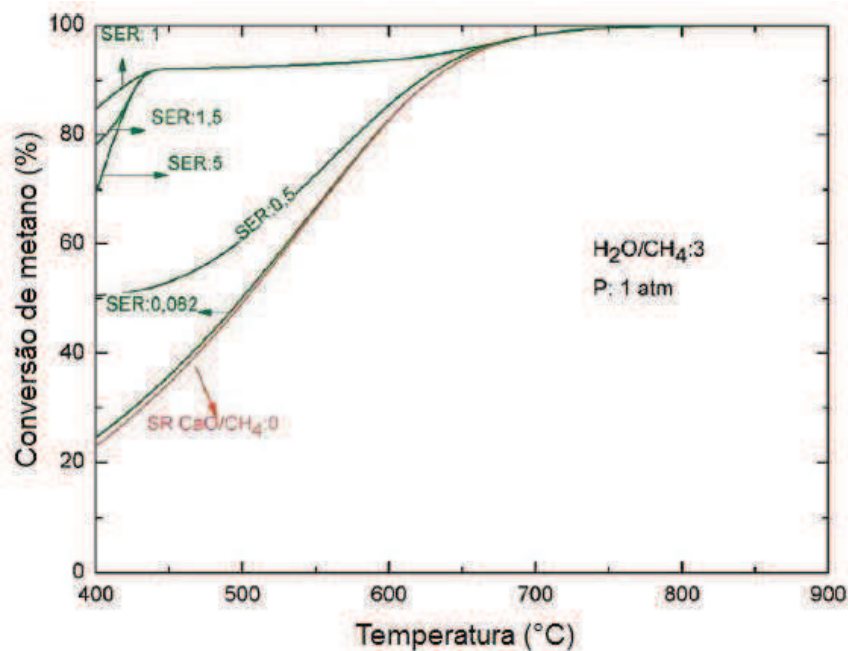
um fluxo de metano igual a $11 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e uma razão vapor/metano igual a 3.4. Para o estudo da influência do absorbante no processo, os mesmos autores testaram o comportamento de um catalisador comercial na reforma convencional do metano. Eles obtiveram uma concentração de hidrogênio igual a 77%. Desta forma, estes resultados mostram a importância da presença do absorbante.

Os mesmos autores realizaram um estudo termodinâmico das reações de reforma a vapor convencional e reforma a vapor otimizada por absorção. A análise termodinâmica foi realizada através do cálculo das composições do equilíbrio que minimiza a energia livre de Gibbs. Os autores especificaram no programa Aspen Plus 12.1 os possíveis componentes no equilíbrio (H_2 , CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 e C). A concentração de C no equilíbrio foi desprezível. Além disso, os autores mencionaram as condições de reação, como pressão, razão vapor/metano e temperatura.

A Figura 2.10 mostra a influência da razão molar absorbante/metano nos processos de reforma convencional e otimizada por absorção em função da temperatura. Em ambos os processos, o aumento da temperatura favorece a reação endotérmica o que conduz a altas conversões de metano. O aumento da quantidade de absorbante também favorece altas conversões de metano obtendo um valor máximo numa razão molar absorbante/metano igual a 1. A reação de carbonatação da maioria dos absorbantes a base de CaO é limitada em virtude dos problemas de difusão como também diminui com o número de ciclos, parâmetros que não podem ser considerados na análise termodinâmica. Desta forma, a determinação da razão CaO/CH_4 só poderá ser avaliada com um estudo técnico-econômico.

A temperaturas inferiores a $430 \text{ }^\circ\text{C}$ e para uma razão absorbante/metano maiores do que 1, o consumo de vapor por CaO leva à formação de Ca(OH)_2 que restringe a conversão de metano. Para temperaturas maiores do que $430 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma razão absorbante/metano igual a 1, mais de 90 % de metano é convertido. Enquanto que, nesta mesma temperatura e na ausência de CaO , a conversão diminui de 90 % para 30%. Os autores também observaram que a temperaturas superiores a $680 \text{ }^\circ\text{C}$, independente da razão absorbante/metano utilizada, a conversão de metano é a mesma para os dois processos.

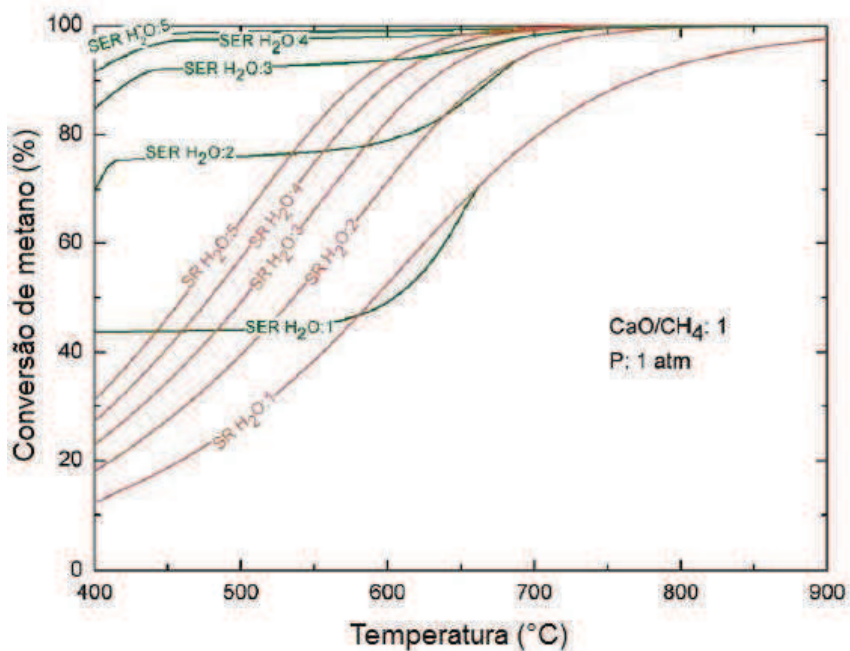
Figura 2.10 - Efeito da temperatura e da razão molar absorbante/metano sobre o equilíbrio de conversão de metano no caso de reforma a vapor (do inglês steam reforming – SR) e reforma a vapor otimizada por absorção (sorption enhanced steam reforming – SER). Razão molar $H_2O/CH_4 = 3$ em 1,0 atm.



Fonte: (adaptado da referência 147).

MARTAVALTZI e colaboradores⁽¹⁴⁷⁾ estudaram também o efeito da razão molar vapor/metano na conversão de metano, conforme a Figura 2.11. Quanto maior for esta razão, maior será a conversão de metano no equilíbrio a uma temperatura específica. Este efeito é mais acentuado na SER porque concentrações mais elevadas de vapor conduzem a maiores pressões parciais de CO_2 , otimizando a absorção e a conversão de metano. No entanto, para cada temperatura, existe uma razão vapor/metano máxima, igual a 3, acima da qual o seu efeito sobre a conversão de metano (SER) é mínima. Por outro lado, o efeito desta razão na conversão de metano no processo SR, em cada uma das temperaturas até 600 °C, é substancial para todas as razões vapor/metano investigadas.

Figura 2.11 - Efeito da temperatura e da razão molar vapor/metano sobre o equilíbrio de conversão de metano no caso de SR e SER. Razão molar CaO/CH₄ = 1 em 1,0 atm.



Fonte: (adaptado da referência 147).

Este estudo permite definir as condições operacionais para o desenvolvimento do presente trabalho em relação à razão H₂O/CH₄ e à quantidade de adsorvente/metano. A razão molar CaO/metano foi fixada entre 0,48 e 0,9, o que corresponde a uma escala de 48% a 90% de CaO livre, respectivamente, para 2,5 g de catalisador e 1 mL min⁻¹ de metano. Em relação a 1,0 g de catalisador, as razões CaO/metano de 0,19 e 0,36 correspondem a uma escala de 48% a 90% de CaO livre.

2.4 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO MATERIAL CATALÍTICO

As propriedades dos absorvantes são fortemente dependentes do método de preparação. Trabalhos prévios descrevem a síntese por reação no estado sólido⁽¹⁶¹⁾, coprecipitação⁽¹⁶²⁾ ou mistura mecânica⁽¹⁶³⁾. Embora tenham demonstrado que as fases individuais são obtidas, estas rotas químicas são longas. Assim, nesse trabalho foram propostas duas outras rotas: autocombustão assistida por microondas e processo de hidratação e calcinação⁽⁹⁰⁾.

2.4.1 Síntese Via Reação de Combustão

O método de autocombustão assistida por microondas envolve a reação convencional de uma mistura redox, contendo sais metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, geralmente uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como agente redutor. Normalmente, nitratos são escolhidos como fontes de íons metálicos devido a sua alta solubilidade em água, sendo assim necessárias baixas temperaturas para fundi-los, o que confere uma excelente homogeneidade da solução. A combustão da mistura de nitratos metálicos com uréia frequentemente ocorre com uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gás liberado pode resultar na formação de uma chama, podendo atingir elevadas temperaturas^(93,164-166).

Além da uréia, outros combustíveis podem ser usados, tais como, glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$), triazina tetraformol (TFTA, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), hidrazina maléica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) e carbohidrazina ($\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$). Estes combustíveis se distinguem pela capacidade de “redução de pó” e pela quantidade de gases por eles gerados, fatores que afetam as características do produto. A uréia possui a mais baixa redução do pó (valência total +6) e produz baixo volume de gás (4 mol/mol de uréia). O uso da uréia tem como vantagem disponibilidade comercial, baixo custo, geração de altas temperaturas, o que é importante para a cristalização de fases desejadas^(93,167).

A mistura de combustão (combustível + oxidante) é caracterizada pelos parâmetros: razão de mistura Φ_m (relação combustível/oxidante na mistura), razão equivalente Φ e coeficiente estequiométrico dos elementos Φ_e . A deficiência ou excesso de combustível é definido pela razão equivalente, que é expresso por:

$$\Phi = \frac{\Phi_s}{\Phi_m} \quad [16]$$

Onde Φ_s é a razão estequiométrica (relação estequiométrica combustível/oxidante). Para valores $\Phi > 1$, a mistura é considerada deficiente de combustível; $\Phi < 1$ a mistura é rica em combustível e $\Phi = 1$ para sistemas misturados estequiometricamente⁽¹⁶⁴⁾.

Segundo Backman, citado por JAIN e colaboradores⁽¹⁶⁴⁾, a equação que define Φ não considera a energia elementar dos elementos oxidantes e redutores. Ele propôs outro parâmetro, Φ_e , denominado por coeficiente estequiométrico dos elementos que é expresso por:

$$\Phi_e = \frac{\text{Composição em elementos oxidantes}}{\text{Composição em elementos redutores}} \quad [17]$$

Ou

$$\Phi_e = \frac{\sum \text{coef. do elemento oxidante na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1) \sum \text{coef. do elemento redutor na fórmula específica} \times \text{valência}} \quad [18]$$

O parâmetro Φ_e considera tanto o peso quanto a valência dos elementos. Quando $\Phi = \Phi_e = 1$, o combustível (reductor) e o oxidante estão misturados em uma relação estequiométrica. Então, o cálculo de Φ_e serve para corrigir as equações de combustão, ou seja, a relação estequiométrica entre o combustível e oxidante, em misturas em excesso ($\Phi_e < 1$) ou deficiência de combustível⁽⁹³⁾.

JAIN e colaboradores⁽¹⁶⁴⁾ propuseram um método para simplificar aquele proposto por Backman. Este método consiste no cálculo da valência total do combustível e do oxidante. A mistura é estequiométrica quando o valor das valências for igual, logo se pode concluir que a mistura será estequiométrica quando o valor total das valências positivas for igual ao valor total das valências negativas, conforme a expressão:

$$\Phi_e = 1 = \frac{\sum (\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência})}{(-1) \sum (\text{coef. dos elementos oxidantes} \times \text{valência})} \quad [19]$$

$$\Sigma(\text{coef. do oxidante} \times \text{valência}) + (\text{coef. do redutor} \times \text{valência}) = 0$$

Para resolução destes cálculos, os elementos são considerados com as valências que apresentam nos produtos gasosos da reação de combustão, que são CO₂, H₂O e N₂. Os elementos C e H são considerados como elementos redutores com valências correspondentes a +4 e +1, respectivamente. Por sua vez, o oxigênio é considerado um elemento oxidante com valência -2, enquanto o nitrogênio possui valência zero. Os valores de parâmetros calculados por este método são muito próximos daqueles reportado por Backman⁽⁹³⁾.

Segundo MANOHARAN e PATIL⁽¹⁶⁸⁾, o mecanismo das reações de combustão pode ser composto pelos seguintes passos:

- Fusão dos nitratos e da uréia (também chamada de carbamida) e eliminação da água de hidratação;
- Decomposição da uréia em biureto e NH₃ a 240 °C e do biureto em ácido cianúrico (HNCO)₃ a 360 °C e dos nitratos formando óxidos de nitrogênio⁽¹⁶⁹⁾.
- Ignição dos produtos de decomposição de uréia e nitratos, formando uma chama com temperatura de 1200 ± 100 °C, garantindo energeticamente a formação do óxido a partir dos precursores gelificados, formados por cadeias poliméricas de ácido cianúrico e gel hidroxonitroso de íons metálicos.

2.4.2 Autocombustão Assistida por Microondas (AAM)

A autocombustão assistida por microondas consiste em uma reação de combustão convencional, onde o calor necessário para a ignição é fornecido através do aquecimento de moléculas polares quando submetidas à incidência de microondas.

Comparando-se outras metodologias de síntese, o uso de microondas (tipo de energia eletromagnética com frequência na faixa de 0,3 a 3000 GHz, com o correspondente intervalo de comprimento de onda de 1 m a 1 nm) promove um aquecimento mais homogêneo da suspensão precursora (sais metálicos + combustível), fazendo com que a ignição da reação ocorra de forma uniforme em toda a suspensão. Isto implica não apenas em maior homogeneidade e pureza, mas também menor gasto energético e de tempo para a preparação de pós com

características físicas e químicas especiais, tais como, partículas nanométricas, excelente homogeneidade química, facilidade de conformação por diferentes técnicas e alta cristalinidade. De um ponto de vista econômico, este processo é muito atrativo para a obtenção de nanocompósitos em escala industrial. A literatura apresenta a preparação de materiais com diferentes finalidades por este método de síntese^(93,170,171).

O aquecimento de um material por irradiação com microondas ocorre devido à interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula. Um importante atributo do aquecimento por microondas é a absorção direta da energia pelo material a ser aquecido⁽¹⁷²⁾, ao contrário do que acontece quando o aquecimento é realizado por convecção, no qual a energia é transferida lentamente do recipiente da reação para a solução. Assim, o aquecimento por microondas é seletivo e dependerá, principalmente, da constante dielétrica e da frequência de relaxação do material⁽¹⁷³⁾.

Assim, o aquecimento por microondas possibilita um maior controle das condições de síntese, já que a intensidade das emissões de microondas pode ser rapidamente interrompida, diminuída ou aumentada, propiciando a obtenção de materiais com características bastante específicas. Este processo apresenta outras vantagens, como a do calor ser gerado dentro do próprio material, ou seja, do centro para a superfície podem ser criados gradientes de temperatura inversos, o que pode conduzir à obtenção de diferentes microestruturas. O aquecimento instantâneo proporcionado pelas microondas pode ser usado para estender a reação⁽⁹³⁾.

2.4.3 Processos de Hidratação e Calcinação (PHC)

Esta síntese leva em consideração processos de hidratação e calcinação para obtenção de absorvantes a base de cálcio de alta reatividade.

A hidratação e a calcinação de CaO (podendo ser proveniente de fonte natural, como calcita, de nitratos ou acetatos) e nitrato de alumínio baseiam-se em processos físicos e reações químicas. Quando o CaO é adicionado em água, a reação de hidratação converte CaO em Ca(OH)₂ segundo a reação:



Em virtude do aumento de volume de CaO (16,9 cm³ mol⁻¹) para Ca(OH)₂ (33 cm³ mol⁻¹) e a expansão causada pela grande quantidade de calor liberado na hidratação, partículas ultrafinas de Ca(OH)₂ podem ser produzidas a partir do fissuramento de partículas de CaO dispersas na água.

Neste método de síntese, soluções de nitrato de alumínio e 2-propanol são misturados com partículas ultrafinas de Ca(OH)₂ sob agitação e a temperatura constante. A adição de 2-propanol faz com que a distribuição de tamanho de partícula do produto de hidratação Ca(OH)₂ seja mais uniforme. A água, por sua vez, pode ser removida por secagem. O processo utiliza calcinação intermediária da amostra, à temperatura de 500 °C, a fim de decompor Ca(OH)₂ em CaO, de acordo com a Equação 21:



Ao mesmo tempo, o nitrato de alumínio se decompõe gerando Al₂O₃ de acordo com a reação 22:



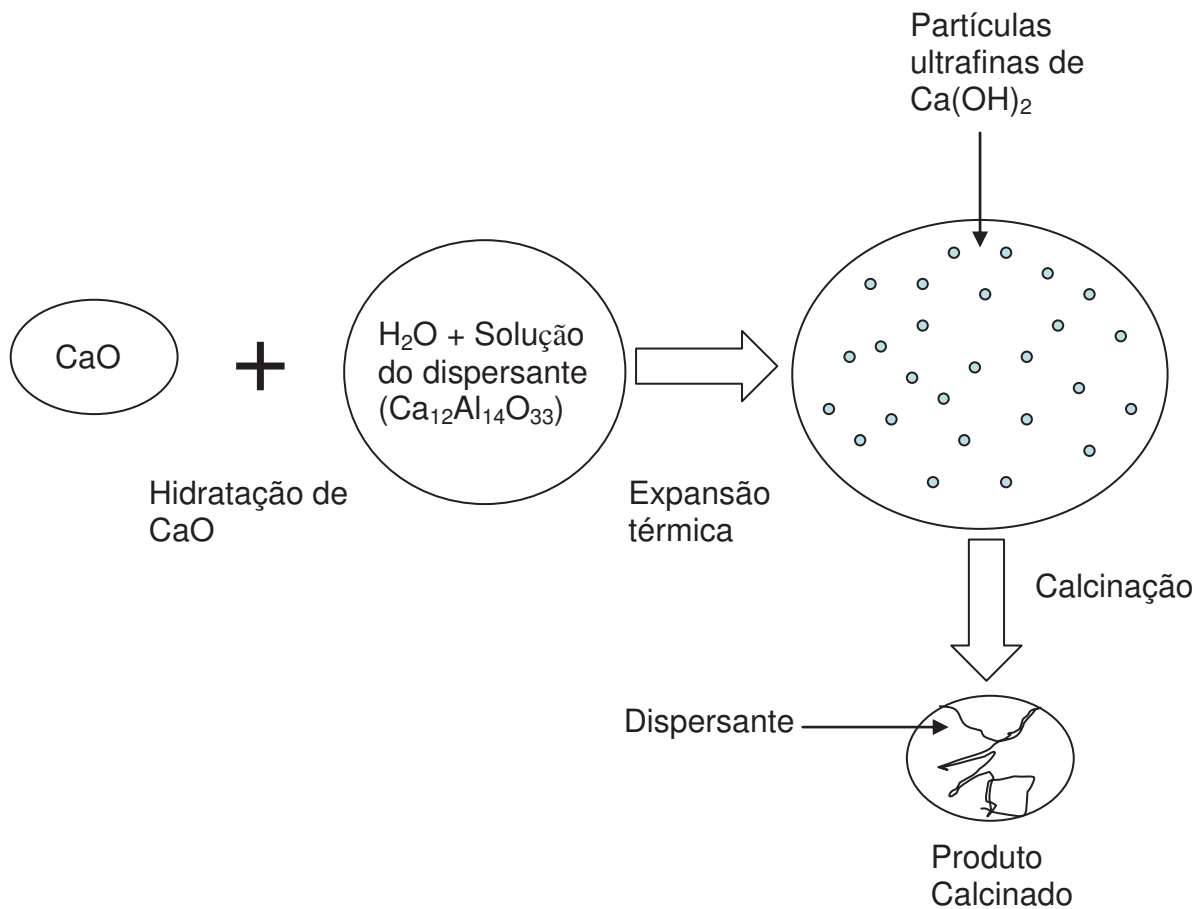
Desta forma, quando a amostra é calcinada a altas temperaturas, CaO e Al₂O₃ reagem para produzir um novo tipo de material (dispersante), Ca₁₂Al₁₄O₃₃, conforme a Equação 23:



Em resumo, o método consiste em reação química (hidratação de CaO), expansão térmica, calcinação, estruturação do material restabelecido (formação de um dispersante entre as partículas de CaO) e obtenção de elevada área superficial.

A Figura 2.12 mostra um esquema reacional para síntese de absorvantes por este método.

Figura 2.12 - Diagrama esquemático de preparação do absorvente.



Fonte: (adaptado da referência 90).

2.5 CONCLUSÕES

A revisão bibliográfica mostra que a pesquisa e o desenvolvimento de novas fontes de energia "limpa" que possam contribuir para redução das emissões de gases de efeito estufa vêm ganhando importância no cenário mundial. As emissões de dióxido de carbono (CO_2) estão entre os principais contribuintes para o aquecimento global e um terço delas vem da combustão de combustível fósseis para a geração de energia.

Devido ao significativo aumento na demanda por energia e por derivados químicos que podem ser obtidos a partir de gás de síntese, é provável que o gás natural venha a ser em médio prazo a fonte fóssil mais requisitada no mundo. Dentre outras vantagens, o uso do gás natural como combustível pode proporcionar um impacto ambiental reduzido em comparação com outros combustíveis fósseis. A co-

geração de energia elétrica em células combustíveis a partir de hidrogênio é uma das formas mais promissoras de valorização do gás natural. No entanto, o hidrogênio é verdadeiramente não poluente apenas quando matérias-primas de origem que não a fóssil são usadas para sua produção. Assim sendo, está claro que há uma considerável preocupação em se obter combustíveis menos poluentes, sendo o hidrogênio uma matéria prima extremamente importante e estratégica para a conversão de energia.

O hidrogênio é obtido principalmente a partir de gás de síntese resultante da reforma a vapor do gás natural. A produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) através da reforma do metano é sempre acompanhada da geração de CO_2 . A captura de CO_2 por absorção *in situ* pode ser uma estratégia conveniente para melhorar a produção de H_2 e para concentrar CO_2 para um eventual uso como produto químico ou vetor de energia. CaO é geralmente escolhido como absorbente do CO_2 devido a sua elevada eficiência na reação de carbonatação-calцинаção. Quando a absorção de CO_2 é necessária, a reação deve ocorrer a uma temperatura relativamente baixa (600-700 °C) comparada à temperatura da reforma a vapor do metano (>800 °C). O uso do absorbente provoca o deslocamento do equilíbrio das reações de reforma pela captura do CO_2 gerado no processo, conduzindo a elevados rendimentos de hidrogênio.

O principal problema com o CaO é a forte diminuição da capacidade de absorção após múltiplos ciclos de carbonatação e calcinação, devido a sinterização do material. Para evitar este problema, as propriedades físicas do CaO (área de superfície específica, tamanho de partícula entre outros) devem ser melhoradas, assim como a sua dispersão. A deposição de óxido de cálcio sobre um suporte (aluminato de cálcio, função de ligante) foi proposta.

Portanto, o presente trabalho adota o catalisador a base de níquel (diferentes % em massa atalizador) depositado sobre o aluminato de cálcio e promovido por um alcalino-terroso (CaO). O promotor ou o suporte poderão ter ou não propriedades de transportador de oxigênio (oxigênio móvel na matriz) para promover a oxidação de CO em CO_2 e favorecer a seletividade em hidrogênio. Destaca-se que a síntese pelo método de autocombustão assistida por microondas e desempenho catalítico dos materiais $\text{NiO-CaO.Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, proposto nesse trabalho, não tem sido relatado na literatura.

CAPÍTULO III
METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados em sínteses por combustão assistida por micro-ondas, processos de hidratação e calcinação, e para impregnação úmida são apresentados na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Reagentes Utilizados

Reagentes	Fórmula Química	Origem	Pureza (%)
Nitrato de Alumínio Nonahidratado	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ALFA AESAR	98,0-100,0
Nitrato de Cálcio Tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	VETEC	99,0
Uréia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	VETEC	98,0
Nitrato de Níquel Hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	97,0
Calcita	CaCO_3	ARMIL	---
Álcool isopropílico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Sigma-Aldrich	99,5

3.2 PREPARAÇÃO DE SUPORTES E CATALISADORES

3.2.1 Preparação de Suportes

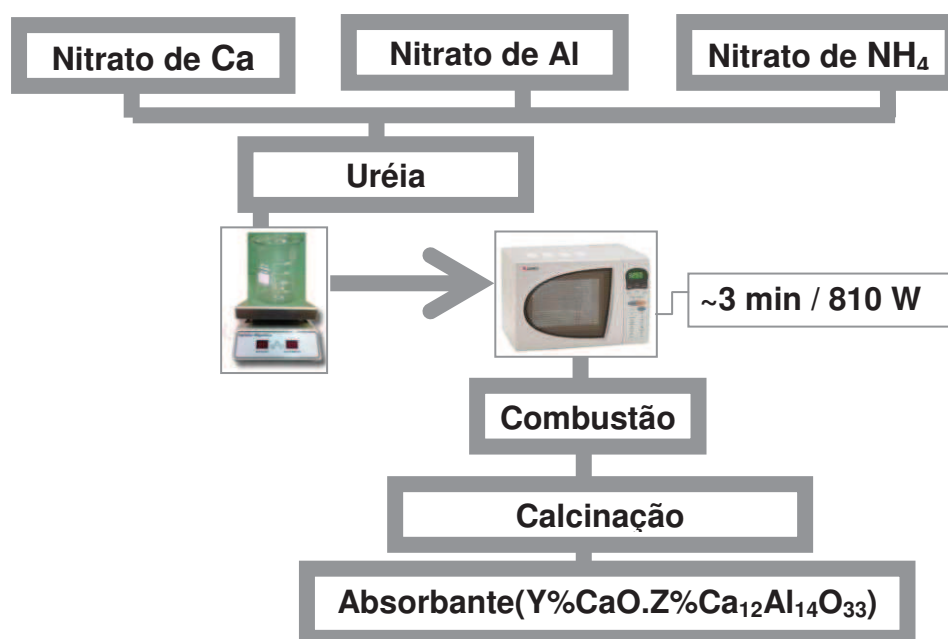
3.2.1.1 Autocombustão Assistida por Microondas

As amostras de $Y\%CaO.Z\%Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (CAXM) de diferentes proporções mássicas (Tabela 3.2 e 3.3) foram preparadas por autocombustão assistida por microondas usando uréia em presença de nitrato de amônio. Os reagentes precursores foram os nitratos de alumínio, $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$, cálcio $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$, amônio $[NH_4NO_3]$, e uréia como combustível $[CO(NH_2)_2]$. Os nitratos que desempenham a função de oxidantes foram misturados em um béquer tipo Pyrex com um agente redutor (uréia), também chamado de combustível, na presença de nitrato de amônio. Após 10 min de agitação sobre uma placa de aquecimento, a suspensão foi colocada sob a incidência de microondas em forno tipo comercial (Brastemp / Potência máxima 810 W (90%) e frequência de 2.45 GHz) para promover a ignição da reação de combustão, o que ocorreu em 3 minutos, aproximadamente. Os pós resultantes foram calcinados em ar e, em seguida, peneirados em malha 150 (100 μm). Também foi utilizado precursor natural (calcita) em substituição ao nitrato de cálcio tetrahidratado.

Para uma composição $75\%CaO.25\%Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, foram misturados 3,68 g de nitrato de cálcio, 9,75 g de nitrato de alumínio, 3,90 g de uréia e 10 g de nitrato de amônio para cada 10 g do material a ser obtido.

O fluxograma da Figura 3.1 resume o método de síntese empregado.

Figura 3.1 - Diagrama ilustrando o procedimento de preparação dos absorventes por autocombustão assistida por microondas.



3.2.1.2 Processos de Hidratação e Calcinação

Nesta síntese de suportes, similar ao reportado por Li e colaboradores⁽⁹⁰⁾, a calcita natural (CaCO_3), proveniente da ARMIL Mineração do Nordeste, foi utilizada como material precursor do óxido de cálcio (CaO). O CaCO_3 foi submetido a calcinação em ar a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (7,11 g) e os pós de óxido de cálcio (2,27, 4,40 e 6,55 g) foram adicionados em uma mistura de 2-propanol (20, 29 e 33 mL) e água destilada (190 mL) a fim de que a razão mássica do CaO para os materiais formados ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) correspondesse a 42:58, 65:35, 75:25 e 90:10. Estas soluções foram agitadas por 1h a $75\text{ }^\circ\text{C}$ e passaram por secagem a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 18 horas, antes de serem calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h em ar. Por este método, 2-propanol, água e ácido nítrico na solução podem ser evaporados em diferentes fases, assim, oferecendo a produção de pós finos e porosos. Aos pós resultantes foram adicionados água destilada a fim de formar uma pasta que em seguida foi submetida a secagem a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h e calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 1,5h a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os pós obtidos foram peneirados em malha 150 ($100\text{ }\mu\text{m}$). Na Tabela 3.3 são apresentadas as nomenclaturas das amostras preparadas segundo este método.

3.2.2 Preparação dos Catalisadores

3.2.2.1 Impregnação com níquel

A impregnação foi realizada por via úmida usando como precursor uma solução de nitrato de níquel, contendo de 5% do peso final das amostras (suportes) preparadas segundo as metodologias anteriores (Autocombustão Assistida por Microondas e Processos de Hidratação e Calcinação). A suspensão formada pela solução de níquel e pelos materiais a serem impregnados foi mantida sob agitação a 110 °C. Após a evaporação do solvente o sólido coletado foi secado por uma noite em estufa a 100 °C e então calcinado a temperatura de 750 °C por 4h e taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹. A Tabela 3.4 mostra a nomenclatura das amostras preparadas segundo este procedimento.

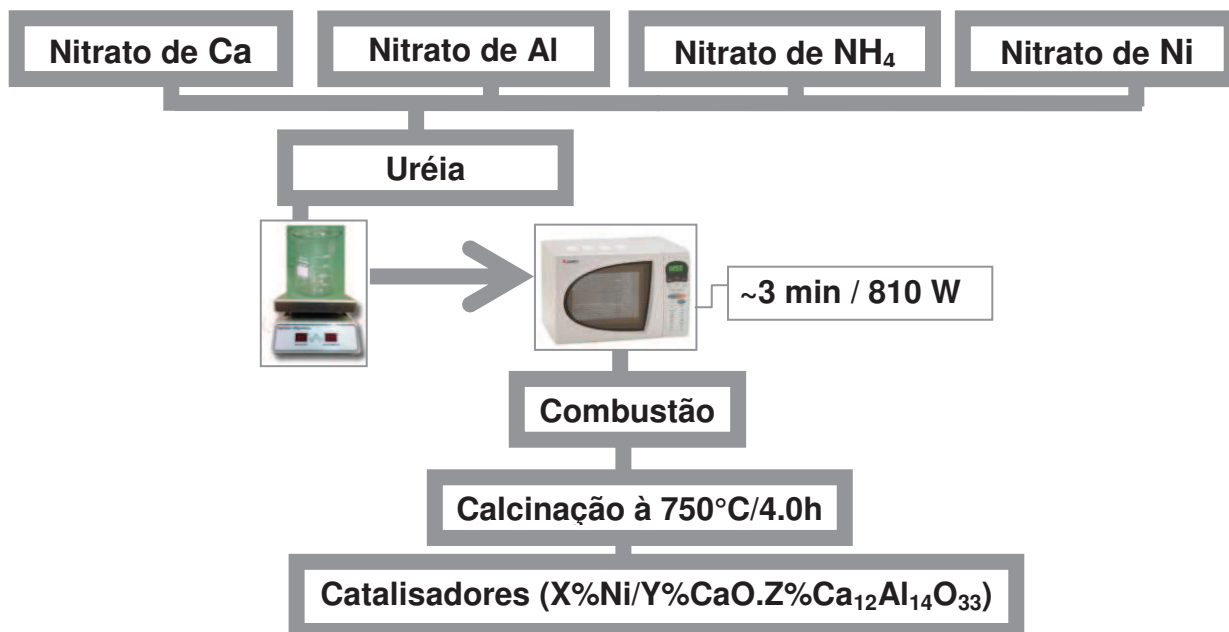
3.2.2.2 Autocombustão Assistida por Microondas com Adição de Níquel

Uma terceira metodologia de preparação de catalisadores foi desenvolvida, adicionando diretamente o nitrato de níquel aos precursores de CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ na presença do combustível (uréia).

As amostras X%NiOY%CaO.Z%Ca₁₂Al₁₄O₃₃ em diferentes percentagens de níquel (Tabela 3.4) foram preparadas pelo método de autocombustão assistida por microondas usando um excesso de uréia na presença de nitrato de amônio. Os reagentes precursores foram o nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃.9H₂O – Merck], nitrato de cálcio [Ca(NO₃)₂.4H₂O – Merck], nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂.6H₂O – Merck], uréia [CO(NH₂)₂ – Merck] e nitrato de amônio [NH₄NO₃ –Merck]. As fontes dos íons de interesse (Ni⁺², Al³⁺, Ca⁺²), também chamados de agentes oxidantes, foram misturadas em um béquer, com um agente redutor (uréia) como combustível, na presença de nitrato de amônio. Após 10 min sob agitação a solução foi colocada sob incidência de microondas em forno tipo comercial (Brastemp) sob uma potência máxima de 810 W e uma frequência de 2.45 GHz para promover a ignição da reação de combustão. Os pós resultantes foram calcinados em ar a 900 °C por 1,5h. Os pós obtidos foram peneirados em malha 150 (100 µm). A Figura 3.2 apresenta um

diagrama ilustrando o procedimento de síntese dos catalisadores por autocombustão assistida por microondas.

Figura 3.2 - Diagrama ilustrando o procedimento de preparação dos catalisadores por autocombustão assistida por microondas.



3.2.3 Codificação das amostras obtidas

As amostras foram obtidas por diferentes métodos de preparação utilizando-se como materiais precursores calcita, nitrato de cálcio, níquel e alumínio. A uréia foi utilizada como combustível em todas as amostras. A Tabela 3.2 abaixo mostra a codificação utilizada para a preparação dos suportes e catalisadores para a reforma a vapor do metano. As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam a codificações para a preparação dos suportes e catalisadores para a reforma a vapor otimizada por absorção de CO₂.

Tabela 3.2 - Preparação de suportes e catalisadores para reforma a vapor do metano.

Amostra	Precursores	Método de Preparação	Condições de Calcinação	Código
4%CaO.96%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Calcita	Autocombustão assistida por microondas	Sem calcinar 950 °C / 1h	CA4c CA4cc
	Nitrato de Níquel	Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA4cc
	8%CaO.92%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Calcita	Autocombustão assistida por microondas	Sem calcinar 950 °C / 1h
Nitrato de Níquel		Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA8cc
27%CaO.73%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃		Nitrato de Alumínio e Calcita	Autocombustão assistida por microondas	Sem calcinar 950 °C / 1h
	Nitrato de Níquel	Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA27cc
	4%CaO.96%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	Sem calcinar
Nitrato de Níquel		Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA4n
8%CaO.92%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃		Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	Sem calcinar
	Nitrato de Níquel	Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA8n
	27%CaO.73%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	Sem calcinar 950 °C / 1h
Nitrato de Níquel		Impregnação	750 °C / 4h	Ni-CA27n

*C = CaO; A = Aluminato (Ca₁₂Al₁₄O₃₃); c = calcita; cc = calcita calcinada; n = nitrato; nc = nitrato calcinado.

Tabela 3.3 - Preparação de suportes para reforma a vapor do metano otimizada por absorção.

Amostras	Precursores	Método de Preparação	Condições de calcinação	Código
48%CaO.52%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Processos de Hidratação e Calcinação (Li)	900 °C / 1,5h 10 °C min ⁻¹	CA48L
65%CaO.35%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Processos de Hidratação e Calcinação (Li)	900 °C / 1,5h 10 °C min ⁻¹	CA65L
75%CaO.25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Processos de Hidratação e Calcinação (Li)	900 °C / 1,5h 10 °C min ⁻¹	CA75L
90%CaO.10%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Processos de Hidratação e Calcinação (Li)	900 °C / 1,5h 10 °C min ⁻¹	CA90L
48%CaO.52%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	900 °C / 1,5h 10 °C min ⁻¹	CA48M
65%CaO.35%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	900 °C / 1,5h 10 °C min ⁻¹	CA65M
75%CaO.25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	900 °C / 1,5h 10 °C min ⁻¹	CA75M
90%CaO.10%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Nitrato de Alumínio e Cálcio	Autocombustão assistida por microondas	900 °C / 1,5h 10 °C min ⁻¹	CA90M

*CA75M = 75% CaO; M: método por autocombustão assistida por Microondas; L: método de Li.

Tabela 3.4 - Preparação de catalisadores para reforma a vapor do metano otimizada por absorção.

Amostras	Método de Preparação	Condições de Calcinação	Código
5%Ni/48%CaO. 52%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação - Li	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	I-Ni-CA48L
5%Ni/65%CaO. 35%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação - Li	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	I-Ni-CA65L
5%Ni/75%CaO. 25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação - Li	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	I-Ni-CA75L
5%Ni/90%CaO. 10%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação - Li	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	I-Ni-CA90L
5%Ni/48%CaO. 52%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação – Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	I-Ni-CA48M
5%Ni/65%CaO. 35%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação - Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	I-Ni-CA65M
5%Ni/75%CaO. 25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação – Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	I-Ni-CA75M
5%Ni/90%CaO. 10%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Impregnação – Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	I-Ni-CA90M
5%Ni/75%CaO. 25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	M-Ni5-CA75M
10%Ni/75%CaO. 25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	M-Ni10-CA75M
15%Ni/75%CaO. 25%Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Autocombustão assistida por microondas	750 °C / 4h 3 °C min ⁻¹	M-Ni15-CA75M

* I: Impregnação; M: método por autocombustão assistida por Microondas.

3.3 CARACTERIZAÇÕES DE SUPORTES E CATALISADORES

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta técnica permite determinar as características de estabilidade térmica das amostras. Em geral, os métodos termoanalíticos podem ser utilizados para estudos detalhados da decomposição térmica de substâncias orgânicas e inorgânicas, reações em estado sólido, determinação de umidade dos mais variados materiais entre outros⁽¹⁷⁴⁾.

O equipamento de TGA é usado na determinação da capacidade de captura de CO₂ e da vida útil das amostras após ciclos consecutivos de carbonatação/calцинаção. Esta análise foi realizada em balança TGA Q500 sob condições mencionadas no item 3.4.

3.3.2 Área superficial específica (BET)

O “método BET” proposto por Brunauer, Emmett e Teller (1938) descreve a medida da área superficial específica de um sólido, pelo acompanhamento da adsorção de nitrogênio, na temperatura do nitrogênio líquido sob condições controladas^(175,176). Um volume ocupado por uma monocamada de um gás adsorvido na superfície da amostra na forma de pó, de massa conhecida, pode ser medido a temperaturas próximas às de condensação do gás e com o aumento da pressão. Inicialmente, a amostra sofre um aquecimento para eliminação de umidade e, posteriormente, é resfriada. Então, o gás que, em geral, é o N₂, é colocado em contato com a amostra a uma temperatura fixa e pressão parcial variável. As curvas de adsorção são tratadas e analisadas de forma a obter informações que determinam a área de superfície específica⁽¹⁷⁶⁾.

As isotermas de adsorção permitiram a determinação da área superficial específica através do método BET (Brunauer, Emmett and Teller) em um espectrofotômetro micrométrico Tri Star 3000. Os adsorbentes e catalisadores foram desgasificados previamente a 250 °C durante toda a noite antes das medidas serem realizadas.

3.3.3 Difração de Raios X (DRX)

O uso da técnica de difração permite obter características importantes sobre a estrutura de um dado composto. Os raios X, radiação eletromagnética de comprimento de onda entre 0,5 e 0,25 Å, são produzidos quando os elétrons com alta velocidade colidem com uma placa de metal liberando esse tipo de radiação em todas as direções. Ao incidirem sobre os planos cristalográficos da amostra são difratados com determinado ângulo, que é definido pela forma e tamanho da cela cristalográfica do composto. A intensidade indicada no gráfico de intensidade versus ângulo de Bragg é a soma das intensidades relativas de todos os raios difratados na mesma direção^(177,178). Esta técnica foi utilizada na determinação da estrutura cristalina dos absorvantes e catalisadores.

Os difratogramas de raios X dos pós preparados foram obtidos utilizando-se um difratômetro Bruker, modelo D8 ADVANCE, que opera com radiação monocromática de Cu K α ($\lambda = 1,5406$ Å) a 40 kV e 30 mA em um intervalo de variação angular 2θ de 10° a 90° , velocidade de varredura 2° min^{-1} e passo de $0,02^\circ$. As fases cristalinas foram identificadas usando o banco de dados do Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD).

3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (espectroscopia IV) é utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula⁽¹⁷⁹⁾.

Os espectros de absorção na região do infravermelho (IV) foram obtidos através do espectrofotômetro Nicolet iS10, com transformada de Fourier, na região de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações.

3.3.5 Espectroscopia de Emissão por Plasma (ICP – Plasma Indutivamente Acoplado)

Esta técnica de análise química instrumental consiste na emissão de radiação eletromagnética das regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou átomos ionizados excitados. Ela permite determinar metais, semi-metais e não metais em diversas amostras⁽¹⁸⁰⁾.

O teor da fase ativa foi determinado por plasma indutivamente acoplado (ICP) para análise elementar (Service Central d'Analyse, CNRS, France).

3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica possui como função geral o estudo morfológico da superfície e dos grãos que compõem os materiais. Mais especificamente a investigação da forma e rugosidade dos grãos, a presença de fases não misturadas ou sintetizadas e a possível formação gradual de coque devem ser feitas com em micrografias realizadas.

A morfologia da superfície e microestrutura do catalisador foi analisada usando um microscópio eletrônico com fonte de emissão eletrostática (Field Emission Electron Guns - FEG-MEV, JEOL 6700 F). As amostras foram revestidas com uma camada de ouro para evitar o surgimento de cargas na superfície que poderia levar à distorção da imagem.

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica de caracterização particularmente importante para estudar a estrutura local dos metais, na escala de alguns nanômetros em microscópios de baixa resolução e alguns angstroms em microscópios de alta resolução. Ela permite colocar em evidencia a micromorfologia dos sólidos estudados e eventualmente a presença de defeitos cristalinos, deformações, limites de grão, fases amorfas, etc⁽⁹³⁾.

A microestrutura dos catalisadores e determinação do tamanho de partícula da fase ativa foi analisada usando um microscópio de alta resolução TOPCOM, modelo

EM-002B com filamento de hexaborato de lantânio (LaB_6), operando a uma tensão de aceleração de 200 KV. Este microscópio pode alcançar em condições excepcionais, uma resolução da ordem de 1,8 (Å). O suporte usado é constituído por uma tela de cobre de 2 a 3 mm de diâmetro formando uma peneira metálica e coberta por uma película de carbono.

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX) foi usada por permitir conhecer a natureza dos elementos presentes na amostra e quantificar de maneira relativa. A composição química pontual das amostras foi determinada usando espectrômetro EDS KEVEX Deltapro Quantum.

3.3.8 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A técnica de redução a temperatura programada permite estudar a redução por hidrogênio de espécies oxidadas, usualmente óxidos de metais dispersos sobre um suporte, com aquecimento de acordo com um programa de temperatura.

A redução a temperatura programada (TPR) foi conduzida em um equipamento Micromeritics AutoChem II para estudar a redutibilidade dos catalisadores. Uma massa de 50 mg de catalisador foi depositada em tubo de quartzo em forma de U (6,6 mm de diâmetro interno) e submetida a um fluxo de gás de 50 mL min^{-1} , constituído de uma mistura de argônio e hidrogênio a 20%. A temperatura da amostra foi então incrementada desde a temperatura ambiente até 900 °C a uma taxa de 15 °C min^{-1} . Um detector de condutividade térmica (TCD) foi usado para determinação quantitativa da consumação do hidrogênio.

3.3.9 Dessorção e Oxidação a Temperatura Programada (TPD e TPO)

Estas técnicas permitem detectar a presença de espécies oxidáveis, tais como, diferentes formas de carbono. A quantidade de carbono depositado que se oxida formando CO_2 pode ser então deduzido a partir da quantificação por espectroscopia de massa (quadripôle – Fisons Instruments). A espectroscopia de massa pode fornecer a quantificação de outras moléculas formadas: CO, H_2O e ainda quantificar a consumação de O_2 em função da temperatura. A quantificação dos gases

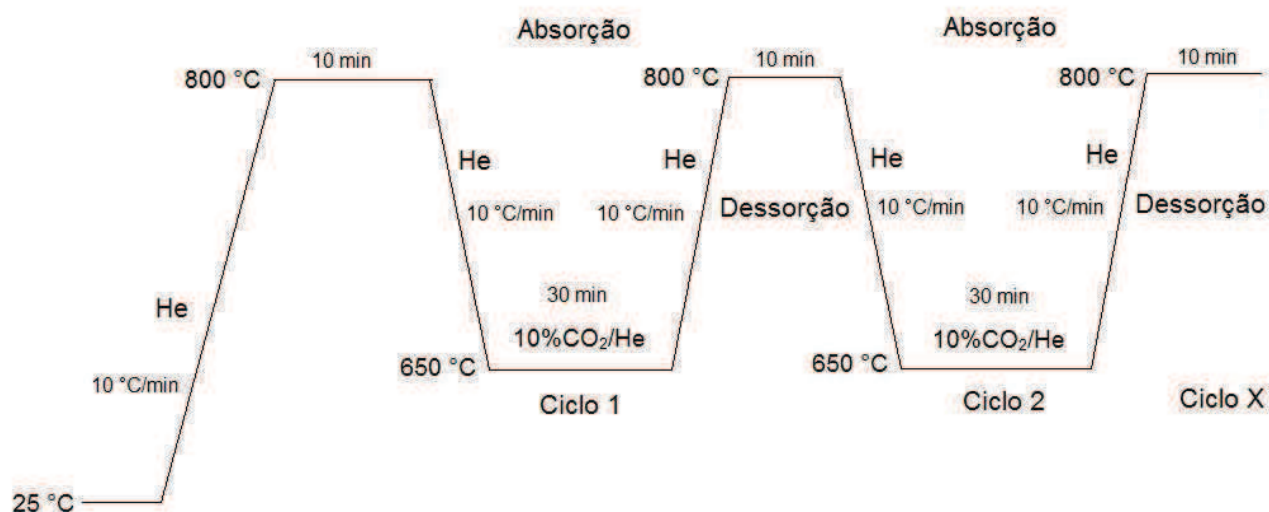
formados permite determinar não somente a quantidade de carbono depositado como também sua natureza química⁽⁹³⁾.

Os testes de dessorção e oxidação a temperatura programada foram realizados em um equipamento Micromeritics AutoChem II equipado com um espectrômetro de massa (Pfeiffer Vacuum, Omnistar), usando 50 mg de catalisador tendo sido previamente submetido a um teste catalítico. As amostras foram colocadas em um tubo de quartzo em forma de U (6,6 mm de diâmetro interno) e submetidas a um fluxo de hélio puro ($50 \text{ cm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) para o teste de dessorção a temperatura programada. Para o teste de oxidação a temperatura programada, as amostras foram colocadas sob um fluxo de gás consistindo de uma mistura de hélio e oxigênio (1%). A temperatura da amostra foi então incrementada desde a temperatura ambiente até $900 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $15 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.4 ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE CO_2

Os ensaios de absorção foram realizados usando-se um equipamento de análise termogravimétrica TGA Q500. Para os experimentos de carbonatação e calcinação, uma pequena quantidade de adsorbente ou catalisador (5-10mg) foi colocada no porta amostra de alumínio e aquecido a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, na presença de $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de He por 10 min para remover possível umidade e CO_2 absorvido. A temperatura foi reduzida para $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e a válvula ligada a um fluxo de $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de $10\% \text{CO}_2/\text{He}$ (10% em He). A duração da sorção foi de 30 min. Dessorção em $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min sob um fluxo de $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de He puro foi seguida. Cinco ciclos de sorção e dessorção foram repetidos a fim de testar a capacidade de absorção dos materiais. Com base nos resultados obtidos do experimento com 5 ciclos de absorção e dessorção, foram selecionados os materiais de melhores desempenhos e os mesmos foram submetidos a 30 ciclos de absorção e dessorção para avaliar suas estabilidades. A Figura 3.3 mostra o esquema experimental.

Figura 3.3 - Esquema experimental para a absorção de CO₂.

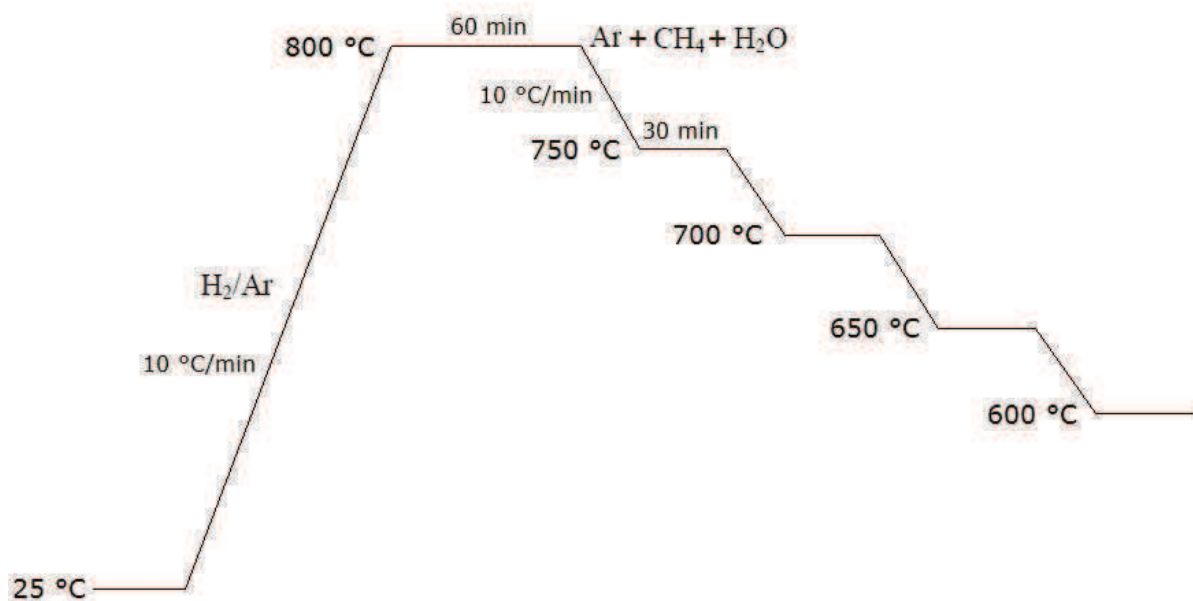


3.5 ENSAIOS CATALÍTICOS

3.5.1 Reforma a Vapor do Metano

Os experimentos de reforma a vapor do metano foram executados sob pressão atmosférica em uma unidade laboratorial equipada com um sistema de fluxo de massa controlado para os gases de entrada, um reator de quartzo de leito fixo e um cromatógrafo a gás. Os experimentos foram realizados usando-se 0,2 g do catalisador em um reator de quartzo de leito fixo de 6,6 mm de diâmetro interno. As condições de operação foram: faixa de temperatura de 600 - 800 °C; taxas de fluxo sob condições normais: Ar = 40,0 mL min⁻¹ (g cat)⁻¹, CH₄ = 5,0 mL min⁻¹ (g cat)⁻¹ e H₂O_(g) = 5,0 mL min⁻¹ (g cat)⁻¹ (CH₄/H₂O = 1). Os gases de saída foram analisados por meio de duas unidades cromatográficas usadas simultaneamente: A primeira, para CH₄, H₂ e CO, equipada com uma coluna tipo peneira 5 Angstroms (80-100 mesh), gás vetor argônio, e a segunda uma coluna polimérica tipo (80-100 mesh) para CH₄ e CO₂, gás vetor hélio. Antes dos testes, os materiais foram reduzidos em um fluxo H₂/Ar (30% em H₂) a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 1h. A Figura 3.4 mostra o esquema experimental. O desempenho dos catalisadores foi avaliado pela conversão de CH₄ e seletividade em CO e CO₂ e rendimentos de H₂.

Figura 3.4 - Esquema experimental para a Reforma a Vapor do Metano.



Os produtos das reações de reforma são quantificados por análise cromatográfica: formação de CO, CO₂ e H₂ e consumo de CH₄.

Para cada gás, a área integrada do pico cromatográfico é proporcional à concentração deste gás na mistura. Contudo, a resposta do detector de condutividade térmica (TCD) está relacionada com condutividade térmica de cada gás analisado. Desta forma, é preciso calibrar a resposta do detector para os diferentes gases que se deseja quantificar, o que leva ao cálculo dos fatores de resposta molar dos diferentes gases em relação a um padrão, através da Equação [24].

$$f_i = \frac{S_{padr\tilde{a}o}}{S_i} \cdot \frac{V_i}{V_{Padr\tilde{a}o}} \quad [24]$$

Onde, $S_{padr\tilde{a}o}$ e S_i são áreas dos picos cromatográficos do gás usado como padrão e do gás i , e $V_{padr\tilde{a}o}$ e V_i são os volumes do gás usado como padrão e do gás i , respectivamente.

Para as análises, os fatores de resposta molar (f_i) do detector em função do gás analisado, foram determinados em relação ao metano (gás usado como padrão). Os

valores calculados dos fatores de resposta molares para os gases H₂, CO e CO₂ correspondem a 0,64, 6,35 e 0,63, respectivamente.

Com os valores de resposta molar para os diferentes gases pode-se calcular as performances dos sistemas catalíticos através da quantificação dos reagentes e dos produtos. A seguir, são apresentadas as fórmulas gerais usadas para calcular os níveis de conversão dos reagentes (Equação 25), rendimento (Equação 26) e seletividade (Equação 27) em produtos para uma determinada reação:

$$Conv (R) = \frac{(n_R)_{entrada} - (n_R)_{saida}}{(n_R)_{entrada}} \cdot 100 = \frac{(A_R)_{entrada} - (A_R)_{saida}}{(A_R)_{entrada}} \cdot 100$$

[25]

$$Rend (P) = \frac{(n_P)_{formado} - (n_P)_{inicial}}{(n_R)_{entrada}} \cdot \frac{\alpha_R}{\alpha_P} \cdot 100 = \frac{(A_P)_{formado} - (A_P)_{inicial} \cdot f_P}{(A_R)_{entrada} \cdot f_R} \cdot \frac{\alpha_R}{\alpha_P} \cdot 100 \quad [26]$$

$$Selet (P) = \frac{[(n_P)_{formado} - (n_P)_{inicial}]}{[(n_R)_{entrada} - (n_R)_{saida}]} \cdot \frac{\alpha_R}{\alpha_P} \cdot 100 = \frac{[(A_P)_{formado} - (A_P)_{inicial}] \cdot f_P}{[(A_R)_{entrada} - (A_R)_{saida}] \cdot f_R} \cdot \frac{\alpha_R}{\alpha_P} \cdot 100 \quad [27]$$

Onde: R e P: são reagentes e produtos, respectivamente; n: número de moles; A: área obtida pela integração dos picos nos cromatogramas; f_R e f_P: fatores de resposta molar do reagente e do produto, respectivamente; α_R e α_P: coeficientes estequiométricos de R e P na equação da reação.

3.5.2 Reforma a Vapor do Metano Otimizada por Absorção de CO₂

Os experimentos de reforma catalítica otimizada por absorção de CO₂ foram realizados usando diferentes massas do catalisador em um reator de quartzo de leito fixo de 6,6 mm de diâmetro interno. As condições de operações foram as seguintes: temperatura de 650 °C; diferentes taxas de fluxo sob condições normais:

Condição Reacional 1: Ar = 20,0 mL min⁻¹ (g cat)⁻¹, CH₄ = 2,5 mL min⁻¹ (g cat)⁻¹ e H₂O_(g) = 7,5 mL min⁻¹ (g cat)⁻¹ (CH₄/H₂O = 3), massa do catalisador = 2,5 g.

Condição Reacional 2: Ar = 26,0 mL min⁻¹ (g cat)⁻¹, CH₄ = 1,0 mL min⁻¹ (g cat)⁻¹ e H₂O_(g) = 1,0 ou 3,0 mL min⁻¹ (g cat)⁻¹ (CH₄/H₂O = 1 ou 3), massa do catalisador = 2,5 g.

Os gases de saída foram analisados por meio de duas unidades cromatográficas usadas simultaneamente: A primeira, para CH₄, H₂ e CO, equipada com uma coluna tipo peneira 5 Angstroms (80-100 mesh), gás vetor argônio, e a segunda uma coluna polimérica tipo (80-100 mesh) para CH₄ e CO₂, gás vetor hélio. Antes dos testes, os materiais foram reduzidos em um fluxo H₂/Ar (30% em H₂) a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 1h. Após este tempo, o fluxo de H₂ foi interrompido e a temperatura foi reduzida para 650 °C e uma mistura CH₄/H₂O foi adicionada. As Figuras 3.5 e 3.6 apresentam os esquemas experimentais para a primeira etapa e primeira etapa bis (estudo da regeneração do adsorvente), respectivamente. A segunda e terceira etapa correspondente aos dois ciclos de regeneração é apresentada na Figura 3.7. Em todos os experimentos, o desempenho catalítico foi avaliado pela conversão de CH₄ e as frações de H₂, CO, CO₂ e CH₄ os quais foram calculadas, conforme as equações 25 e 27, respectivamente.

Figura 3.5 - Esquema experimental para a Reforma Otimizada por Absorção.

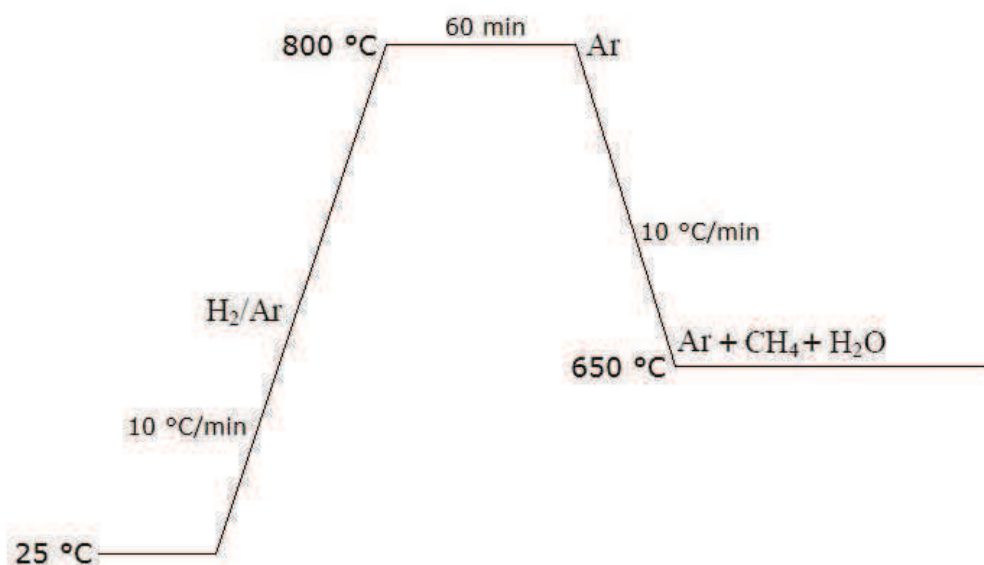


Figura 3.6 - Esquema experimental para a Reforma Otimizada por Absorção para a primeira etapa bis (processo de regeneração do absorbante).

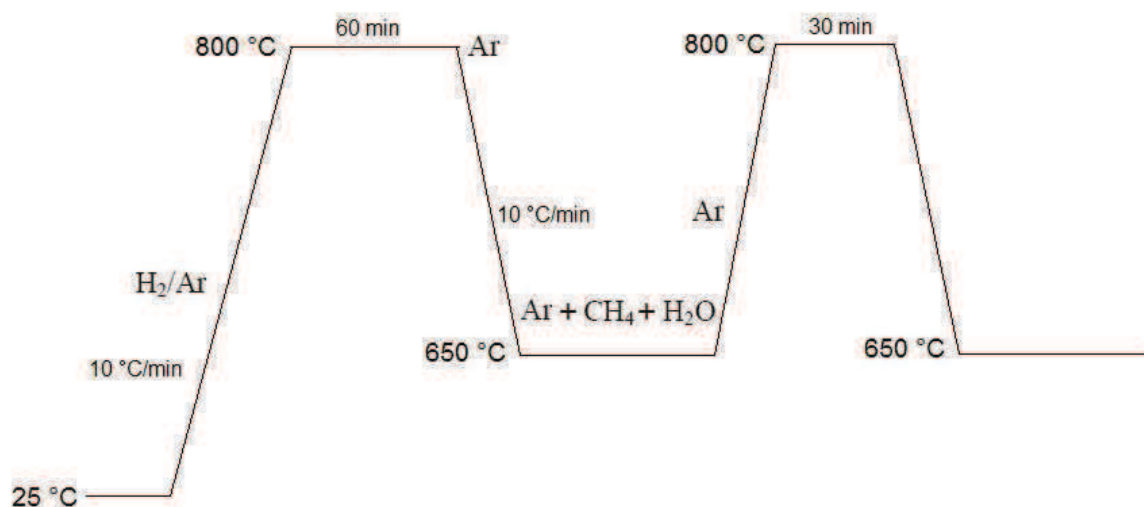
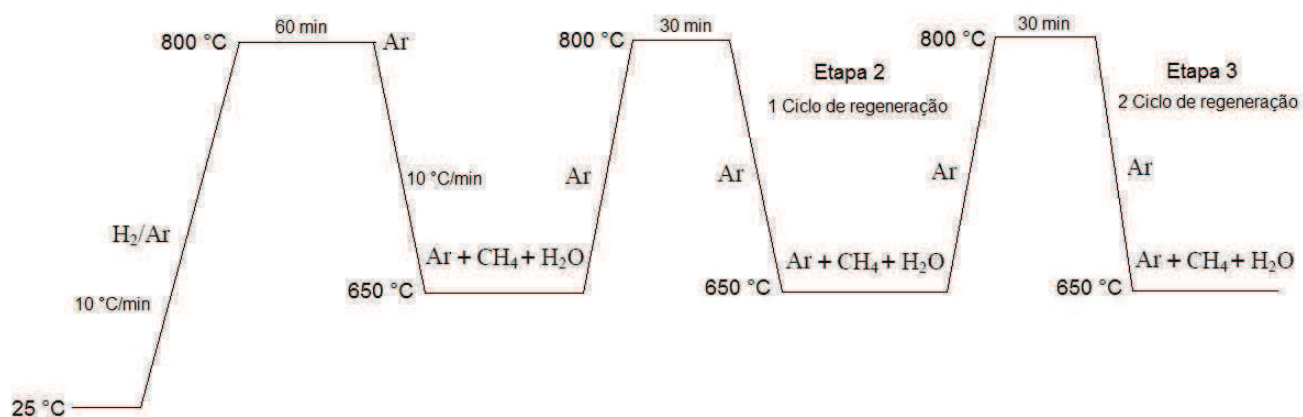


Figura 3.7 - Esquema experimental para a Reforma Otimizada por Absorção para a segunda e terceira etapa (dois ciclos de regeneração do absorbante).



3.5.3 Reação de Deslocamento Gás-Água

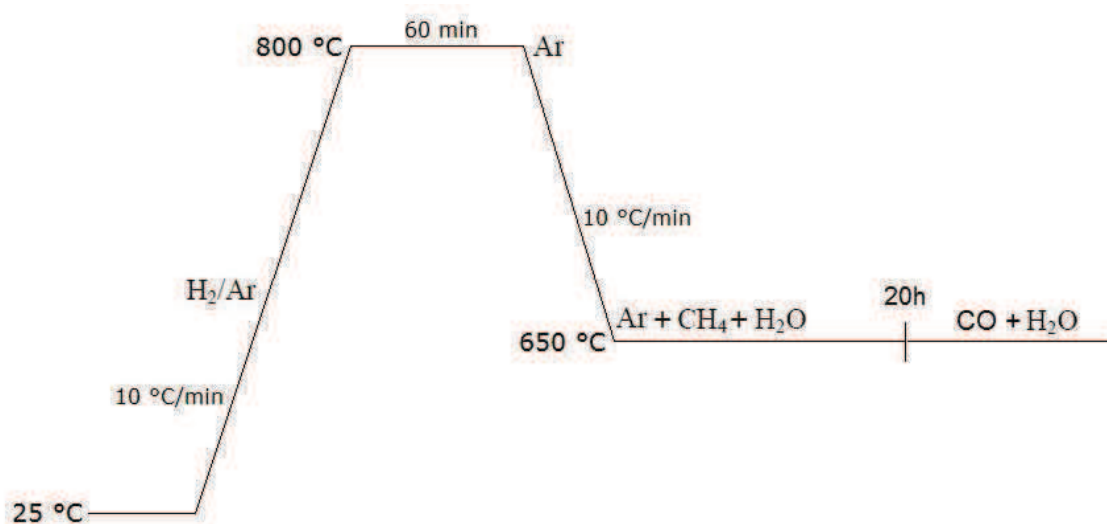
Inicialmente, foram conduzidos os experimentos de reforma otimizada por absorção sob as condições reacionais 3 com objetivo de atingir o estado de ativação do catalisador nesse processo e ser utilizado na reação de deslocamento gás-água. O procedimento experimental de reforma otimizada por absorção foi o mesmo do descrito no item 3.5.2, porém difere na condição operacional. A reforma otimizada por absorção foi realizada por um período de 20h e em seguida o fluxo de CH₄ foi

interrompido e injetado CO ($1,0 \text{ mL min}^{-1}$) para a reação de Shift, conforme o esquema da Figura 3.8.

Condição Reacional 3: Ar = $26,0 \text{ mL min}^{-1} (\text{g cat})^{-1}$, CH₄ = $1,0 \text{ mL min}^{-1} (\text{g cat})^{-1}$ e H₂O_(g) = $1,0$ ou $3,0 \text{ mL min}^{-1} (\text{g cat})^{-1}$ (CH₄/H₂O = 1 ou 3), massa do catalisador = $1,0 \text{ g}$.

As diferentes massas dos catalisadores utilizadas tiveram por objetivo o estudo da influência da razão molar absorbante/metano no desempenho catalítico nas reações de reforma a vapor do metano com absorção de CO₂.

Figura 3.8 - Esquema experimental para a Reação de Deslocamento Gás-Água.



CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES OBTIDOS POR IMPREGNAÇÃO VIA ÚMIDA DO SUPORTE PREPARADO POR AUTOCOMBUSTÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS PARA APLICAÇÃO NA REFORMA A VAPOR DO METANO

Este estudo preliminar foi importante para identificar se o catalisador a base de NiO-CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ é ativo no processo de reforma a vapor. Além disso, os parâmetros, como a escolha dos precursores e razões mássicas CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ também foram estudados.

4.1.1 Caracterização Antes dos Ensaiois Catalíticos

Nas Figuras 4.1 e 4.2 são apresentados os padrões de difração de raios X das amostras preparadas a partir de dois diferentes precursores de CaO, a calcita e o nitrato de cálcio. O nitrato de alumínio foi utilizado em todas as amostras. As amostras foram designadas pelos códigos CAXc e CAXn, respectivamente, onde x corresponde ao excesso de CaO (4, 8 ou 27%) em relação à formação de Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Estas amostras foram então analisadas como preparadas (calcinação unicamente por autocombustão assistida por microondas) e posteriormente calcinadas a uma temperatura de 950 °C por 1h, recebendo as designações CAXcc e CAXnc, de acordo com o precursor de CaO usado.

Figura 4.1 – Padrões de difração de raios X das amostras como preparadas e calcinadas: (a) CA4c, (b) CA8c e (c) CA27c – (superior); (a) CA4cc, (b) CA8cc e (c) CA27cc – (inferior).

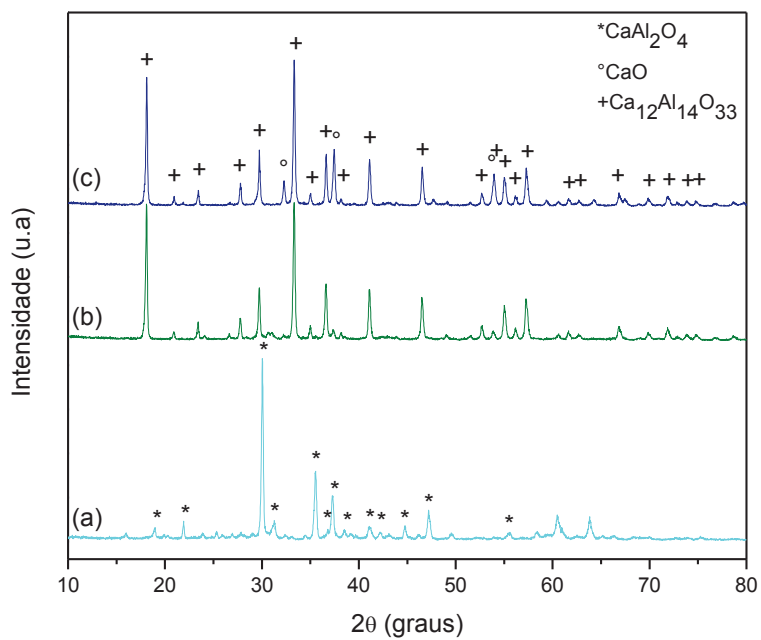
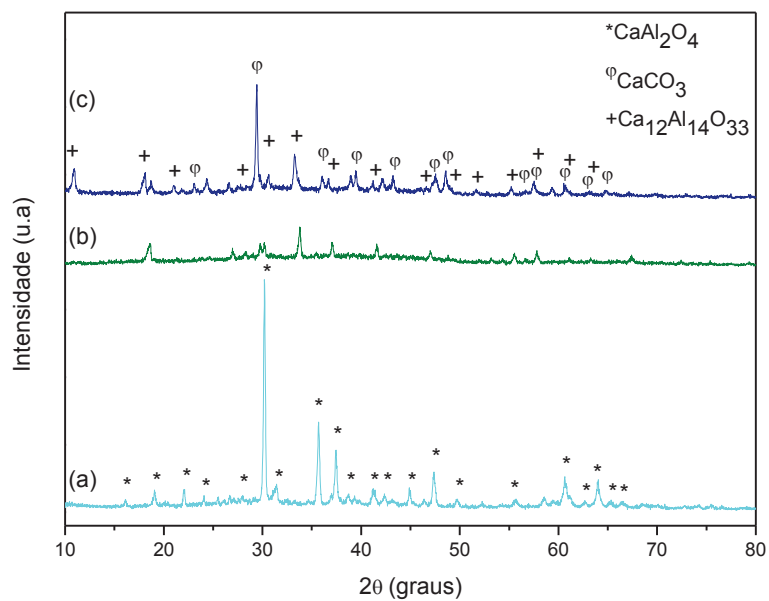
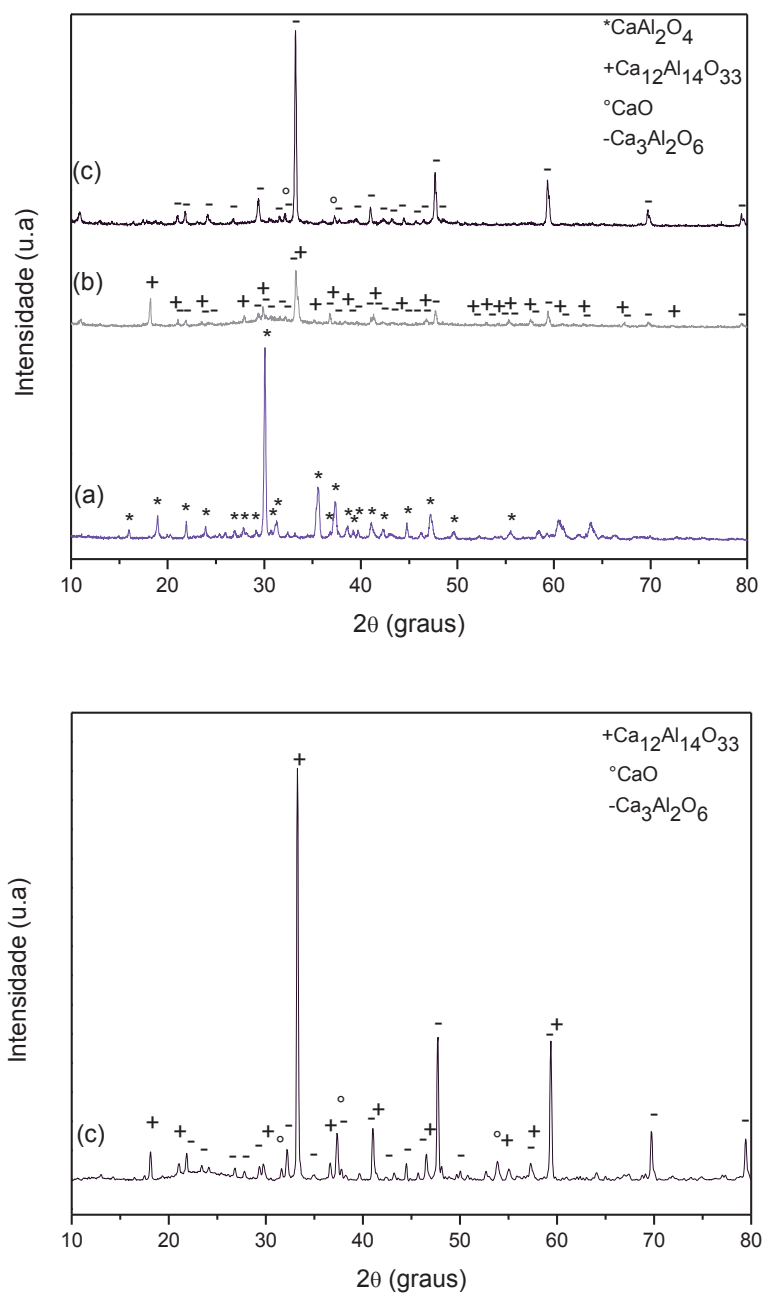


Figura 4.2 – Padrões de difração de raios X das amostras como preparadas e calcinadas: (a) CA4n, (b) CA8n e (c) CA27n – (superior); (c) CA27nc – (inferior).



Todas as estruturas cristalinas foram identificadas com base nas fichas JCPDS, nº 23-1036 ($CaAl_2O_4$, monoclinica com grupo espacial P21-c), nº 78-0649 (CaO, cúbica com grupo espacial Fm-3m), nº 47-1743 ($CaCO_3$, romboédrica com grupo espacial R-3c), nº 48-1743 ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, cúbica com grupo espacial I-43d) e nº 38-1429 ($Ca_3Al_2O_6$, cúbica com grupo espacial Pa-3).

Como observado na Figura 4.1 (superior), a mistura de fases desejada (CaO- $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) não foi obtida. Nenhum traço de CaO livre foi identificado nestes

difratogramas, apesar da presença de aluminatos de cálcio e/ou considerável quantidade de carbonato de cálcio. O difratograma da amostra CA8c apresentou um perfil atípico e inesperado, sem a presença de picos intensos de aluminato ou carbonato de cálcio, como apresentado pelas outras amostras. É provável que estas fases estejam presentes na forma amorfa e por esta razão não teriam sido identificadas.

Com base na Figura 4.1 (inferior) constatou-se que não houve mudança no padrão de difração da amostra CA4cc, no qual foi identificada a presença de apenas uma fase, CaAl_2O_4 . Este aluminato de cálcio já havia sido identificado na amostra como preparada. Por outro lado, os difratogramas das amostras CA8cc e CA27cc confirmaram a cristalização da fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, mas apenas na amostra CA27cc foi observada a presença de CaO livre. Estes resultados sugerem que a formação da mistura de óxidos desejada não irá ocorrer para proporções teóricas de CaO livre menores que 8%.

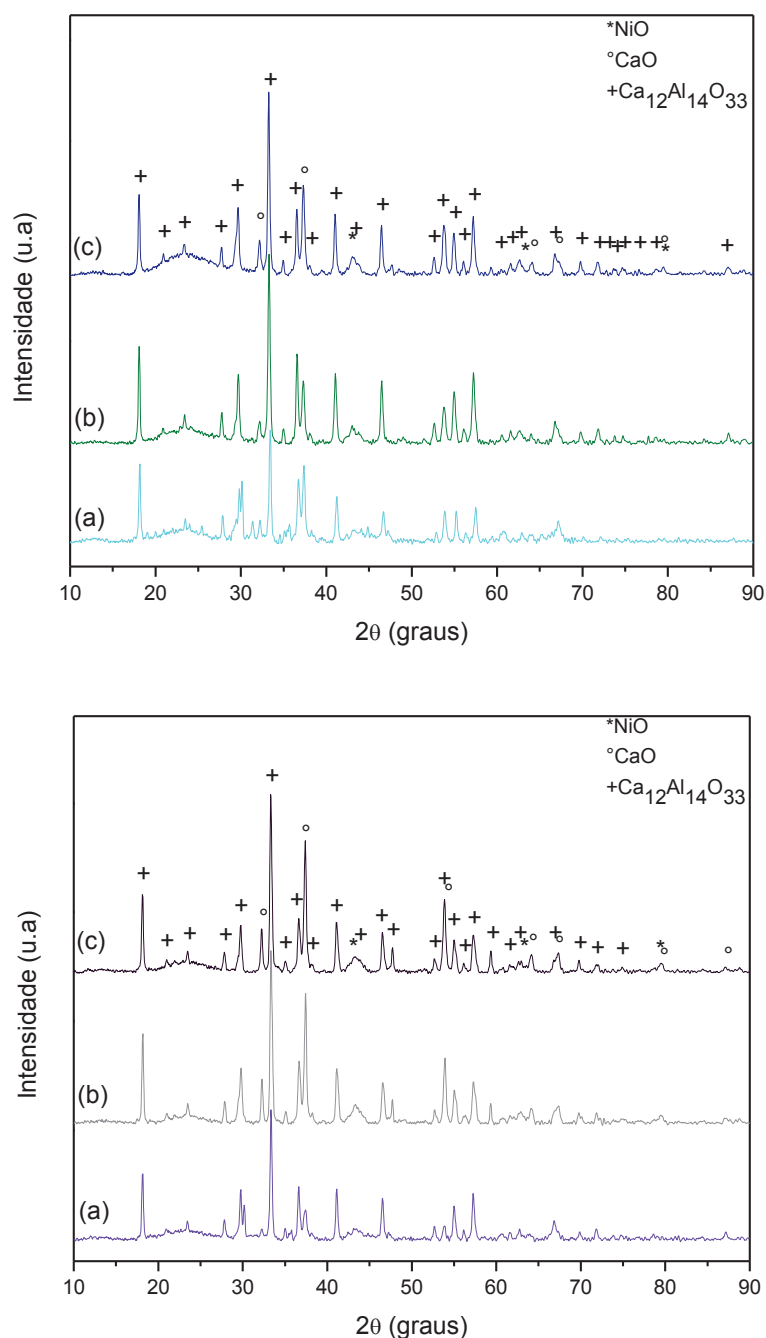
Na Figura 4.2 (superior), pode-se observar que as amostras preparadas com nitrato, CA4n e CA8n, apresentaram padrões de difração similares às respectivas amostras preparadas com calcita. Entretanto, no difratograma da amostra CA27n, observam-se picos de difração referentes a outro aluminato de cálcio, de composição $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Também não foi observada a presença de carbonato de cálcio, como na respectiva amostra preparada com calcita. Esta amostra foi então calcinada, recebendo a designação CA27nc, e seu respectivo difratograma é apresentada na Figura 4.2 (inferior). Foram identificados dois aluminatos de cálcio de composições $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ e $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, além da presença de CaO livre. Este resultado sugere que a calcinação levou a segregação parcial de CaO da fase $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, diminuindo a concentração de cálcio na mesma e conseqüentemente levando a formação da fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. É provável que, o aumento do tempo de calcinação leve a uma maior segregação de CaO e à total conversão da fase $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ em $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Os resultados obtidos com diferentes precursores de cálcio sugerem que, devido à baixa solubilidade da calcita em água, a mesma não se decompõe totalmente para reagir com a alumina e assim formar o aluminato de cálcio. Por outro lado, a elevada solubilidade dos nitratos garante que a reação de combustão ocorra assim como prevista nos cálculos estequiométricos. Desta forma, é provável

que na síntese por combustão com nitrato de cálcio, as temperaturas de chama envolvidas sejam consideravelmente maiores que no caso do uso da calcita. Na síntese por combustão, a chama fornece a energia que impulsiona os processos difusivos que são responsáveis pela cristalização de fases. Adicionalmente, a solubilidade do nitrato de cálcio garante maior homogeneidade na formação das fases, diminuindo a probabilidade de formação de pequenas porções aglomeradas de precursores que não são reagidos.

A Figura 4.3 exibe os padrões de difração de raios X das amostras impregnadas com solução de nitrato de níquel (5% em massa de Ni). Em todas elas, foram identificadas as fases cristalinas CaO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, além de NiO (ficha JCPDS nº 73-1519, cúbica com grupo espacial Fm-3m).

Figura 4.3 – Padrões de difração de raios X das amostras impregnadas: (a) Ni-CA4cc, (b) Ni-CA8cc, (c) Ni-CA27cc – (superior); Ni-CA4n (a), Ni-CA8n (b), Ni-CA27n – (inferior).



Nenhuma linha de difração correspondente a quaisquer outras fases Ca-Al, tais como, Ca₃Al₂O₆, CaAl₂O₄, CaAl₄O₆ ou CaAl₁₂O₁₉ foi observada. Após impregnação com nitrato de níquel seguida de calcinação, nenhuma estrutura tipo espinélio (NiAl₂O₄) ou hidróxidos (Ca(OH)₂) foram formados. A ausência dessas fases cristalinas nos catalisadores é importante tanto para a sorção de CO₂ quanto para a atividade na reforma a vapor do metano⁽¹⁸¹⁾.

A Tabela 4.1 apresenta as áreas superficiais dos suportes e dos catalisadores.

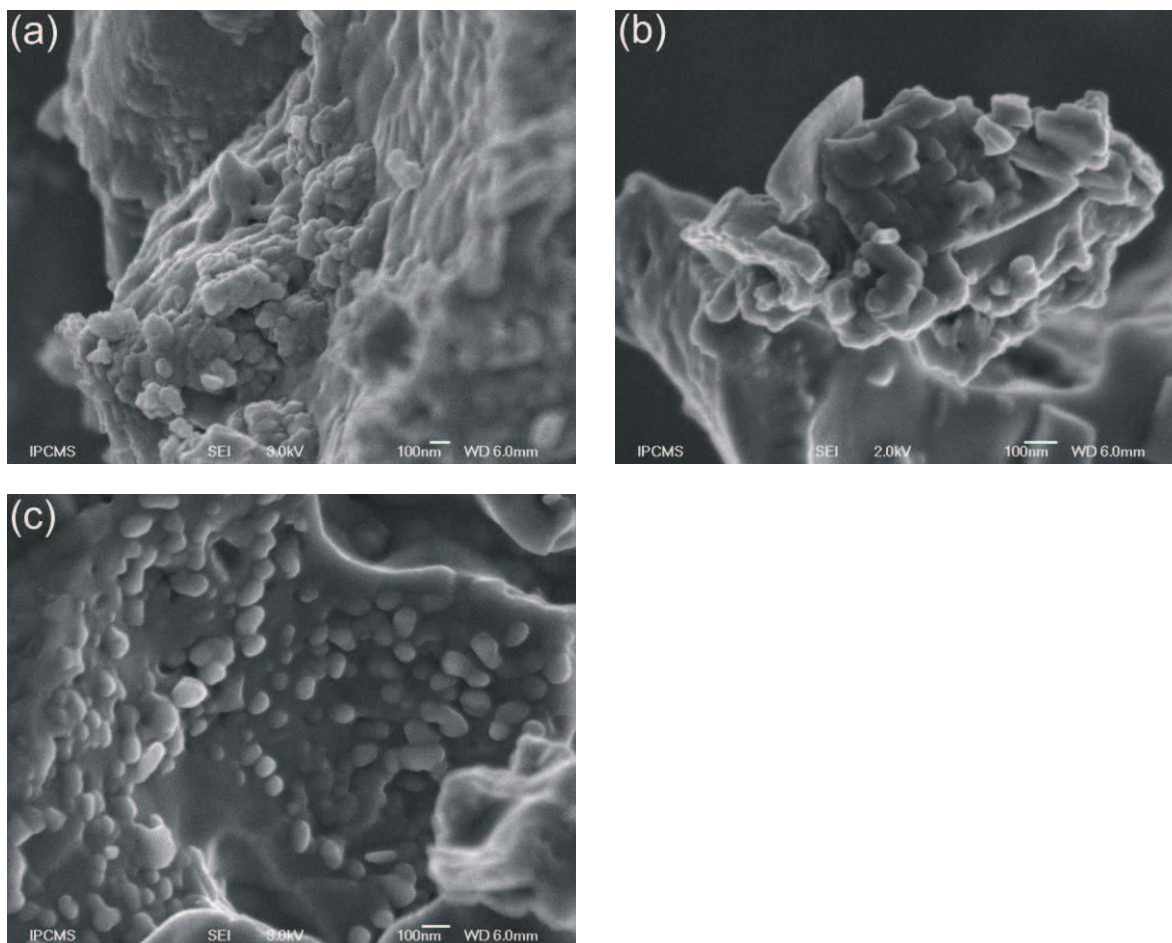
Tabela 4.1 - Área superficial das amostras.

Amostras	Calcinação/ Patamar	Área Superficial (m² g⁻¹)
CA4cc	950 °C/1h	0,3
CA8cc	950 °C/1h	---
CA27cc	950 °C/1h	---
CA4n	---	0,1
CA8n	---	---
CA27n	---	0,1
Ni-CA4cc	750 °C/4h	39,8
Ni-CA8cc	750 °C/4h	16,0
Ni-CA27cc	750 °C/4h	12,6
Ni-CA4n	750 °C/4h	33,0
Ni-CA8n	750 °C/4h	11,1
Ni-CA27n	750 °C/4h	5,0

Os valores de área de superfície dos adsorventes (suportes) são similarmente baixos, enquanto que os catalisadores a base de níquel apresentam valores significativamente mais elevados. Isto se deve ao processo de hidratação do CaO livre durante a impregnação com solução de nitrato de níquel, discutido anteriormente (item Soluções para o aumento da eficiência na capacidade de absorção – página 48).

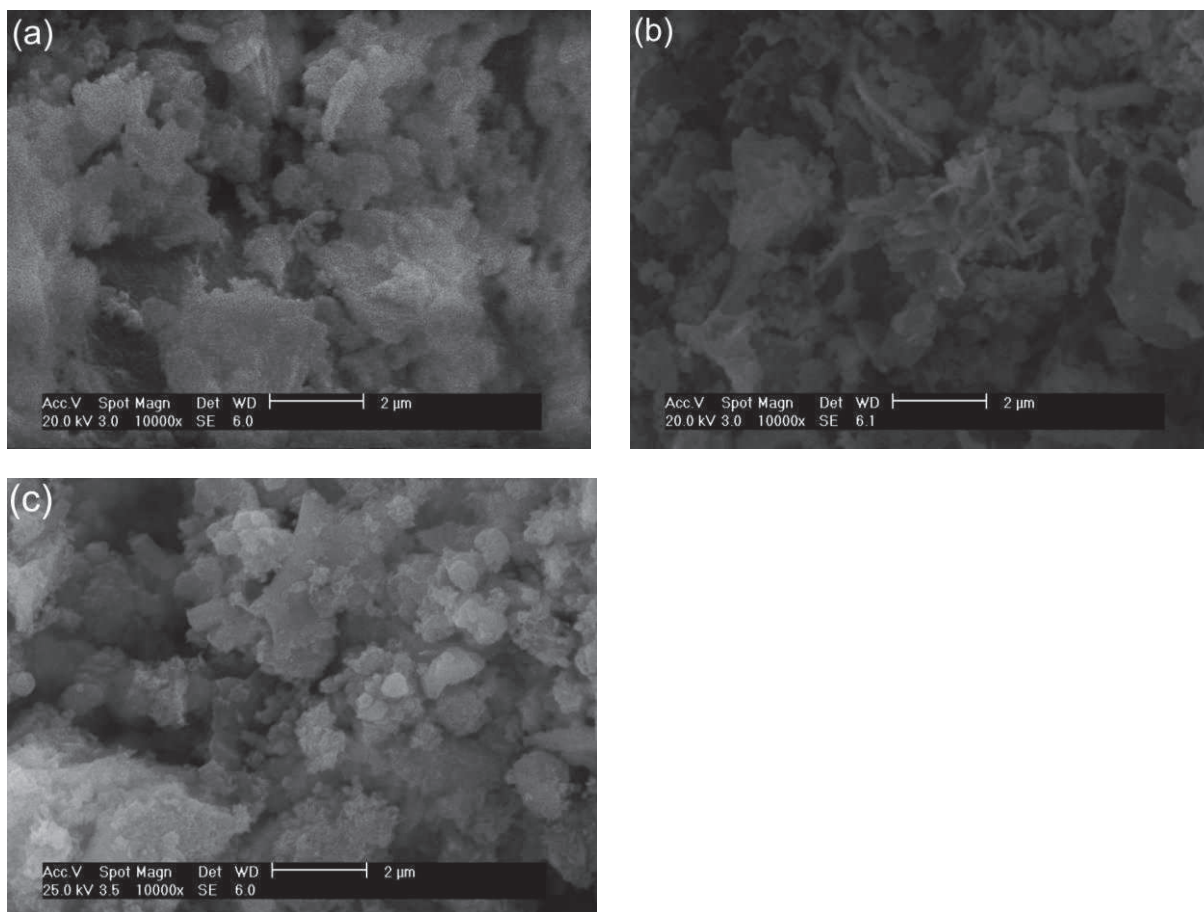
Os suportes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as respectivas micrografias são apresentadas na Figura 4.4. Nestas imagens é possível observar o forte efeito de sinterização das partículas, independente do tipo de precursor, calcita ou nitrato de cálcio. Estes resultados corroboram com os baixos valores de áreas superficiais observados para estas amostras (Tabela 4.1). Também se conclui que o fator determinante na sinterização das partículas é a temperatura da chama de combustão, uma vez que, mesmo a amostra como preparada e sem calcinação posterior (CA27n) apresenta as mesmas características observadas nas amostras calcinadas.

Figura 4.4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos suportes: (a) CA27cc, (b) CA27n e (c) CA27nc.



Os suportes impregnados com níquel (catalisadores) também foram analisados por MEV. As respectivas micrografias são apresentadas na Figura 4.5. Todos os catalisadores apresentaram a mesma característica microestrutural e nenhum indicio de sinterização de partículas foi observado. De uma forma geral, são observados aglomerados friáveis de partículas submicrométricas. Isso conduz a uma área superficial mais elevada, conforme apresentada na Tabela 4.1.

Figura 4.5 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos catalisadores: (a) Ni-CA27cc, (b) Ni-CA27n e (c) Ni-CA27nc.

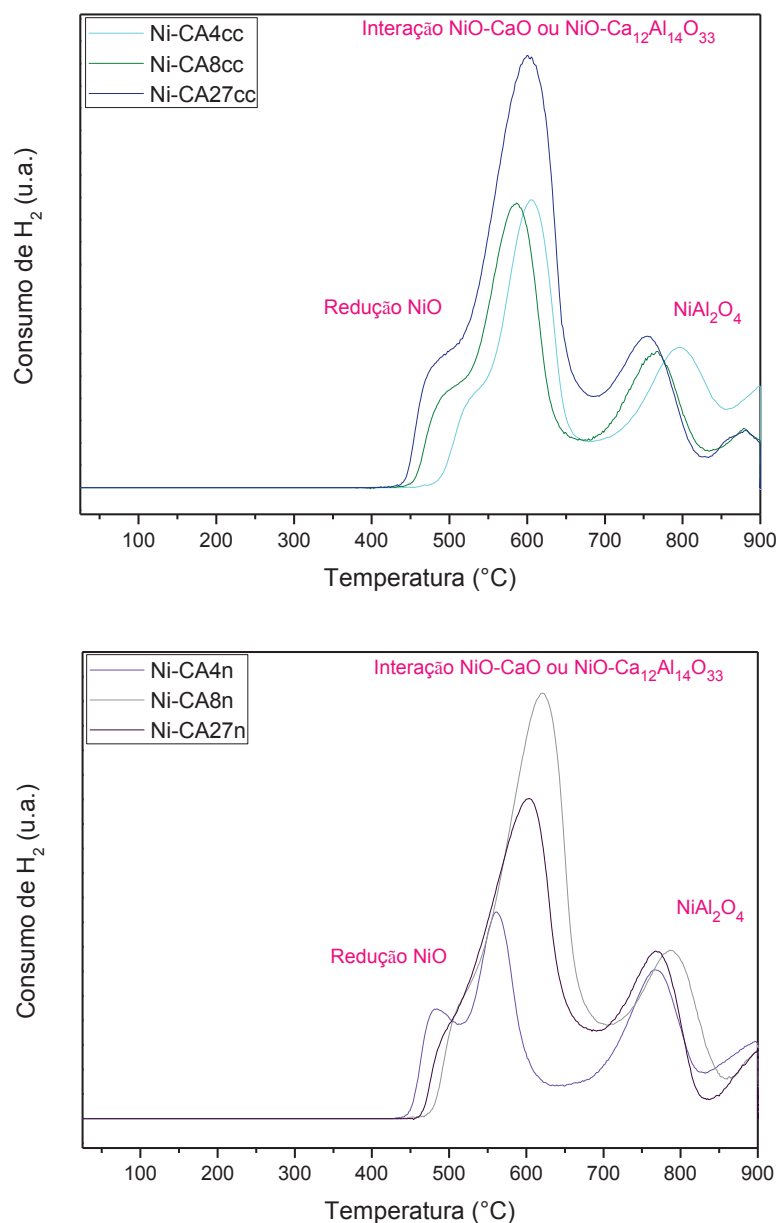


Uma vez que a espécie ativa na reforma a vapor do metano é o níquel metálico e não a sua forma oxidada, um estudo de redução a temperatura programada (TPR) foi realizado no intuito de se determinar a melhor temperatura de redução do NiO à Ni⁰ nestes catalisadores. Além disso, os resultados de TPR também podem fornecer informações sobre o nível de interação entre o precursor da espécie ativa, óxido de níquel, e o suporte. Os perfis de redução são apresentados na Figura 4.6.

Todos os perfis apresentam pelo menos três eventos distintos de redução a aproximadamente 420-520 °C, 530-650 °C e 700-850 °C. O primeiro evento está associado à redução de NiO livre, o qual apresenta pouca interação com o suporte. No segundo evento, evidencia-se a redução de NiO em forte interação com o suporte. A mudança de perfil de redução para temperaturas mais elevadas devido à forte interação metal/suporte e à presença de Ca tem sido reportada na literatura^(181,182). A temperaturas mais elevadas (700-850 °C) é possível a redução do NiAl₂O₄, porém, conforme os padrões de difração de raios X da Figura 4.3, não foi

constatada esta fase que se origina da reação entre o NiO disponível e alumina. O não aparecimento dessa fase nos DRXs pode estar associado à forte competição de CaO e de NiO em favorecer a formação do aluminato de cálcio em relação ao aluminato de níquel .

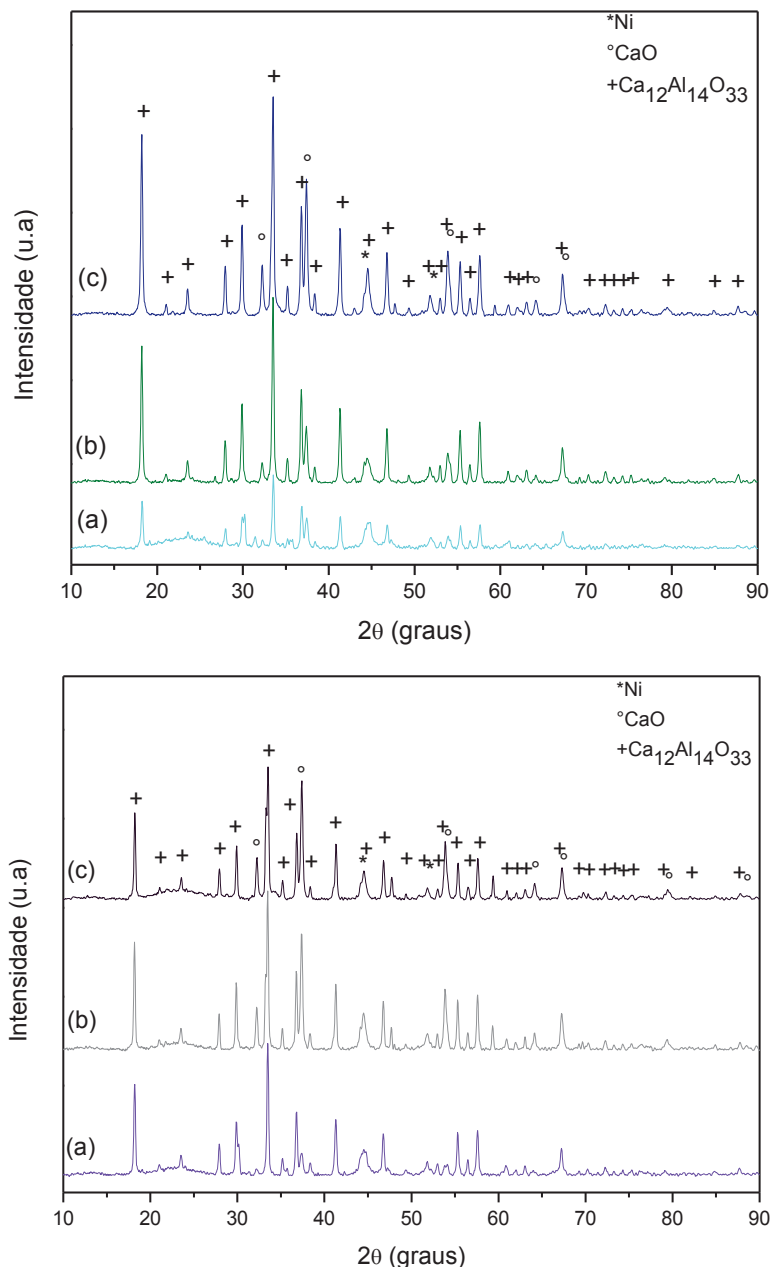
Figura 4.6 – Perfis de redução à temperatura programada (TPR) das amostras: Ni-CA4cc, Ni-CA8cc e Ni-CA27cc – (superior); Ni-CA4n, Ni-CA8n e Ni-CA27n – (inferior).



Os perfis de difração dos catalisadores após testes de TPR, conforme Figura 4.7, mostraram picos bem definidos das fases de Ni reduzido (Ficha JCPDS N° 87-0712, com grupo espacial Fm-3m, pico principal em $2\theta = 44,50^\circ$), CaO e

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Como é evidente, todo o NiO é reduzido porém não foi constatada a presença de Al_2O_3 , o que atesta a forte competição entre CaO disponível e NiO em reagir com Al_2O_3 , favorecendo a formação da fase de aluminato de cálcio.

Figura 4.7 - Padrões de difração de raios X das amostras analisadas após TPR: (a) Ni-CA4cc, (b) Ni-CA8cc, (c) Ni-CA27cc – (superior); Ni-CA4n (a), Ni-CA8n (b), Ni-CA27n – (inferior).



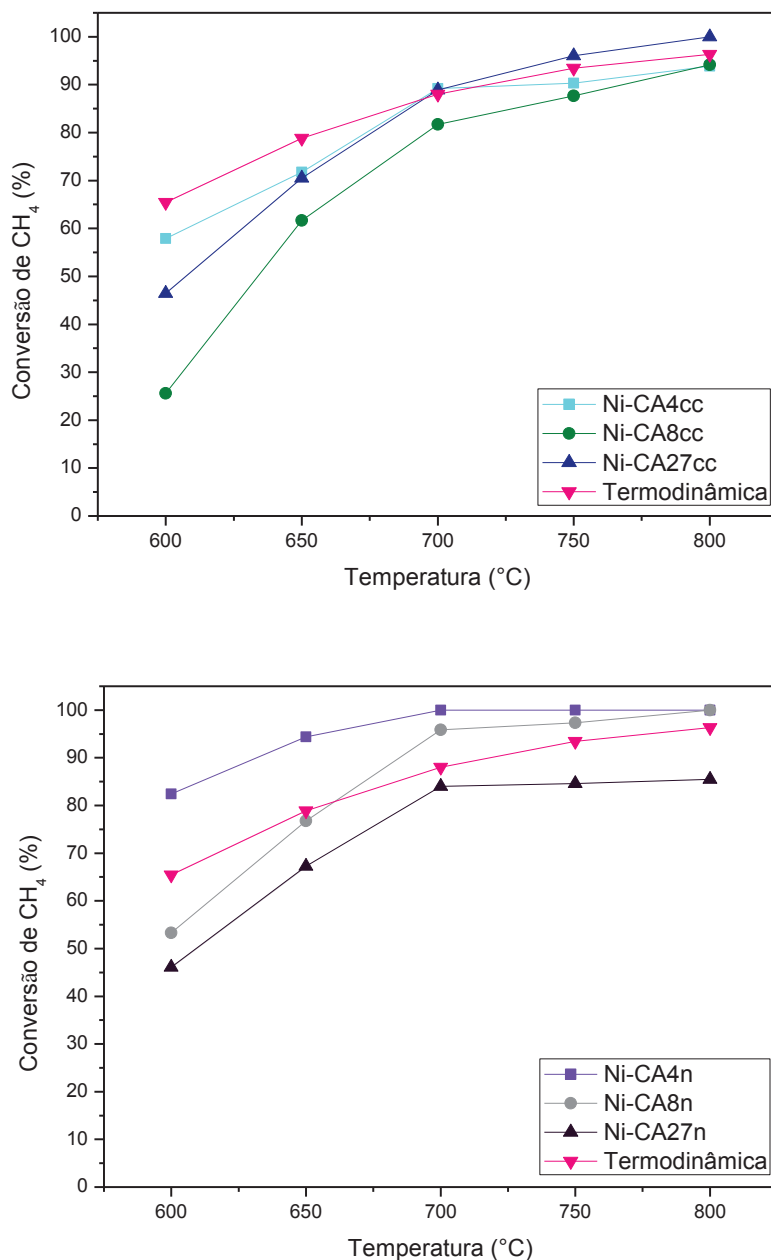
A seguir, é apresentado o primeiro estudo da atividade dos catalisadores na reforma a vapor do metano. Estes ensaios foram realizados com os catalisadores de baixas razões Ca/Al. Para o estudo de reforma a vapor otimizada por absorção é

necessário aumentar a quantidade de Ca em relação à quantidade de Al nos reativos, pois se obtém uma maior quantidade de CaO que é o responsável pela captura do CO₂ gerado durante o processo. Além disso, o item 4.2 posta o segundo desafio desta tese que é a necessidade de se ter uma atividade na reforma a vapor suficiente a temperaturas não usuais de 650-700°C em substituição a temperaturas de 800-900°C utilizadas atualmente. Para isto, uma análise da natureza do catalisador e sobre sua preparação é indispensável.

4.1.2 Reatividade Catalítica na Reforma a Vapor do Metano

Os catalisadores foram testados na reação de reforma a vapor com uma razão H₂O/CH₄ = 1. Na Figura 4.8, são apresentados os resultados de conversão de CH₄ em função da temperatura da reação.

Figura 4.8 – Conversão de CH₄ observada durante a reforma a vapor do metano em função da temperatura da reação. Condições de reação: Fluxo molar (Ar = 40 mL min⁻¹, CH₄ = 5 mL min⁻¹, H₂O = 5 mL min⁻¹); razão molar H₂O/CH₄ = 1; 0.2 g de catalisador.



Observa-se para todas as amostras que a conversão de metano aumenta com o incremento de temperatura, o que está em concordância com a termodinâmica da reação de reforma a vapor, com a exceção do catalisador Ni-CA4n. O estudo termodinâmico é feito em relação às reações de reforma a vapor. Assim, justificam-se os altos valores de conversão de metano usando o catalisador Ni-CA4n pela ocorrência simultânea de outras reações como o craqueamento de metano seguido

pela formação de espécies carbonáceas ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ $\Delta H_{298\text{K}} = 76 \text{ kJ/mol}$). Tais reações não são levadas em consideração no estudo termodinâmico.

As amostras com baixo teor de CaO livre (Ni-CA4cc e Ni-CA4n) apresentaram uma atividade catalítica superior às demais, especialmente a baixas temperaturas (< 700 °C). Tal fato pode ser justificado pela maior dispersão do níquel e área superficial específica. Os catalisadores Ni-CA8cc, Ni-CA27cc, Ni-CA8n e Ni-CA27n apresentaram uma baixa conversão de metano em função da diminuição da temperatura.

Nas Figuras 4.9 e 4.10, são apresentados os resultados de seletividade em CO e CO₂ do gás de saída do reator em função da temperatura da reação. Os cálculos de seletividade em CO e CO₂ foram feitos em relação à quantidade de metano reagido.

Figura 4.9 – Seletividade em CO como função da temperatura de reação.

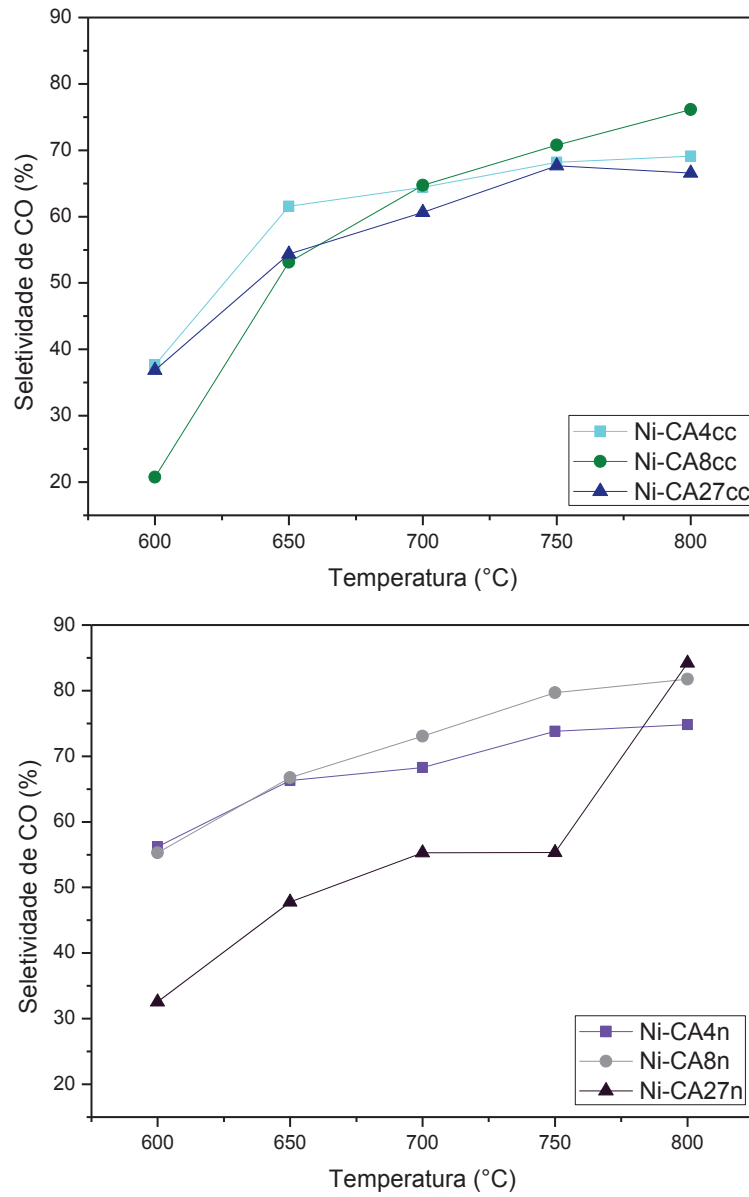
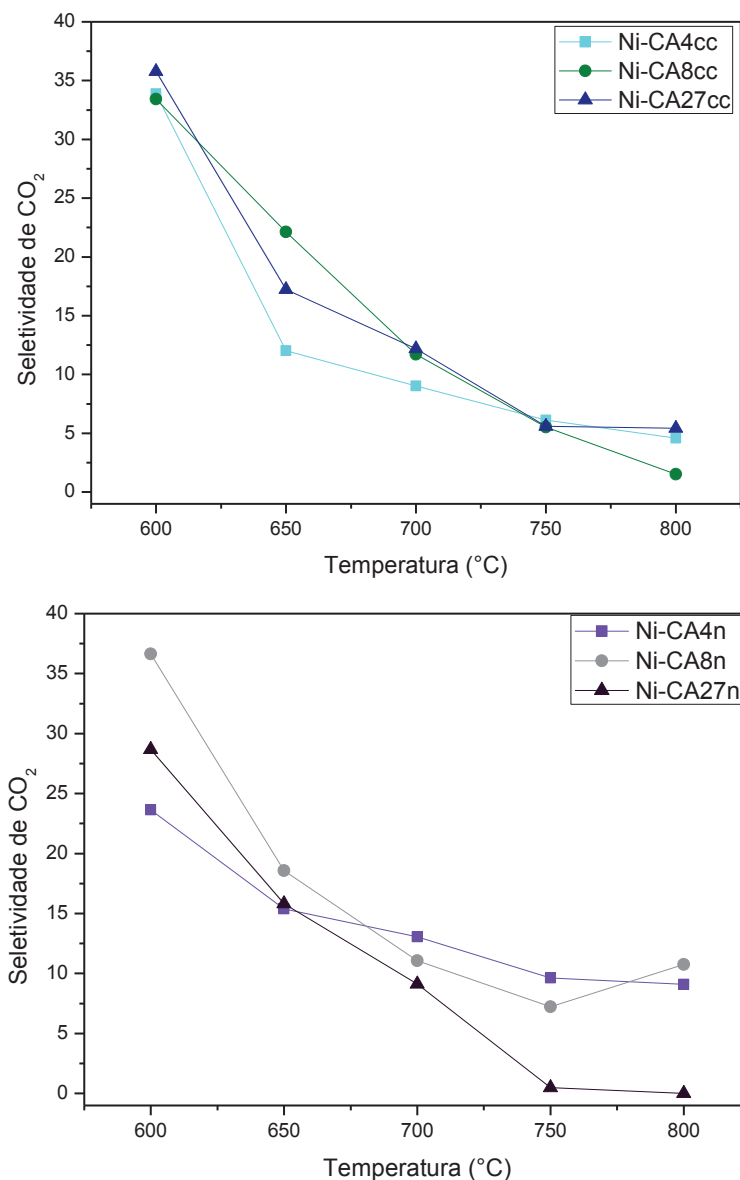


Figura 4.10 – Seletividade em CO₂ como função da temperatura de reação.



Observa-se que os perfis das curvas para todas as amostras são opostos, com o aumento da seletividade em CO e diminuição da seletividade em CO₂ com o aumento da temperatura. Esta relação entre as seletividades propõe a ocorrência da reação deslocamento gás-água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) que favorece a obtenção de um em função do consumo do outro. O catalisador Ni-CA4cc exibiu uma maior seletividade em CO a temperaturas abaixo de 650 °C e baixa seletividade em CO₂ a temperaturas inferiores a 700 °C. O catalisador Ni-CA4n também apresentou um comportamento similar ao Ni-CA4cc.

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam as frações molares dos gases produzidos e do metano não transformado, durante a reforma a vapor.

Figura 4.11 – Fração molar dos produtos em função da temperatura de reação usando os catalisadores Ni-CA4,8,27cc.

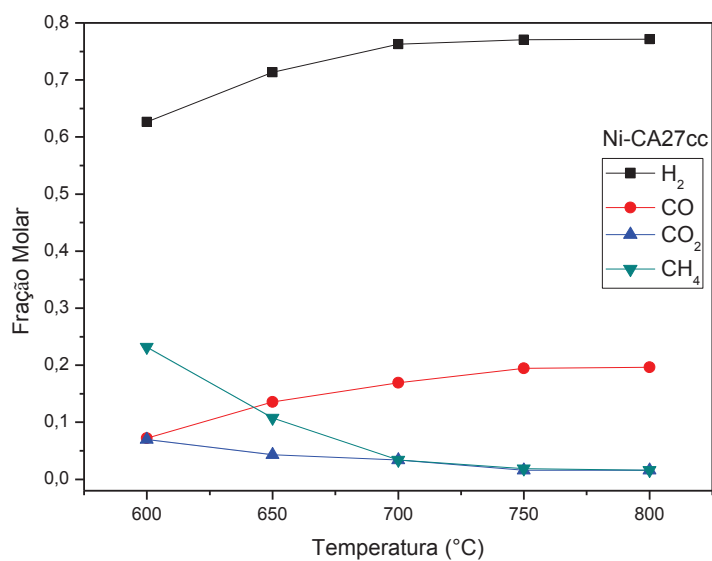
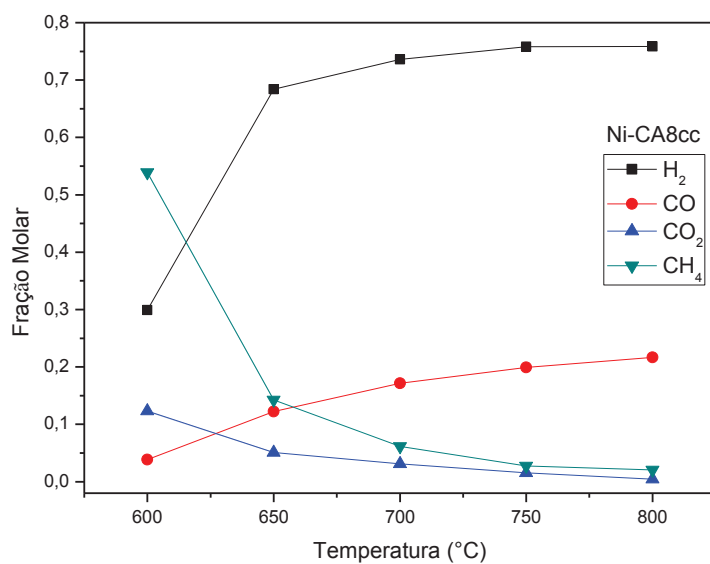
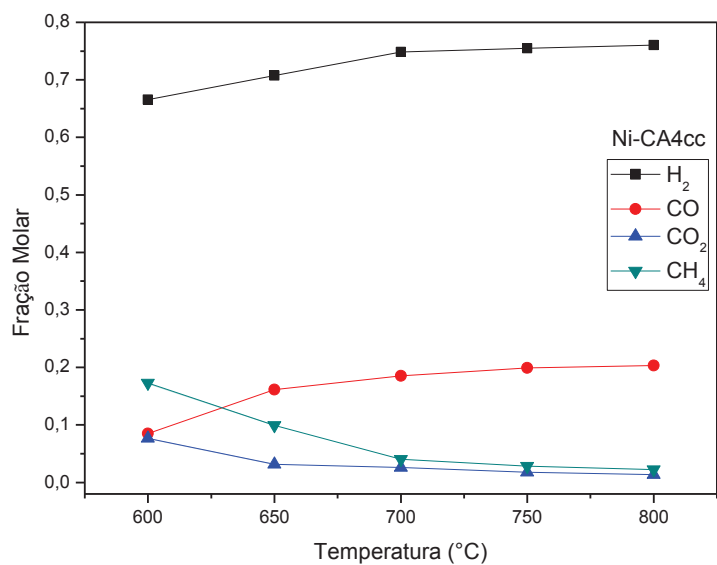
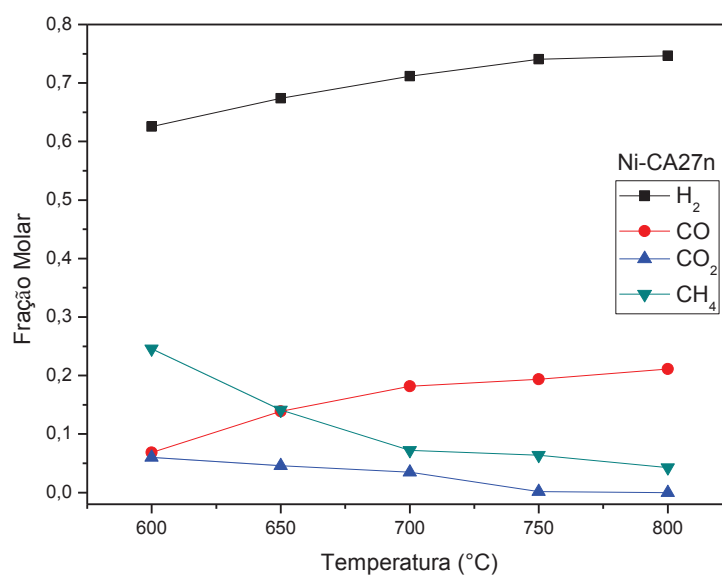
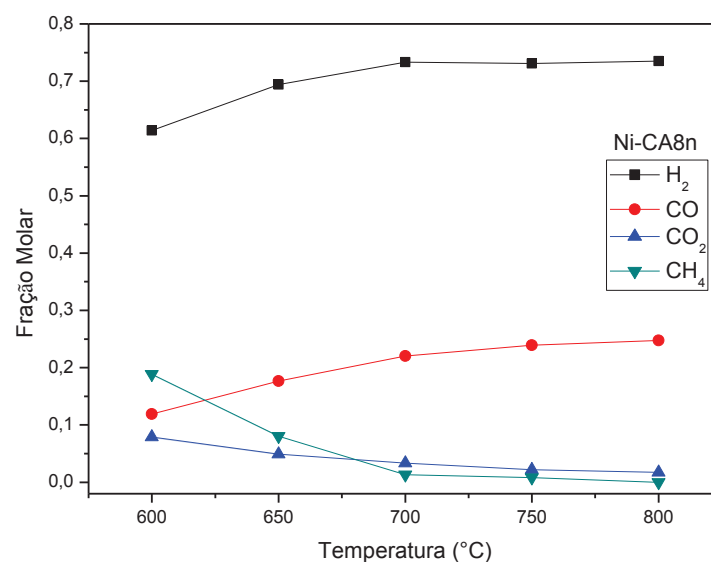
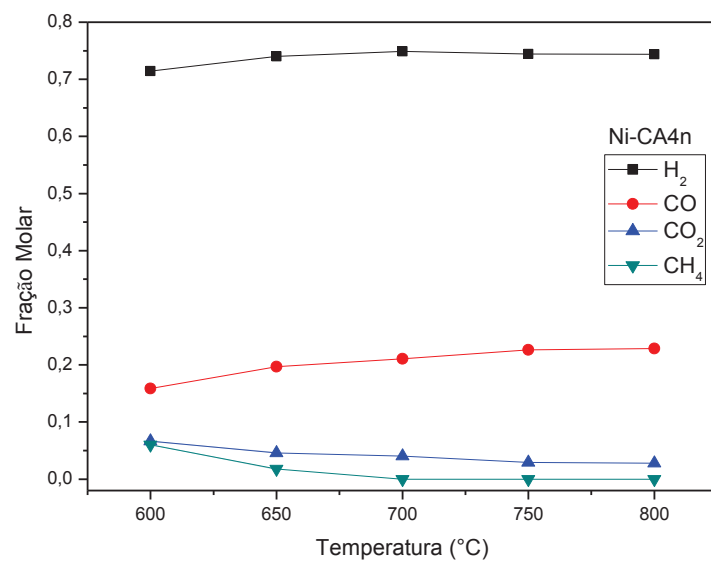


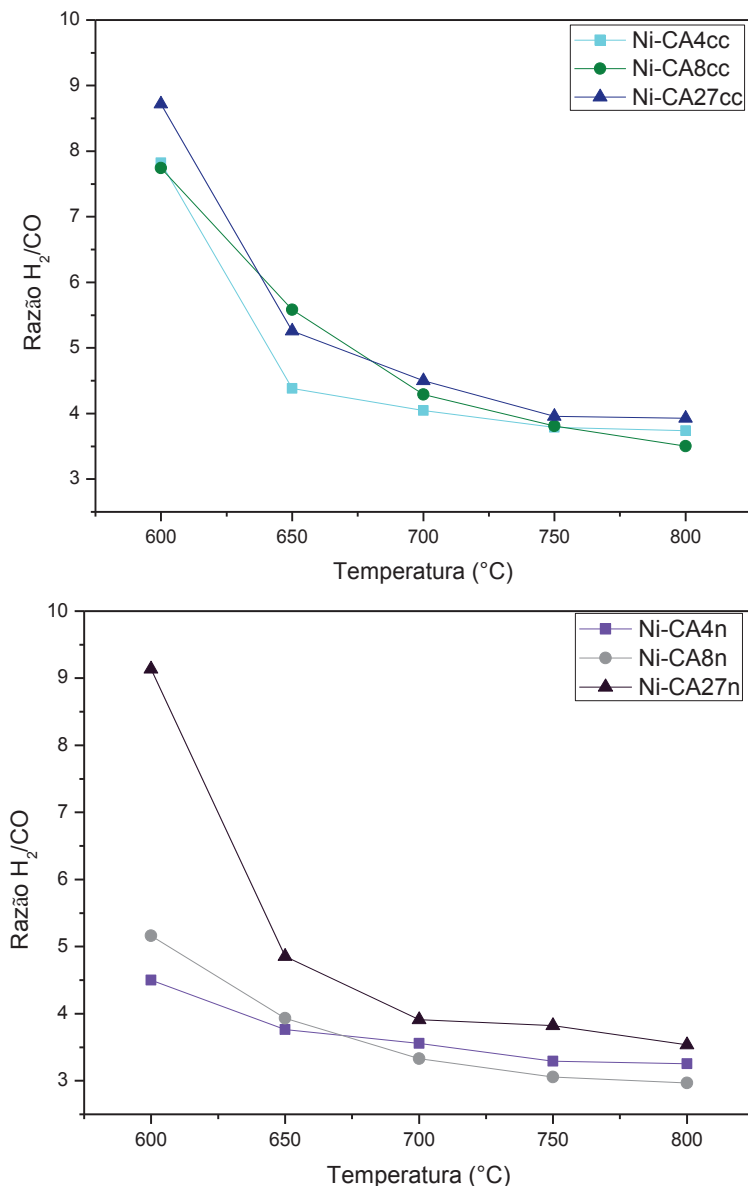
Figura 4.12 – Fração molar dos produtos em função da temperatura de reação usando os catalisadores Ni-CA4,8,27n.



Conforme observado nas Figuras 4.12 todas as amostras apresentaram um comportamento similar em relação ao decaimento da conversão de metano, consumo de CO com produção de CO₂ e diminuição de H₂ em função da diminuição da temperatura de reação. Podemos constatar altas concentrações de hidrogênio na temperatura favorável do processo de reforma a vapor (750-800 °C). O excesso de CaO nas amostras não teve influência no desempenho dos catalisadores. Dessa forma, não foi possível visualizar uma maior produção de hidrogênio pela captura de CO₂ por CaO. Todos os catalisadores agiram como catalisadores convencionais, com destaque para os catalisadores Ni-CA4cc e Ni-CA4n que apresentaram um desempenho superior em relação aos demais.

A Figura 4.13 apresenta a razão H₂/CO para todas as amostras e observa-se que esta razão diminui com o aumento da temperatura.

Figura 4.13 – Razão H_2/CO para as amostras: Ni-CA4cc, Ni-CA8cc e Ni-CA27cc – (superior); NiCA4n, Ni-CA8n e Ni-CA27n – (inferior).

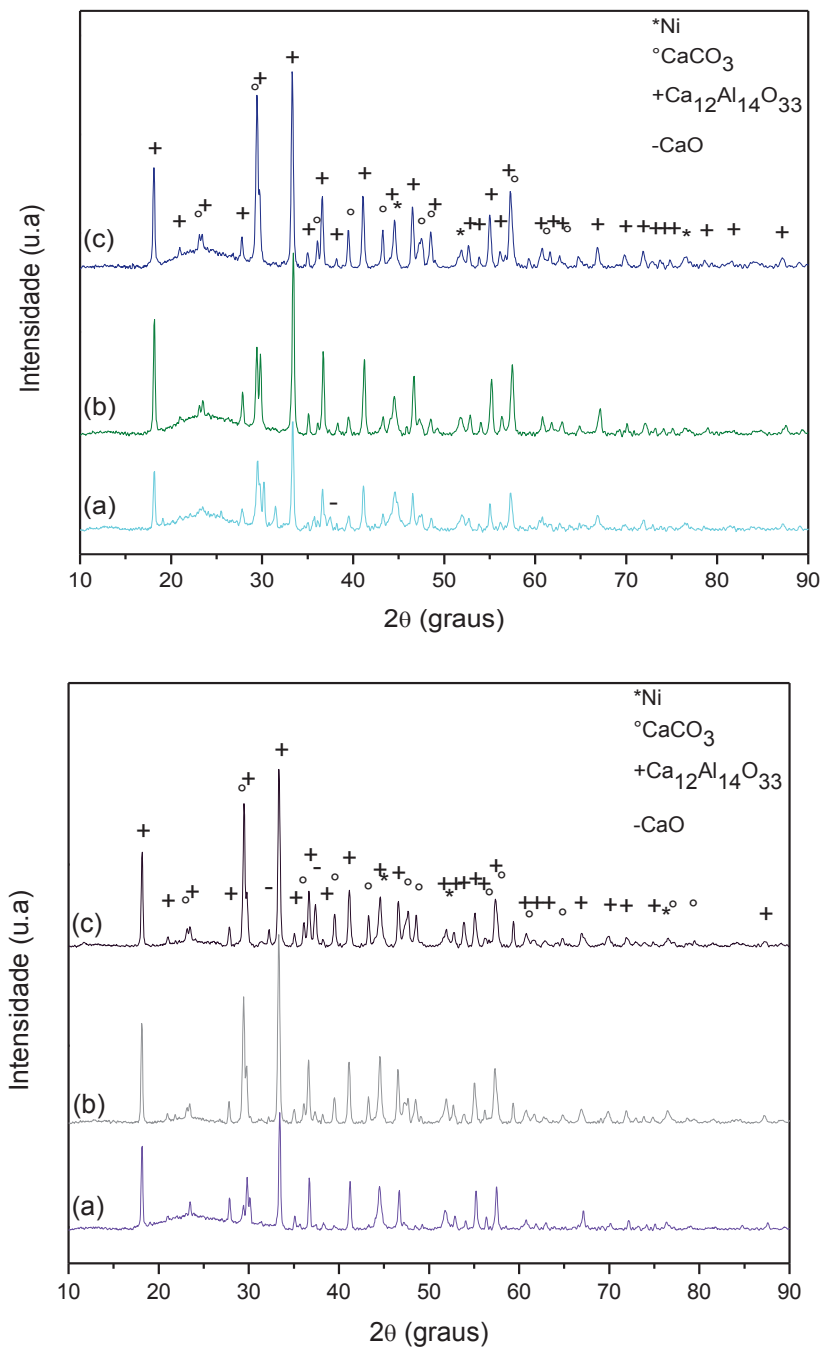


Em todas as amostras foram observadas razões entre 3 e 4 na temperatura de 800 °C, valores próximos ou um pouco superiores à estequiometria da reação de reforma a vapor que fornece idealmente uma razão próxima de 3. A diferença nos valores das razões experimentais em relação ao teórico pode ser justificada pela quantidade de CO_2 observada no fluxo de gás de saída (Figura 4.11 e 4.12). É de se esperar que a razão H_2/CO seja elevada para temperaturas mais baixas, pois a produção de H_2 começa a mais baixa temperatura que a produção de CO .

4.1.3 Caracterização Após Ensaio

A Figura 4.14 exibe os difratogramas de raios X dos catalisadores após a reação de reforma.

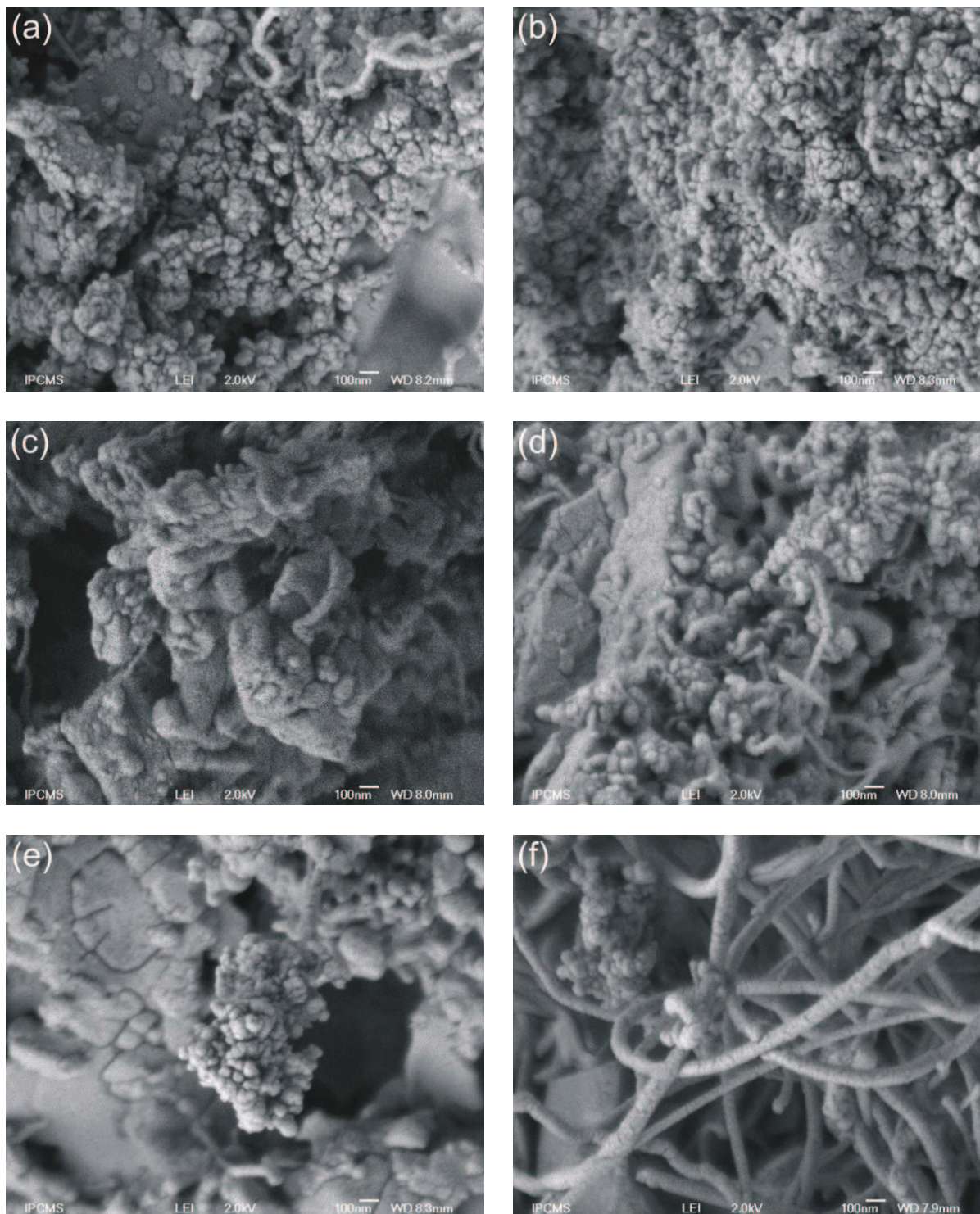
Figura 4.14 - Padrões de difração de raios X das amostras analisadas após os testes catalíticos: (a) Ni-CA4cc, (b) Ni-CA8cc, (c) Ni-CA27cc – (superior); Ni-CA4n (a), Ni-CA8n (b), Ni-CA27n – (inferior).



Estes resultados confirmam a formação da fase de carbonato de cálcio (JCPDS Ficha N° 85-0849 de estrutura Romboédrica, com grupo espacial R-3c), níquel metálico, CaO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. O aparecimento de CaCO_3 pode estar relacionado ao processo de captura de CO_2 por CaO durante a reforma a vapor. Uma pequena fração de CaO livre foi detectado. A fase de CaO livre nas amostras é possível em virtude da formação de uma camada de carbonato que impede a difusão de CO_2 no material para reagir com o CaO.

A Figure 4.15 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 4.15 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (a) Ni-CA4cc, (b) Ni-CA8cc, (c) Ni-CA27cc, (d) Ni-CA4n, (e) Ni-CA8n, (f) Ni-CA27n, após reação de reforma a vapor do metano.



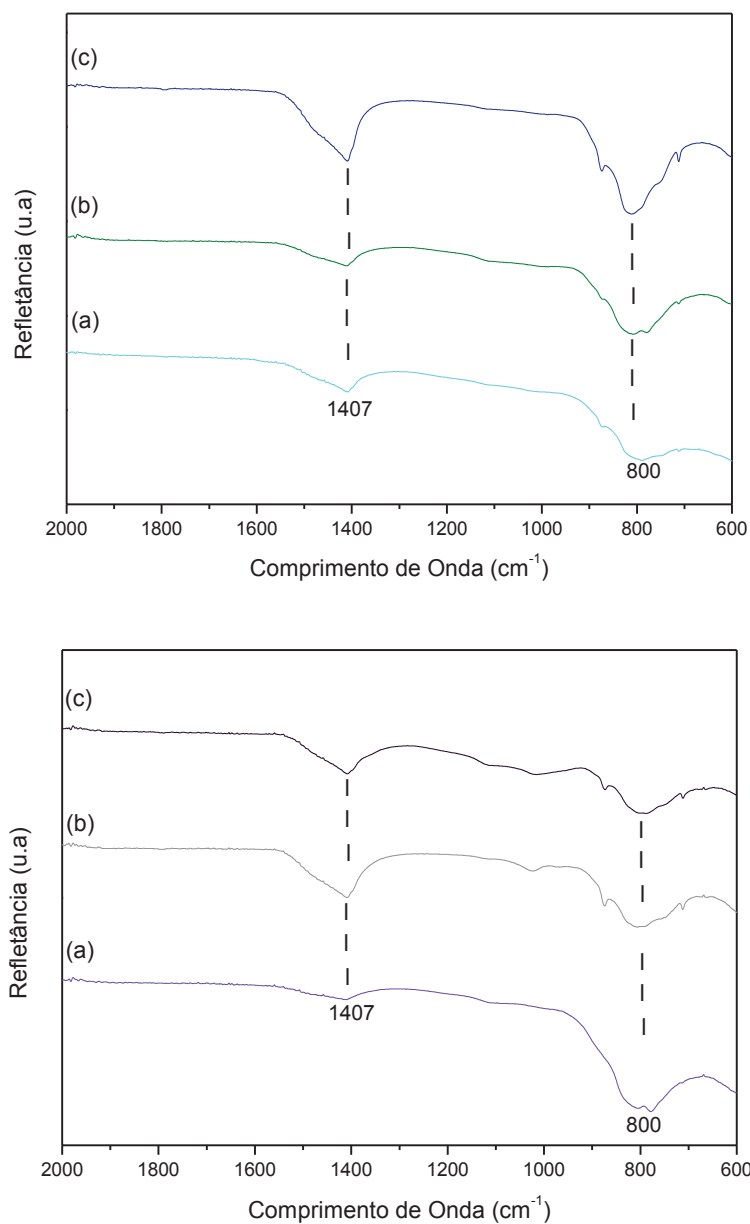
Os catalisadores, após os testes de reatividade, exibiram uma microestrutura composta de nanotubos de carbonos, mais fortemente observado na imagem do catalisador Ni-CA27n. Também pode ser observada uma microestrutura típica da presença de carbonato de cálcio formado durante a reação de carbonatação.

A deposição de carbono sobre a superfície do catalisador pode causar o bloqueio de seus poros e sítios ativos. A deposição de carbono é um processo proveniente da reação de desproporcionamento de monóxido de carbono ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ $\Delta H_{298\text{K}} = -173$ kJ/mol) ou decomposição do metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ $\Delta H_{298\text{K}} = 76$ kJ/mol). Isto conduz a uma redução na atividade do catalisador o que leva a cair a conversão de metano. A utilização de um excesso de vapor pode favorecer a eliminação de depósitos carbonáceos proveniente da dissociação do metano.

A imagem da Figura 4.15f ilustra a formação de nanotubos de carbonos em catalisadores a base de Ni-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Apesar da pesquisa em catálise heterogênea usando metais de transição suportados ser dirigida para a prevenção de depósitos de carbono na superfície do catalisador, característica indesejável nos processos catalíticos industriais, a formação de nanotubos de carbono pode ser um atrativo para outras finalidades, devido a suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas.

Os espectros do infravermelho das amostras após a reforma a vapor são apresentados na Figure 4.16.

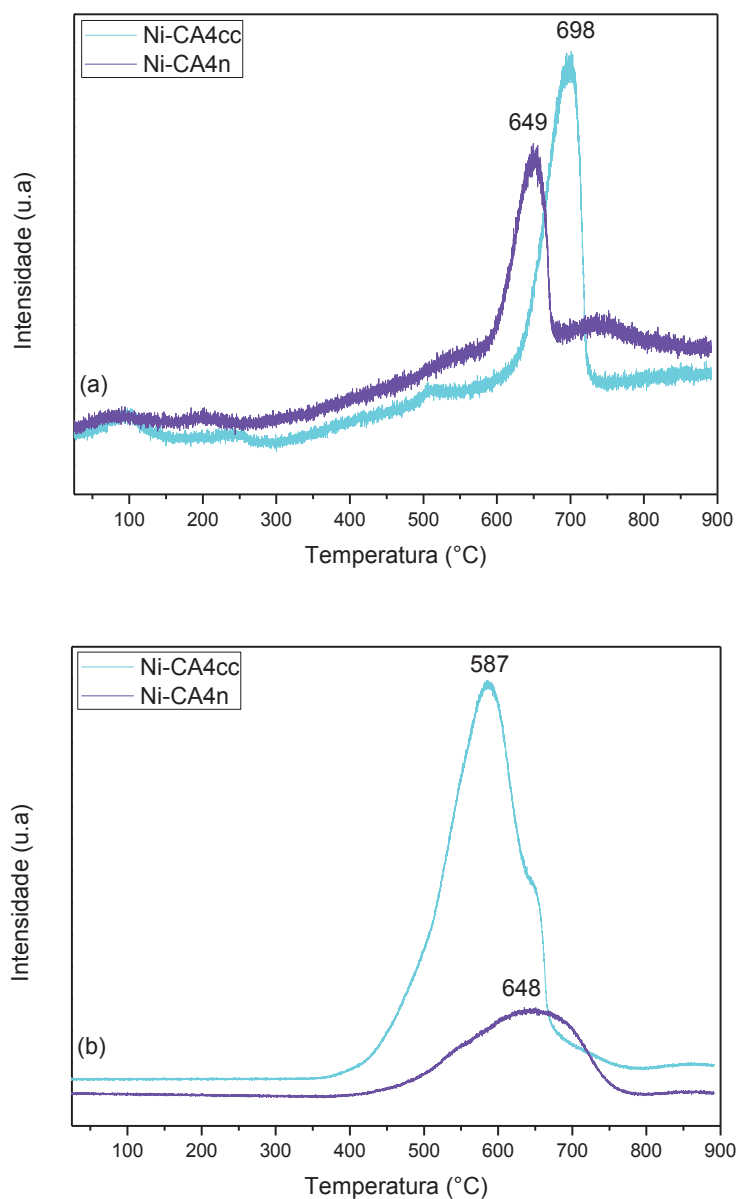
Figura 4.16 – Espectros de infravermelho dos catalisadores: (a) Ni-CA4cc, (b) Ni-CA8cc, e (c) Ni-CA27cc (superior), (a) Ni-CA4n, (b) Ni-CA8n e (c) Ni-CA27n (inferior) após a reação de reforma a vapor do metano.



Uma banda localizada em 800 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Al–O (metal–oxigênio)⁽¹⁸³⁾. Por outro lado, as vibrações em 1407 cm^{-1} são característicos de grupos ou íons carbonatos⁽¹⁸⁴⁾.

A Figura 4.17 apresenta os perfis de dessorção e oxidação a temperatura programada.

Figura 4.17 – Perfis de (a) dessorção à temperatura programada (TPD) e de (b) oxidação à temperatura programada (TPO) das amostras: Ni-CA4cc e Ni-CA4n.



O máximo de dessorção do CO_2 ocorre a 649-698 °C correspondente à decomposição de carbonatos de cálcio. O catalisador Ni-CA4cc mostrou um pico mais intenso de CO_2 em comparação com Ni-CA4n. A taxa de deposição de carbono foi calculada a partir dos perfis de oxidação a temperatura programada. De acordo com estes dados, o catalisador Ni-CA4cc possui uma taxa superior ($\sim 2,06$ mmol C/gcat) em relação ao catalisador Ni-CA4n ($\sim 0,63$ C/gcat). Este resultado corrobora com a alta conversão do metano atingida para Ni-CA4n em relação ao catalisador Ni-CA4cc.

4.1.4 Conclusão

Os catalisadores foram estudados na reação de reforma a vapor. Certamente, a baixa quantidade de óxido de cálcio (4, 8 e 27% em massa) nas amostras não é interessante para a capacidade de absorção de CO₂ gerado durante o processo. É necessário aumentar a quantidade de Ca em relação a quantidade de Al nos reagentes e, dessa forma, terá mais CaO nos produtos. Então, os catalisadores estudados neste item não são adequados para o processo de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂.

Através desse estudo preliminar, podem-se concluir que os catalisadores a base de NiO-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ são ativos na reforma a vapor do metano. Porém, alguns parâmetros precisam ser revistos como a escolha da razão CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ adequada para o processo de reforma a vapor com absorção de CO₂. No próximo item ênfase será dada a esse respeito.

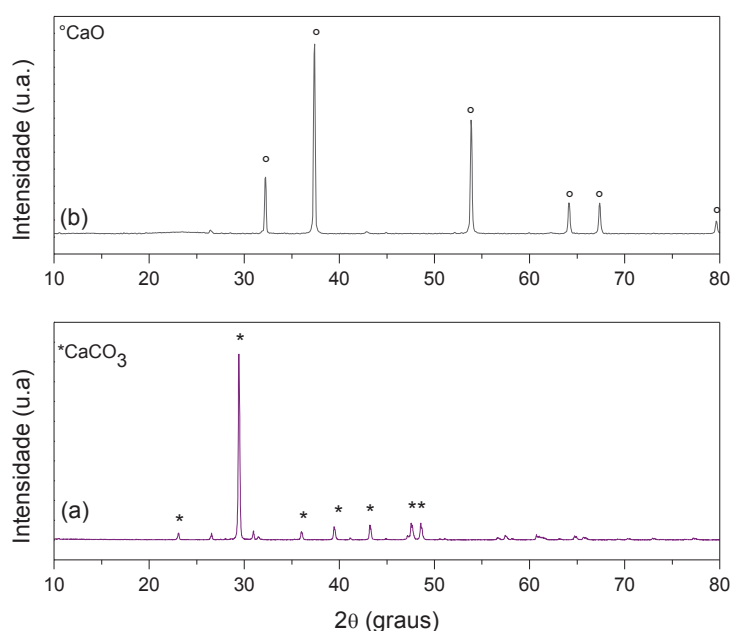
4.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES OBTIDOS POR DIFERENTES METODOLOGIAS DE SÍNTESE

Esta segunda parte do trabalho foi direcionada ao estudo da influência do método de preparação do suporte-promotor nas propriedades do mesmo. Para isso, preparou-se os suportes com razões $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ maiores que os precedentes (48, 65, 75 e 90% de excesso de CaO em relação ao aluminato de cálcio). Esses suportes foram preparados pelos métodos descritos no item 3.2 da página 73 e 74.

4.2.1 Caracterização dos Suportes

A Figura 4.18 apresenta os difratogramas de raios X da calcita natural e calcita calcinada.

Figura 4.18 - Padrões de difração de raios X do precursor natural (calcita): (a) natural e (b) calcinada à 900 °C/2h.

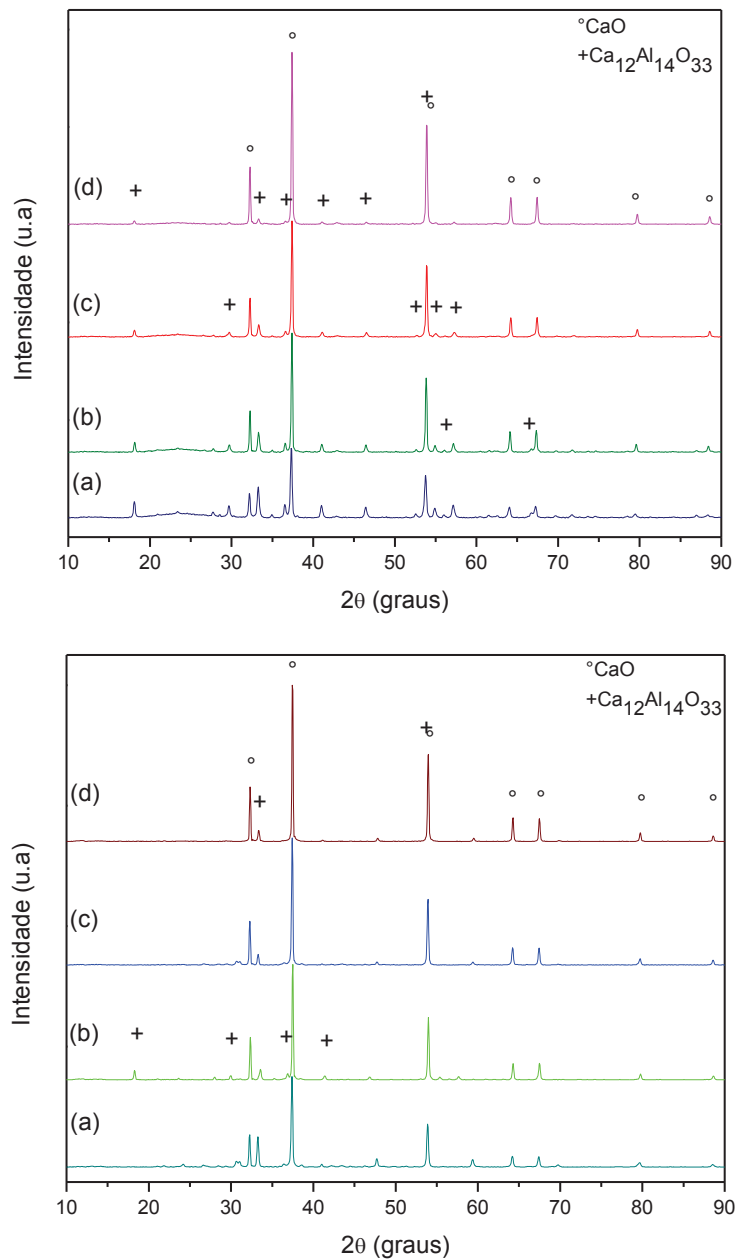


O difratograma da Figura 4.18a confirmou a presença da fase de carbonato de cálcio. Após calcinação, obteve-se a formação da fase única de CaO, conforme Figura 4.18b. Essas estruturas cristalinas foram identificadas usando-se as fichas JCPDS mencionadas no item 4.1, página 94. Diferentes precursores de CaO, a

calcita e nitrato de cálcio, foram utilizados nas metodologias de sínteses adotadas neste trabalho (PHC e AAM).

Os absorvantes CA48,65,75,90L e CA48,65,75,90M foram preparados através do processo de hidratação e calcinação (PHC) - metodologia de Li, e autocombustão assistida por microondas (AAM), respectivamente. A Figura 4.19 apresenta os padrões de difração de raios X desses suportes.

Figura 4.19 - Padrões de difração de raios X dos suportes obtidos por diferentes métodos de síntese e calcinados a 900 °C/1,5h: (a) CA48L, (b) CA65L, (c) CA75L e (d) CA90L – (superior); (a) CA48M, (b) CA65M, (c) CA75M e (d) CA90M – (inferior).



Independente do método de preparação, a calcinação final a 900 °C conduz a uma reação entre CaO e Al₂O₃ para produzir o Ca₁₂Al₁₄O₃₃ como indicado na Figura 4.19 correspondente aos suportes em diferentes razões Ca/Al. A diferença entre a quantidade de Ca e Al nestas amostras, tende a formação do óxido de cálcio (CaO) livre. O CaO foi escolhido em função de sua elevada capacidade de absorção de CO₂ e Ca₁₂Al₁₄O₃₃ por fornecer uma rede estável que impede a aglomeração do CaO. Os padrões de difração confirmam a presença das fases de CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃ as quais foram identificadas com base nas fichas anteriormente descritas no item 4.1 página 94. Outras fases mistas (Ca-Al) ou estruturas hidratadas mistas não foram detectadas⁽¹⁸¹⁾, indicando que as condições de calcinação aplicadas nos procedimentos de sínteses e as razões mássicas dos precursores são adequadas para garantir a produção de fases desejadas de CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃. O pico principal de cada fase de CaO corresponde as quantidade de fase presente em cada amostra.

A Tabela 4.2 ilustra a as áreas superficiais dos suportes preparados por PHC e AAM.

Tabela 4.2 - Área superficial dos suportes.

Suportes	Área Superficial (m² g⁻¹)
CA48L	7,8
CA65L	8,0
CA75L	8,2
CA90L	9,2
CA48M	2,3
CA65M	0,7
CA75M	1,2
CA90M	1,3

Os valores de área superficial dos adsorventes preparados segundo a metodologia de Li (PHC) foram superiores aqueles preparados por autocombustão assistida por microondas (AAM), como também valores superiores aos observados para os suportes preparados com baixos teores de CaO (Item 4.1). Isso pode ser

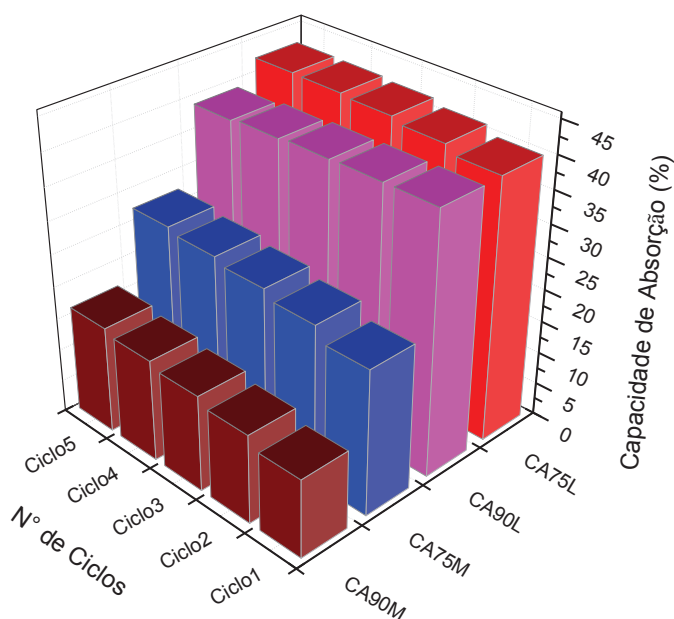
relacionado ao processo de hidratação usado na síntese do suporte por PHC. A adição de água na etapa de preparação dos suportes PHC conduz a formação de cristalóides hexagonais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A calcinação a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (onde a reação entre CaO e Al_2O_3 inicia-se) altera esta estrutura hexagonal em uma rede porosa que aumenta a área superficial do $\text{CaO}-\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ preparado.

4.2.2 Ensaio de Absorção dos Suportes

A capacidade de absorção de CO_2 foi examinada em um equipamento TG utilizando 10% de fluxo de CO_2 em He a $650\text{ }^\circ\text{C}$. A duração de sorção foi de 30 min. Em seguida, foi realizada a dessorção a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 min (tempo necessário para a dessorção completa) sob fluxo de He puro.

A reatividade é medida pelo registro da alteração no peso da amostra, devido à captura de CO_2 por CaO . Assim, o aumento do peso da amostra corresponde à carbonatação (absorção) e uma diminuição no peso da amostra corresponde à calcinação (dessorção)⁽⁴⁶⁾. A Figura 4.20 apresenta a capacidade de absorção dos adsorventes (suportes) após 5 ciclos de carbonatação/calcinação.

Figura 4.20 – Comparação da capacidade de absorção cíclica dos suportes CA75L, CA75M, CA90L e CA90M (Absorção: $650\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min, 10% CO_2 ; dessorção: $800\text{ }^\circ\text{C}$, 10 min, 100% He).



A Tabela 4.3 apresenta a variação das capacidades de absorção dos absorvantes e quantidade de CO₂ absorvida após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção.

Tabela 4.3 – Variação da capacidade de absorção (%) e quantidade de CO₂ absorvida após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção dos absorvantes.

Absorvantes	1º Ciclo	5º Ciclo	Variação	Quantidade de CO₂ (mol/g de CaO)
CA75L	40	43	+	0,010
CA90L	40	39	-	0,009
CA75M	22	27	++	0,006
CA90M	12	17	++	0,004

A capacidade de absorção foi obtida em função do valor máximo teórico calculado a partir da quantidade de CaO livre. Após cinco ciclos de absorção/calцинаção, as amostras CA90M, CA75M, CA90L e CA75L atingiram valores aproximadamente de 17; 27; 39 e 43%, respectivamente.

Pode-se observar que durante os cinco primeiros ciclos, as amostras CA75M e CA90M mostraram um aumento na capacidade de absorção (Tabela 4.3), no entanto, a capacidade de absorção do CA75M é mais elevada do que a de CA90M. O absorvante CA90M exibiu um menor desempenho devido a formação de uma camada de CaCO₃, que impede a absorção de CO₂ em CaO.

O absorvante CA75L também apresentou uma variação positiva (Tabela 4.3) na capacidade de absorção, enquanto o CA90L um ligeiro declínio. A superioridade na capacidade de absorção do CA75L em relação ao CA90L segue a mesma justificativa do desempenho superior do CA75M em relação ao CA90M.

A formação de uma camada de carbonato causa problemas de difusão. Uma reação exotérmica de carbonatação é caracterizada por duas etapas: Uma reação inicial de absorção de CO₂ controlada pela cinética seguida por uma etapa mais lenta controlada pela difusão de CO₂ nas diferentes camadas de CaO. Carbonato de cálcio (etapa inicial) pode ser formado inicialmente na superfície dos grãos levando à obstrução na entrada dos poros ou canais de difusão e conseqüentemente inibição da absorção de CO₂.

Os adsorventes preparados segundo a metodologia de Li apresentaram uma capacidade de adsorção superior àqueles preparados por AAM. Isto pode ser justificado pela área superficial superior dos adsorventes CA75L e CA90L (Tabela 4.2).

4.2.3 Conclusão

Este estudo mostrou a influência da rota de preparação nas propriedades dos suportes. As condições de calcinação e as razões mássicas dos precursores foram apropriadas para assegurar a formação de fases desejadas de CaO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. O processo de hidratação teve um efeito positivo na área superficial e conseqüentemente no aumento da capacidade de adsorção dos suportes preparados segundo a metodologia de Li. Porém, os suportes preparados por AAM podem ser mais apropriados por conservar a capacidade de adsorção em função do número de ciclos.

4.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES OBTIDOS POR AUTOCOMBUSTÃO ASSISTIDA POR MICROONDAS PARA APLICAÇÃO NA REFORMA A VAPOR DO METANO OTIMIZADA POR ABSORÇÃO DE CO₂

No item 4.1, viu-se que os sistemas Ni-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ foram ativos na reforma a vapor do metano, mas para pôr em evidência a absorção de CO₂ era necessário o uso de um excesso de CaO em relação ao Ca₁₂Al₁₄O₃₃.

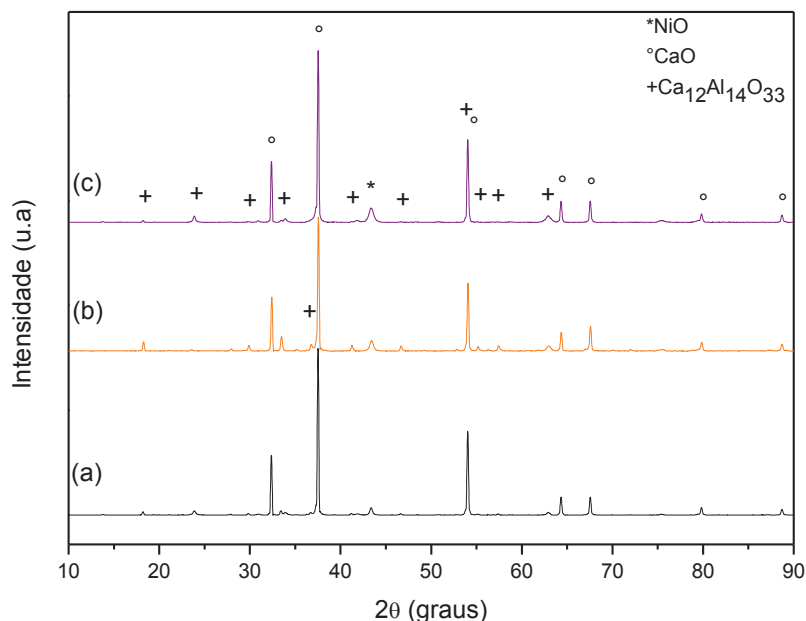
No item 4.2, estudou-se a preparação dos suportes em maiores razões de CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ por diferentes rotas de síntese e sua influência na capacidade de absorção.

Neste item, é apresentado o estudo sobre a influência de uma rota de preparação nas propriedades catalíticas. Como o suporte CA75 apresentou a melhor capacidade de absorção, os catalisadores com a mesma composição do suporte CA75 e com diferentes porcentagens de níquel foram obtidos diretamente por autocombustão assistida por micro-ondas (AAM). A síntese de catalisadores diretamente pelo processo AAM foi realizada em função de sua simplicidade, tempo reduzido, economicamente e energeticamente viável.

4.3.1 Caracterização Antes dos Ensaios de Absorção e Catalíticos

A Figura 4.21 apresenta os padrões de difração de raios X dos catalisadores preparados por AAM com adição de níquel ao suporte CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃. A partir desses difratogramas, foi observado a presença das fases de NiO, CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃, identificadas conforme as Fichas JCPDS descritas nas páginas 94 e 96. As intensidades dos picos principais de NiO em $2\theta = 43,39^\circ$ corroboram com as quantidades do precursor usadas na síntese. Isso mostra que é possível à preparação direta dos catalisadores via o método de autocombustão assistida por microondas. Os três sistemas preparados foram codificados em função do teor de níquel nas amostras: M-Ni5-CA75M, M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M.

Figura 4.21 – Padrões de difração de raios X dos catalisadores: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M.



A Tabela 4.4 apresenta as áreas superficiais dos catalisadores e o teor de níquel presente. Assim como os suportes preparados por AAM (Tabela 4.2), os catalisadores obtidos por AAM também apresentaram baixas áreas superficiais. A composição de níquel nas amostras está próxima do valor teórico (5%, 10% e 15% em massa).

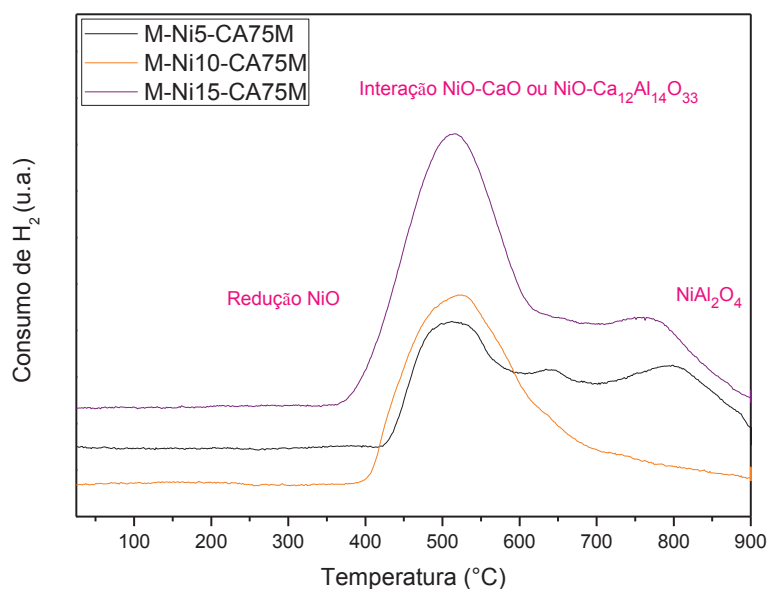
Tabela 4.4 - Área superficial e composição da fase ativa por análise elementar (ICP) dos catalisadores obtidos por autocombustão assistida por microondas.

Amostras	Área Superficial (m² g⁻¹)	Teor do Metal (%massa)
M-Ni5-CA75M	0,7	4,30
M-Ni10-CA75M	1,6	8,41
M-Ni15-CA75M	3,1	12,57

Quando o sal de níquel foi adicionado diretamente no procedimento de autocombustão, as áreas superficiais foram mais baixas do que aqueles suportes preparados com adição de água o que reforça a importância da hidratação no aumento da área superficial.

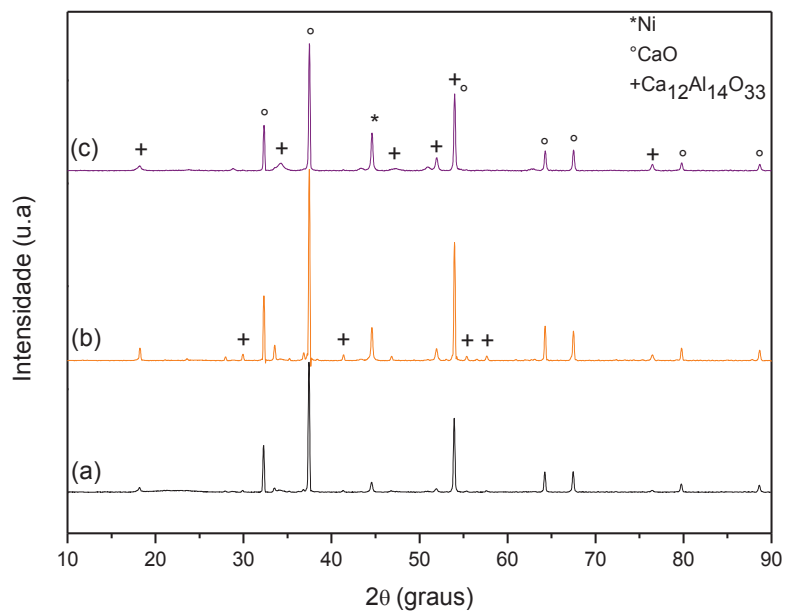
A Figura 4.22 exibe os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores preparados por AAM. A redução de NiO livre é obtida abaixo de 400 °C, com fracas interações NiO-CaO ou Ni-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (400 – 650 °C). Os perfis para baixas temperaturas (<650 °C) mostram que os catalisadores são facilmente redutíveis. Também é possível observar a partir dos perfis de TPR que, a altas temperaturas (700-850 °C), há a possibilidade da presença da fase espinélio NiAl₂O₄, a qual não foi detectada nos padrões de difração da Figura 4.21. A presença simultânea de partida dos sais de níquel e dos sais de cálcio e de alumínio provoca uma competição entre NiO e CaO para reagir com Al₂O₃ em função da formação de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e de NiAl₂O₄.

Figura 4.22 - Perfis de TPR dos catalisadores : M-Ni5-CA75M, M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M.



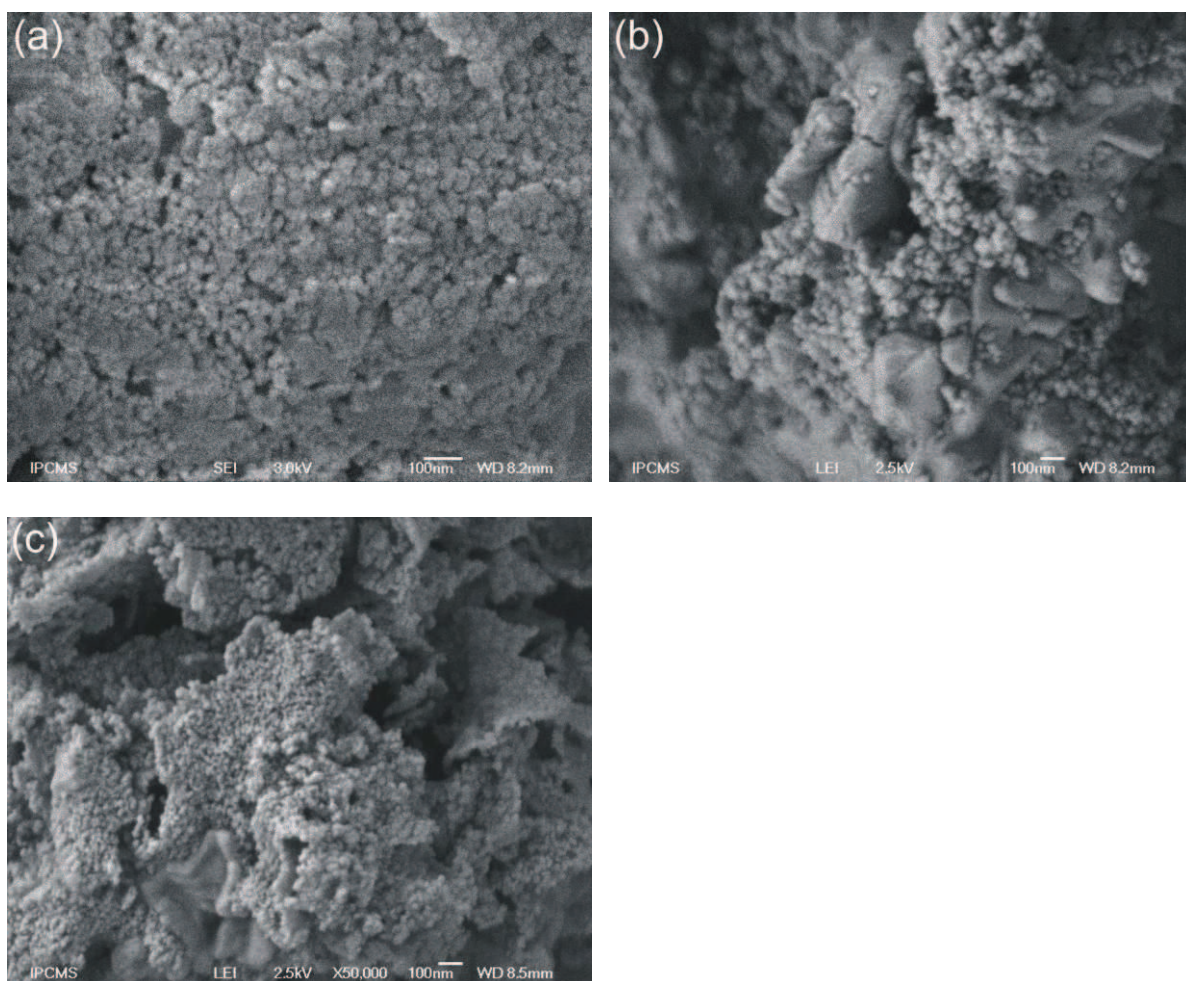
A Figura 4.23 apresenta os padrões de difração dos catalisadores após TPR. Os difratogramas confirmam a presença das fases de Ni reduzido com tamanho de cristalito inferior a 30 nm, CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃. O pico principal de Ni ($2\theta = 44,50^\circ$) corresponde às proporções de níquel metálico usadas para cada catalisador. Os altos teores de CaO reforçam o fenômeno de competição entre CaO disponível e NiO em reagir com Al₂O₃ para formar o aluminato de cálcio. Dessa forma, não se constatou a formação de Al₂O₃.

Figura 4.23 – Padrões de difração de raios X dos catalisadores após TPR: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M.



A Figura 4.24 apresenta as micrografias obtidas por MEV dos catalisadores.

Figura 4.24 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M.

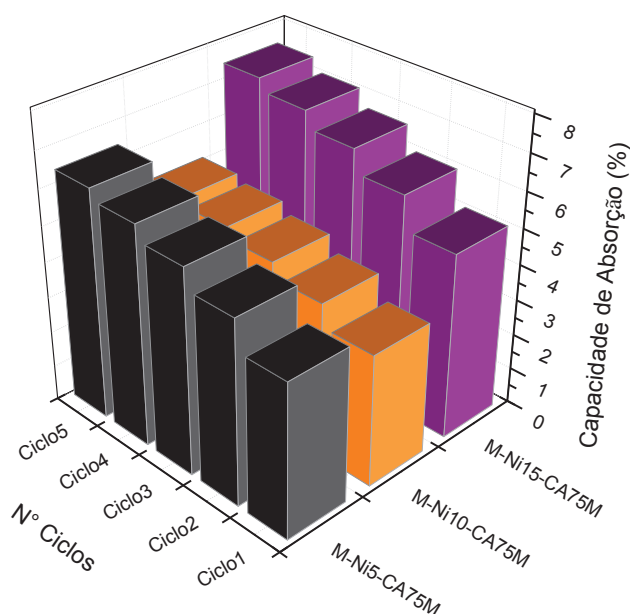


Através dessas micrografias, observou-se que todas as amostras apresentaram forte aglomeração de partículas. Essa aglomeração, característica do efeito de sinterização, leva a menor área superficial e porosidade que por sua vez pode reduzir a eficiência da reação de carbonatação⁽⁴¹⁾. A Tabela 4.4 confirma os baixos valores de áreas superficiais.

4.3.2 Ensaio de Absorção dos Catalisadores

A Figura 4.25 apresenta os resultados dos testes de absorção de CO₂ usando os catalisadores obtidos diretamente por AAM. Após cinco ciclos de sorção/calцинаção, as amostras M-Ni5-CA75M, M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M atingiram valores aproximadamente de 6,0; 5,0; e 7,0%, respectivamente.

Figura 4.25 – Comparação da capacidade cíclica dos catalisadores M-Ni5-CA75M, M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M (Absorção: 650 °C, 30 min, 10% CO₂; dessorção: 800 °C, 10 min, 100% He).



A Tabela 4.5 apresenta a variação da capacidade de absorção dos catalisadores e quantidade de CO₂ absorvida após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção.

Tabela 4.5 – Variação da capacidade de absorção (%) e quantidade de CO₂ absorvida após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção dos catalisadores AAM.

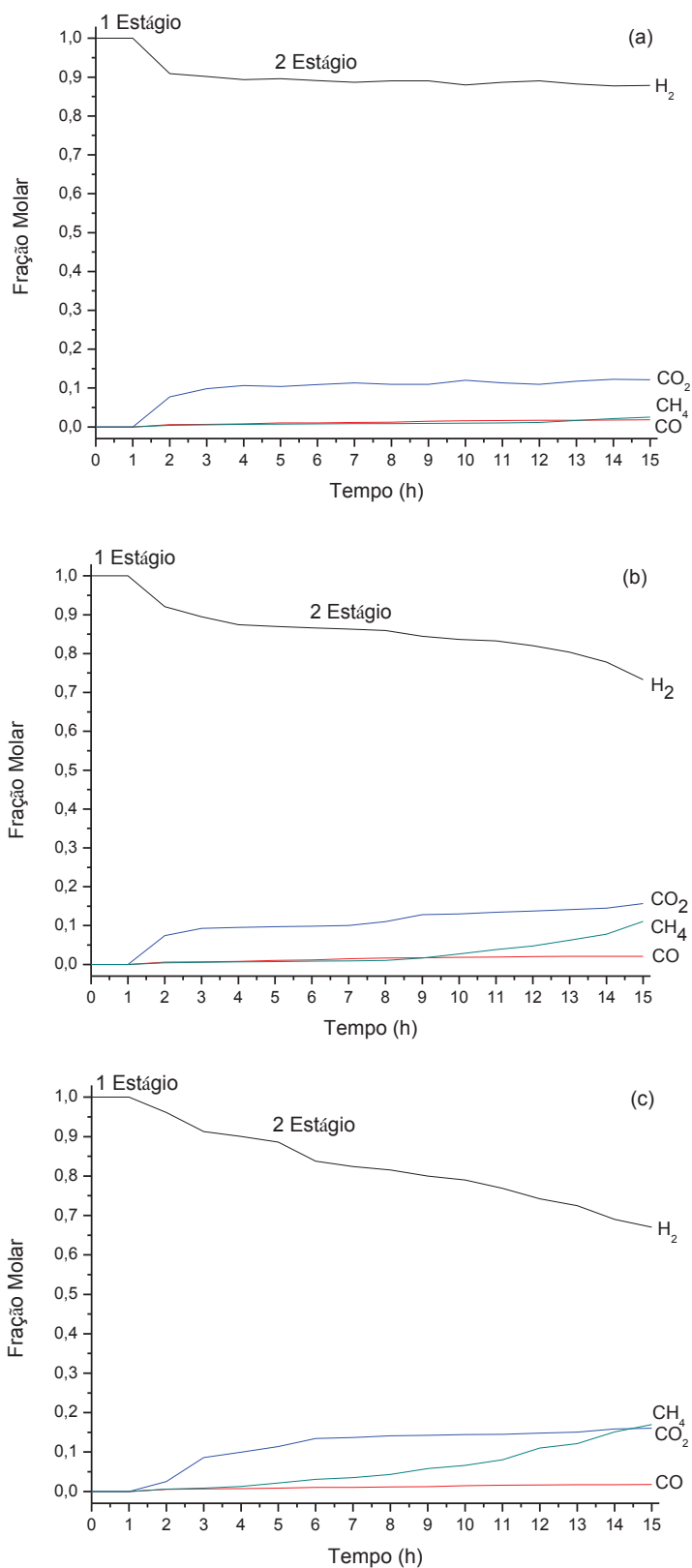
Catalisadores	1° Ciclo	5° Ciclo	Varição	Quantidade de CO ₂ (mol/g de CaO)
M-Ni5-CA75M	4	6	+	0,0015
M-Ni10-CA75M	3	5	+	0,0012
M-Ni15-CA75M	5	7	+	0,0017

A capacidade de absorção dos catalisadores M-Ni5-CA75M, M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M aumenta com o número de ciclos de 3% a 7% (variação positiva). Porém, eles possuem uma capacidade bastante inferior aos próprios suportes preparados pelo mesmo método (CA75M). As baixas capacidades de absorção em virtude dos baixos valores de áreas superficiais tanto dos catalisadores e suportes preparados por AAM reforça a importância do processo de hidratação nas propriedades de absorção de CO₂ dos suportes e catalisadores.

4.3.3 Reatividade Catalítica na Reforma Otimizada por Absorção

A Figura 4.26 exibe o desempenho dos catalisadores na reforma a vapor do metano com absorção simultânea de CO₂. É possível distinguir entre os dois estágios do processo nas condições adotadas. No primeiro estágio, as três reações do processo (reações de reforma, deslocamento gás-água e carbonatação) ocorrem. A duração deste período depende das propriedades do absorbante, (capacidade de absorção e da cinética de absorção), bem como as condições de funcionamento⁽¹⁴⁷⁾. Os catalisadores M-Ni5-CA75M, M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M apresentaram o mesmo tempo de captura de CO₂ (1 estágio) que corresponde a 1h. Esta similaridade no tempo de captura pode ser associada à semelhança nos valores de capacidade de absorção de CO₂ (Figura 4.25).

Figura 4.26 - Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção dos catalisadores em função do tempo (primeira etapa): (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M, (c) M-Ni15-CA75M. Condições de Reação (CR2): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min⁻¹, CH₄ = 1,0 mL min⁻¹, H₂O = 3,0 mL min⁻¹); massa do catalisador = 1,0 g, razão molar H₂O/CH₄ = 3; temperatura = 650 °C.



No primeiro estágio de reatividade usando estes catalisadores, somente o hidrogênio é produzido com conversão total de CH_4 . Todo o CO produzido durante a reforma a vapor é oxidado em CO_2 que é totalmente absorvido.

No segundo estágio, ocorre uma redução na concentração de hidrogênio seguido de um aumento na concentração de CO, CO_2 e metano. Neste estágio, a absorção não é mais efetiva porque no primeiro estágio todo o CaO é saturado em virtude da formação de uma camada de CaCO_3 que impede a difusão de CO_2 no material. Quando não há a absorção de CO_2 , as reações de reforma a vapor e deslocamento gás-água podem ser deslocados para a esquerda (sentido de maior formação de CO, CO_2 e menor conversão do metano).

O catalisador M-Ni5-CA75M apresentou uma maior estabilidade (produção de H_2 , CO, CO_2 e conversão de CH_4 constante) em relação aos catalisadores M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M até 15h de duração. A desativação dos catalisadores M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M pode estar associada à formação de carbono, conforme observado pela análise de oxidação à temperatura programada.

As Figuras 4.27(a), 4.28(a) e 4.29(a) reproduzem os resultados apresentados na Figura 4.26. Esses resultados são similares aos da primeira etapa. Este estudo foi realizado para entender se o adsorvente é regenerado com sucesso após calcinação a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Nessa temperatura verificou-se através da técnica de difração de raios X que a decomposição do carbonato de cálcio foi bem sucedida (Figura 4.30 - inferior). As Figuras 4.27(b,c), 4.28(b,c), e 4.29(b,c) apresentam o desempenho dos catalisadores após 2 ciclos de absorção-dessorção (regeneração) no experimento de reforma otimizada por absorção de CO_2 .

Figura 4.27 - Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ do catalisador M-Ni5-CA75M em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1° ciclo de carbonatação-calcinação e (c) terceira etapa após o 2° ciclo de carbonatação-calcinação. Condições de Reação (CR3): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min⁻¹, CH₄ = 1,0 mL min⁻¹, H₂O = 3,0 mL min⁻¹); massa do catalisador = 1,0 g, razão molar H₂O/CH₄ = 3; temperatura = 650 °C.

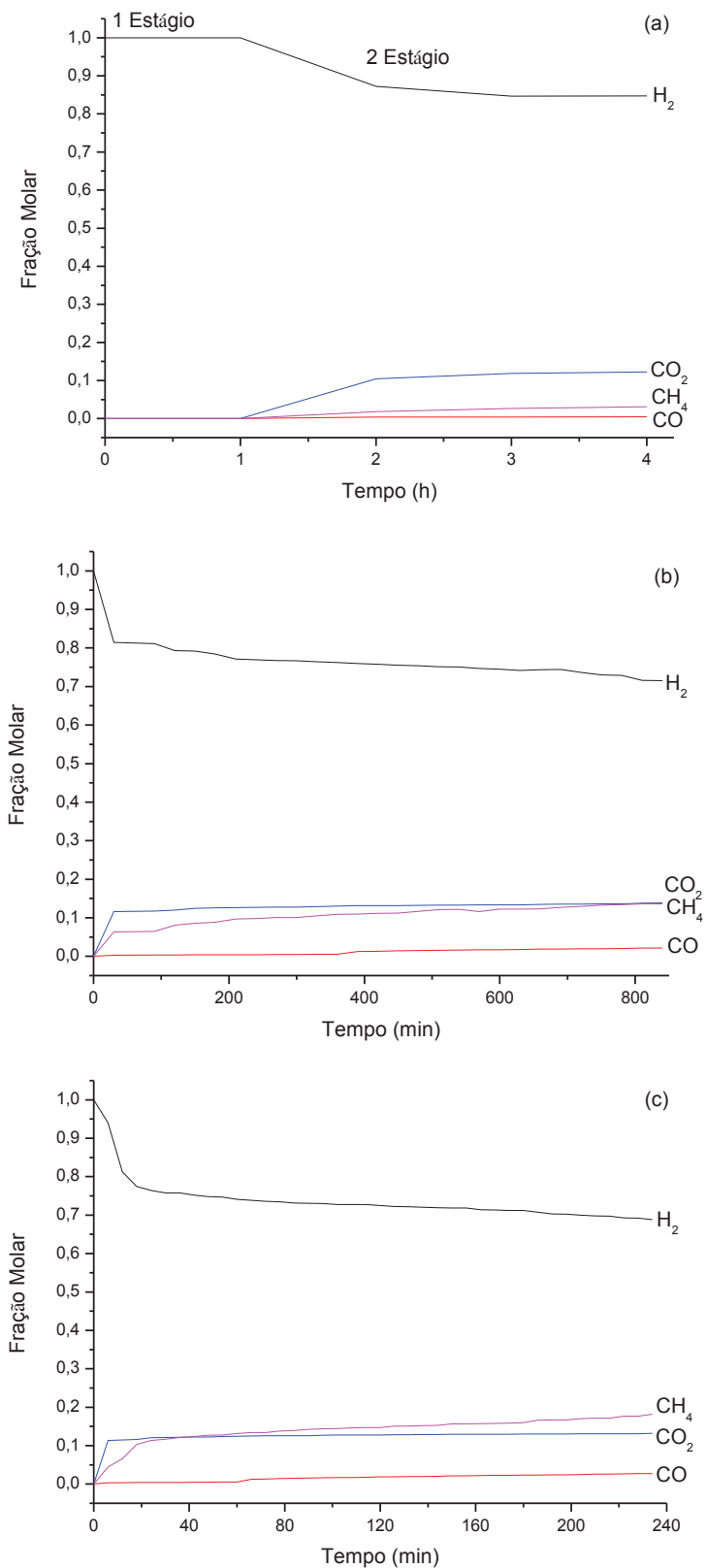


Figura 4.28 - Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ do catalisador M-Ni10-CA75M em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1º ciclo de carbonatação-calcinação e (c) terceira etapa após o 2º ciclo de carbonatação-calcinação. Condições de Reação (CR3).

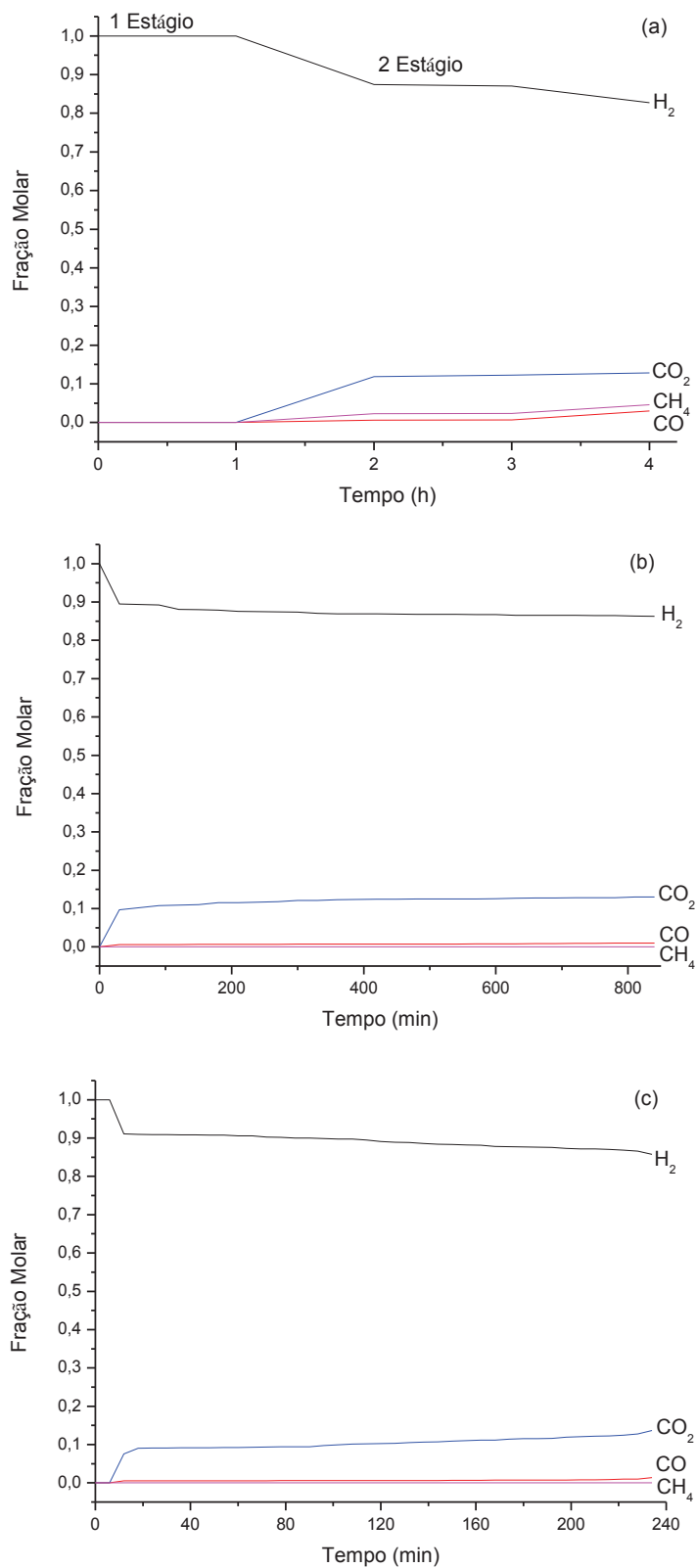
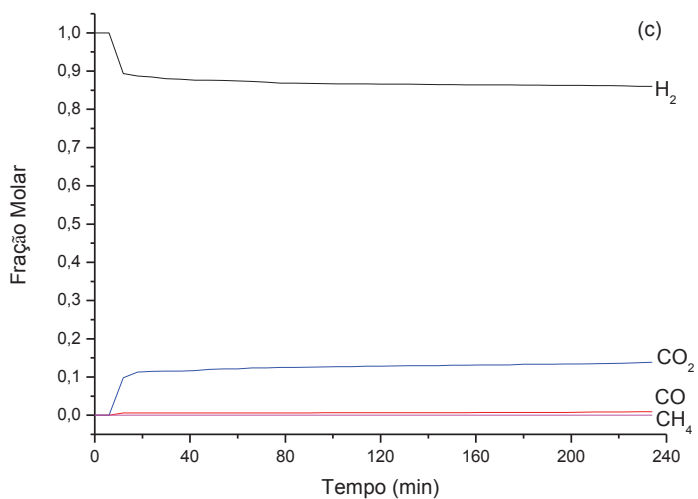
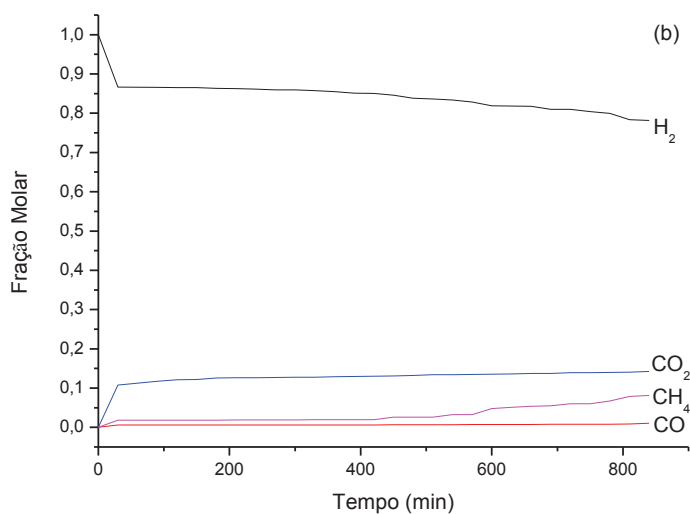
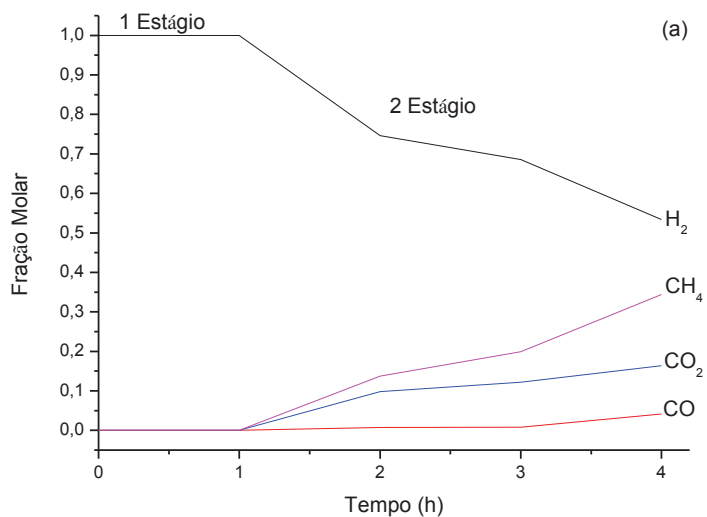


Figura 4.29 - Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ do catalisador M-Ni15-CA75M em função do tempo: (a) primeira Etapa bis, (b) segunda etapa após 1° ciclo de carbonatação-calcinação e (c) terceira etapa após o 2° ciclo de carbonatação-calcinação. Condições de Reação (CR3).

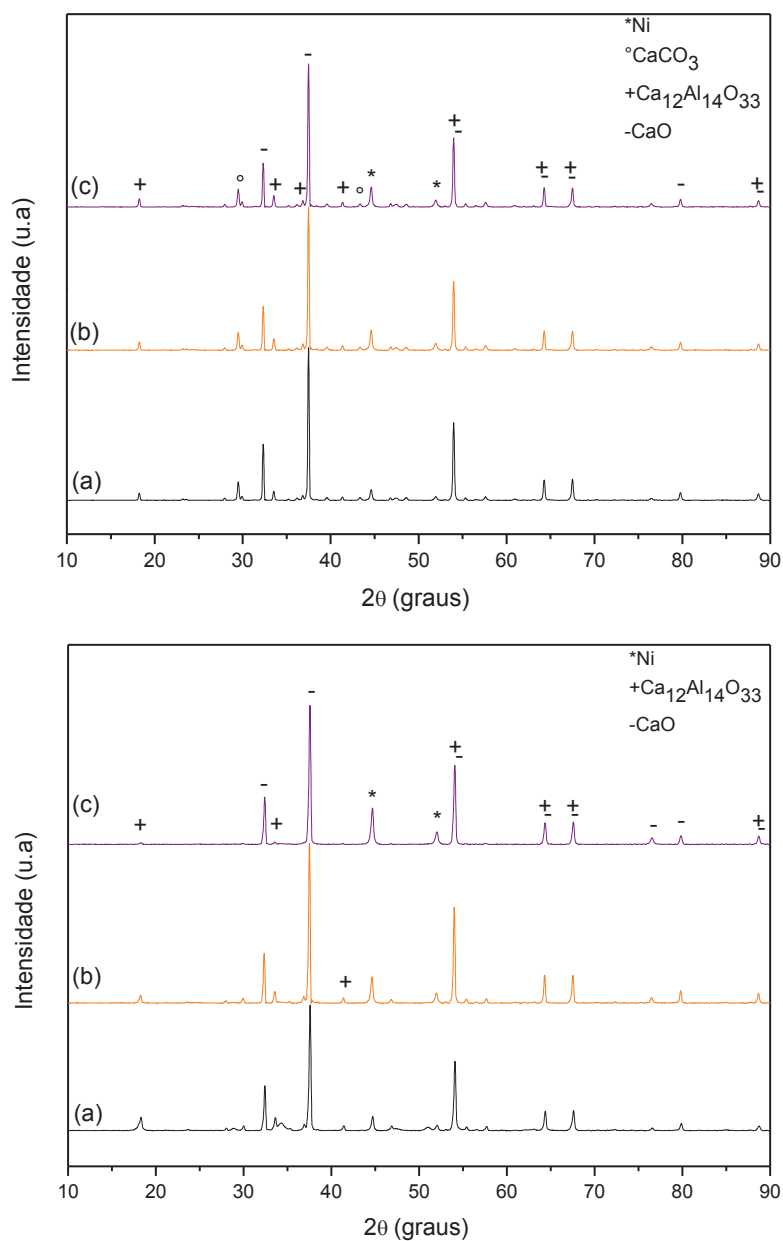


Conforme as Figuras 4.27(b,c), 4.28(b,c), e 4.29(b,c), após o primeiro e segundo ciclo de regeneração, a concentração de H₂ diminui e a do CH₄ aumenta. O processo de absorção não ocorre ou ocorre por um curto período de tempo após as etapas de regeneração e os catalisadores obtidos por AAM atuam na ausência do absorbante (catalisador convencional). Este fato pode ser justificado pela sinterização das partículas de CaO durante o processo de calcinação (dessorção) e conseqüentemente pode levar ainda mais uma diminuição da área superficial. Pode-se sugerir a ativação do material pelo processo de hidratação e em seguida efetuar a calcinação. Em resumo, os catalisadores podem ser regenerados apesar da perda da capacidade de absorção de CO₂.

4.3.4 Caracterização Após Ensaio Catalítico

Os padrões de difração de raios X dos catalisadores após a primeira e primeira etapa bis da reação são apresentados na Figura 4.30.

Figura 4.30 – Padrões de difração de raios X dos catalisadores: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M após testes de reforma otimizada por absorção de CO₂. 1ª Etapa (superior) e 1ª Etapa bis (inferior).



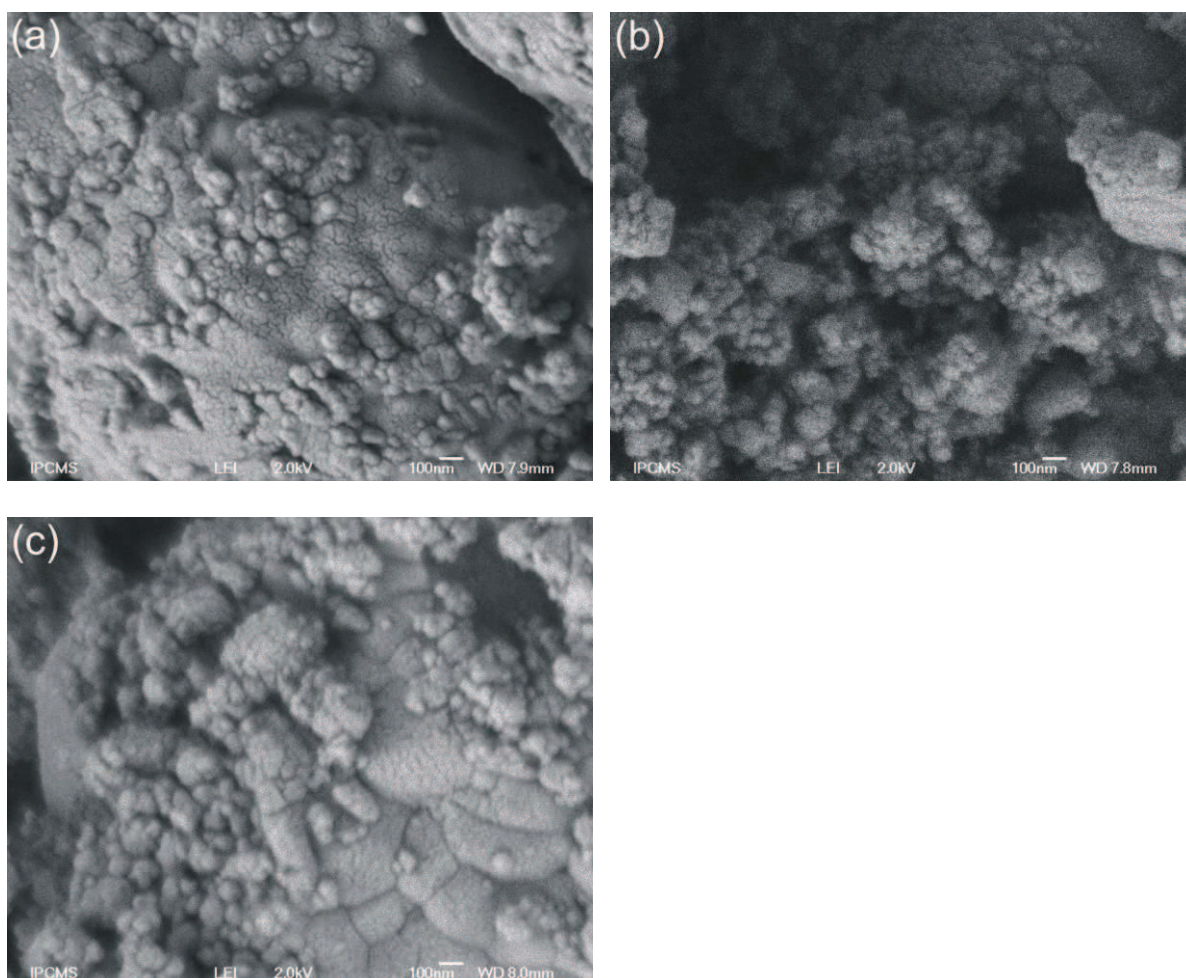
Os padrões de difração de raios X da Figura 4.30 (superior) confirmam a presença da fase de carbonato de cálcio e sua baixa intensidade indica que a captura de CO₂ ocorreu de forma parcial. As altas intensidades do pico principal de CaO ($2\theta = 37,46^\circ$) confirmam que os catalisadores obtidos por AAM não foram eficientes na reação de carbonatação em comparação ao catalisador I-Ni-CA75M

A Figura 4.30 (inferior) mostra os padrões de difração de raios X após o processo de regeneração do adsorvente (primeira etapa bis). Estes padrões

confirmam a presença das fases de Ni, CaO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Não foi observado nenhum pico de difração relacionada à fase de carbonato de cálcio o que significa a eficácia do processo de regeneração do adsorbente nas condições adotadas.

A Figura 4.31 apresenta as micrografias obtidas por MEV dos catalisadores após testes de reatividade (primeira etapa).

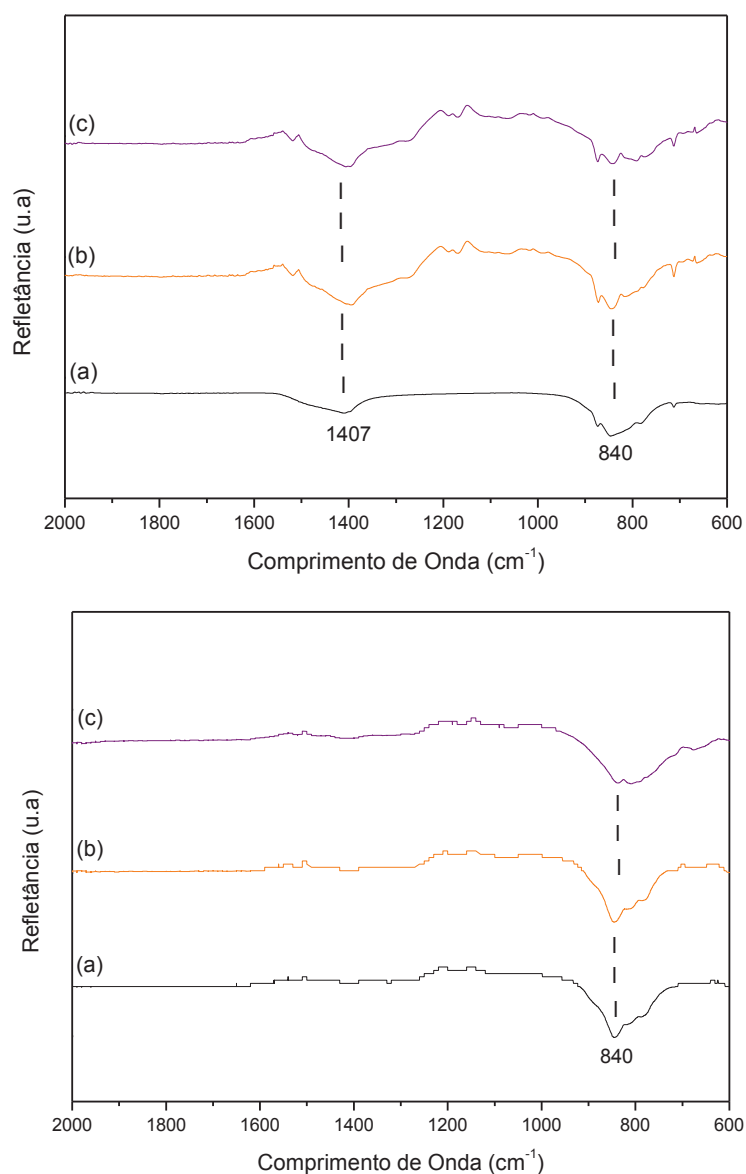
Figura 4.31 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M após a reforma otimizada por absorção de CO_2 (1ª Etapa).



Os catalisadores apresentaram uma microestrutura em grau mais elevado de aglomeração de partículas em relação àquelas obtidas antes dos ensaios (Figura 4.24). O efeito de aglomeração de partículas nas propriedades desses materiais foi mencionado na página 129. Por intermédio dessas imagens não foi possível visualizar uma microestrutura típica da presença de carbonato de cálcio ou alguma espécie de carbono formado durante a reação.

Os espectros de infravermelho das amostras após a primeira etapa e a primeira etapa bis da reação são apresentados na Figure 4.32.

Figura 4.32 – Espectros de infravermelho dos catalisadores: (a) M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M após a reforma otimizada por absorção de CO₂. Condições de Reação (CR2) – 1^a Etapa (superior) e 1^a Etapa bis (inferior).



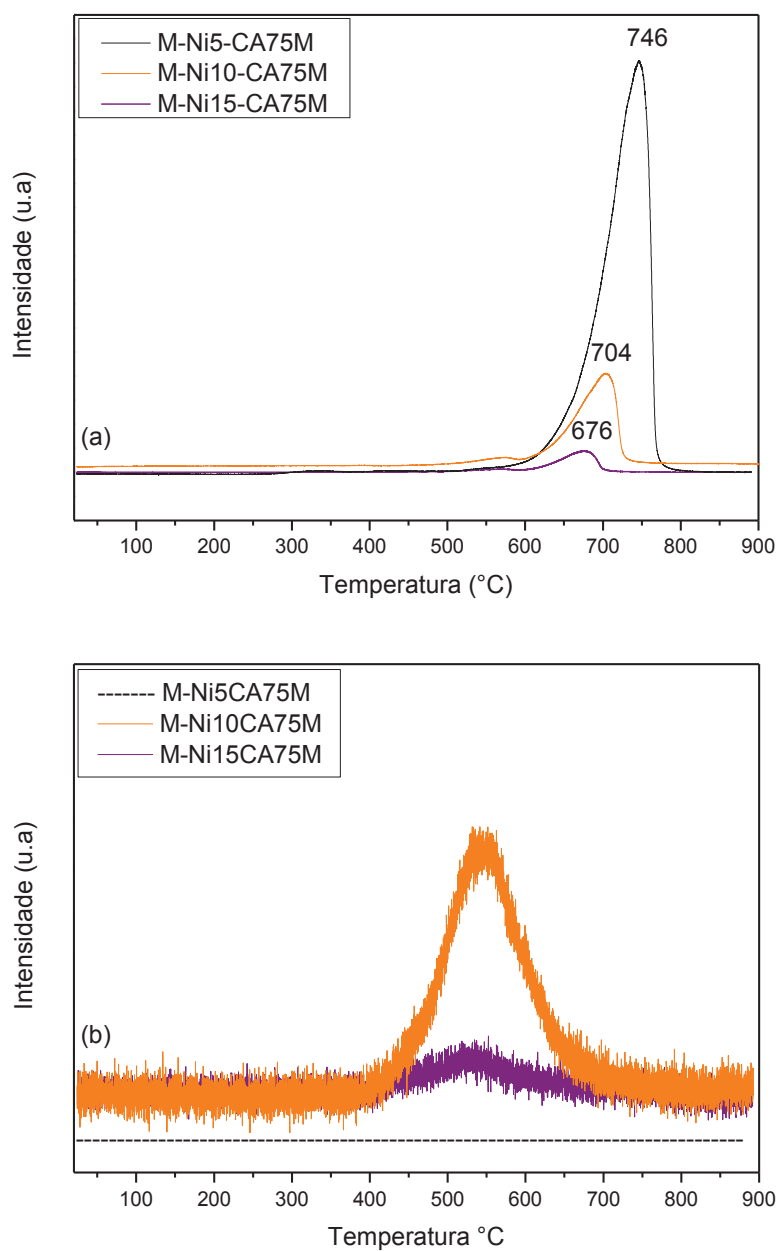
A banda localizada em 840 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento Al–O (metal–oxigênio)⁽¹⁸³⁾. Enquanto as vibrações em 1407 cm⁻¹ são característicos de grupos ou íons carbonatos⁽¹⁸⁴⁾.

Após a primeira etapa bis não foi observada à banda de absorção em 1407 cm⁻¹, correspondente a grupos ou íons carbonatos, o que indica que não houve

formação de carbonato de cálcio. Então, o processo de regeneração do adsorvente foi efetivo (liberação de CO_2) e este resultado corrobora com aqueles de difração de raios X.

Os perfis de dessorção e oxidação à temperatura programada são apresentados na Figura 4.33.

Figura 4.33 – Perfis de (a) dessorção à temperatura programada (TPD) e de (b) oxidação à temperatura programada (TPO) das amostras: M-Ni5-CA75M, (b) M-Ni10-CA75M e (c) M-Ni15-CA75M. Condições de Reação (CR2) - 1ª Etapa.



Através dos perfis de dessorção a temperatura programada, o máximo de dessorção de CO₂ ocorre a 676-746 °C correspondendo à decomposição de carbonatos de cálcio. O catalisador M-Ni5-CA75M exibiu um pico mais intenso de CO₂ em comparação com os demais catalisadores M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M. A taxa de deposição de carbono foi calculada a partir dos perfis de oxidação a temperatura programada. De acordo com estes dados, o catalisador M-Ni5-CA75M não apresentou nenhuma taxa de deposição de carbono enquanto os catalisadores M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M possuíram uma taxa de deposição que corresponde a $3,5 \times 10^{-5}$ mol/gcat e $1,4 \times 10^{-5}$ mol/gcat, respectivamente. O desempenho inferior dos catalisadores M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M em relação ao M-Ni5-CA75M pode estar associado à deposição de carbono o que provoca a desativação do catalisador durante a reação.

4.3.5 Conclusão

Os catalisadores a base de NiO.CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ foram preparados diretamente por autocombustão assistida por microondas. O catalisador de composição inferior de níquel metálico (M-Ni5CA75M) apresentou um melhor desempenho na reforma a vapor do metano com a absorção simultânea de CO₂, apesar de sua similaridade nos valores de área superficial, capacidade de absorção em relação aos demais catalisadores. O diferencial neste desempenho pode ser compreendido através da análise de oxidação a temperatura programada a qual mostrou um pico mais intenso de CO₂ dessorbido e nenhuma taxa de deposição de carbono. O processo de hidratação dos catalisadores poderia favorecer o aumento da área superficial, da capacidade de absorção e conseqüentemente teríamos um longo período de captura de CO₂ produzindo altos teores de hidrogênio. Portanto, as performances catalíticas dos materiais obtidos por AAM poderiam ser otimizadas pela hidratação prévia.

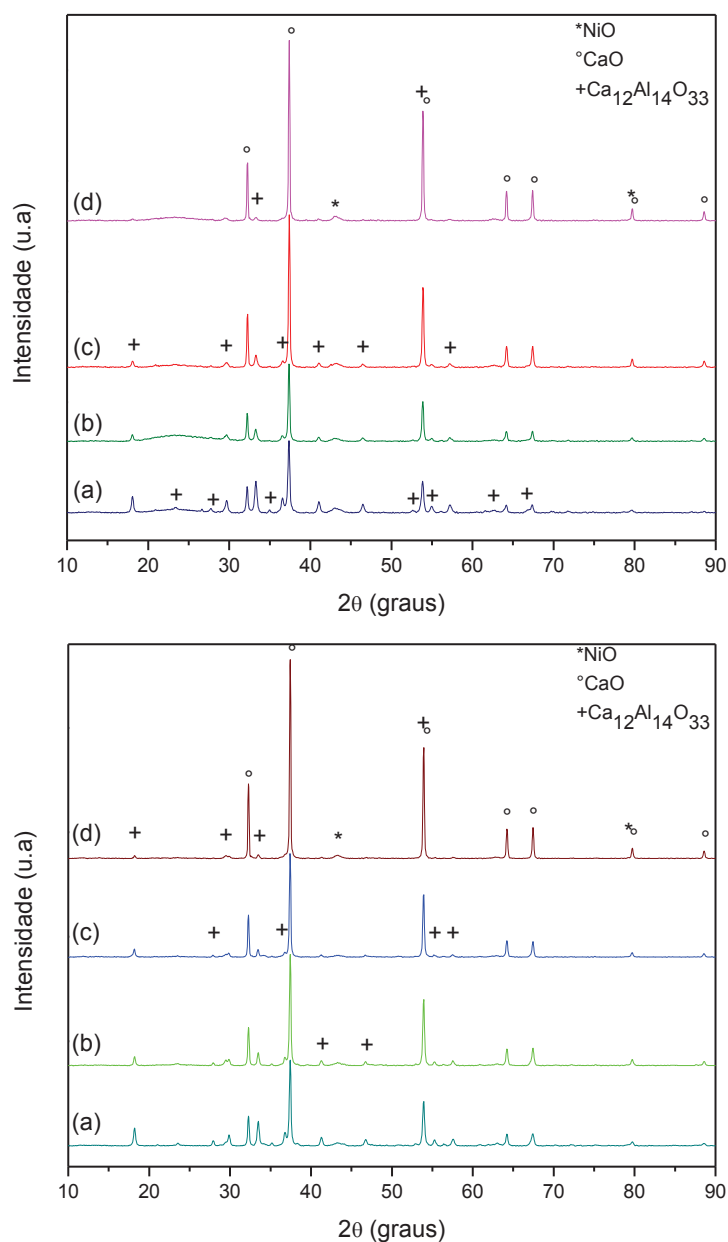
4.4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES OBTIDOS POR IMPREGNAÇÃO VIA ÚMIDA DO SUPORTE PREPARADO POR DIFERENTES METODOLOGIAS DE SÍNTESE PARA A APLICAÇÃO NA REFORMA A VAPOR DO METANO OTIMIZADA POR ABSORÇÃO DE CO₂

Esta quarta parte do trabalho foi direcionada ao estudo da influência do método de preparação nas propriedades dos catalisadores. O estudo abrangeu os suportes preparados por diferentes rotas de síntese, como mencionado no Item 4.2, seguida por impregnação via úmida do nitrato de níquel para produzir os catalisadores. A capacidade de absorção e desempenho catalítico dos materiais a base de NiO-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ na reforma a vapor do metano com absorção de CO₂ foram estudados.

4.4.1 Caracterização Antes dos Ensaios de Absorção e Catalíticos

A Figura 4.34 exibe os padrões de difração de raios X dos catalisadores preparados por impregnação via úmida do suporte.

Figura 4.34 - Padrões de difração de raios X dos catalisadores: (a) I-Ni-CA48L, (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L – (superior); (a) I-Ni-CA48M, (b) I-Ni-CA65M, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M – (inferior).

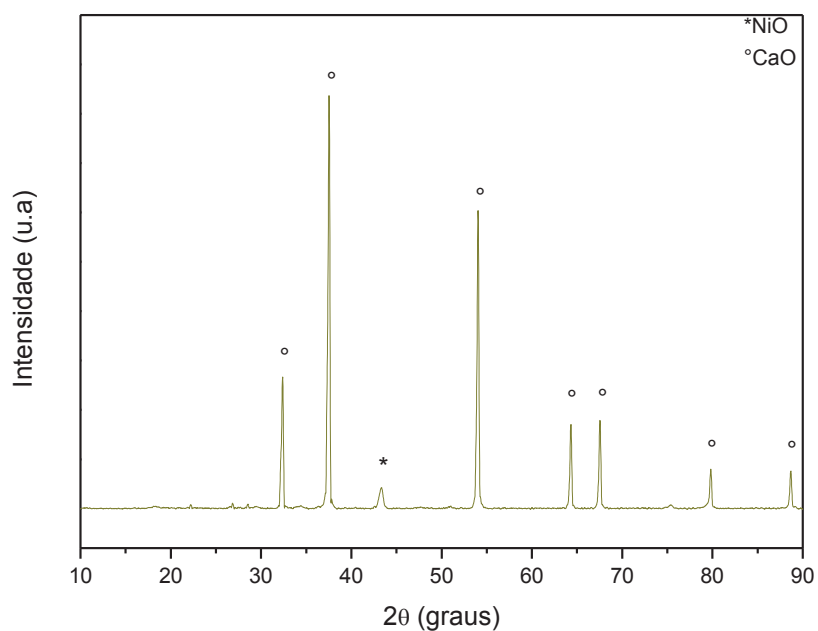


As fases de NiO, CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃ foram observadas. A estrutura cristalina de NiO foi identificada usando a Ficha JCPDS descrita no item 4.1 da página 96. Nenhuma estrutura estável tipo espinélio ou estruturas hidratadas foram detectadas⁽¹⁸¹⁾. Tais estruturas podem prejudicar no desempenho catalítico, uma vez que é necessário CaO livre para absorção de CO₂ e Ni metálico que atua como catalisador na reação de reforma a vapor do metano.

Espera-se que a presença da fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ seja benéfica na prevenção da aglomeração rápida de grãos de CaO (mesmo que seja em grande excesso) e permitindo uma boa difusão de CO_2 na mesma. Ela também bloqueia a formação de espinélio Ni-alumina.

Para efeito comparativo um branco (Ni-CaO) foi preparado. De acordo com a Figura abaixo, observou-se que não houve a formação de solução sólida e as fases presentes de NiO e CaO são facilmente diferenciadas.

Figura 4.35 - Padrão de difração de raios X do catalisador: Ni-CaO.



A Tabela 4.6 mostra a composição de níquel metálico presente nos catalisadores e suas áreas superficiais. A composição de níquel entre 3,5 e 4,0 está próxima daquela proporção usada na metodologia de impregnação.

Tabela 4.6 - Área superficial e composição da fase ativa por análise elementar (ICP) dos catalisadores.

Catalisadores	Área Superficial (m² g⁻¹)	Teor do Metal (%massa)
I-Ni-CA48L	14,3	3,8
I-Ni-CA65L	12,2	3,7
I-Ni-CA75L	12,6	3,6
I-Ni-CA90L	8,5	4,0
I-Ni-CA48M	14,8	3,8
I-Ni-CA65M	13,0	3,5
I-Ni-CA75M	11,5	3,6
I-Ni-CA90M	6,4	3,9

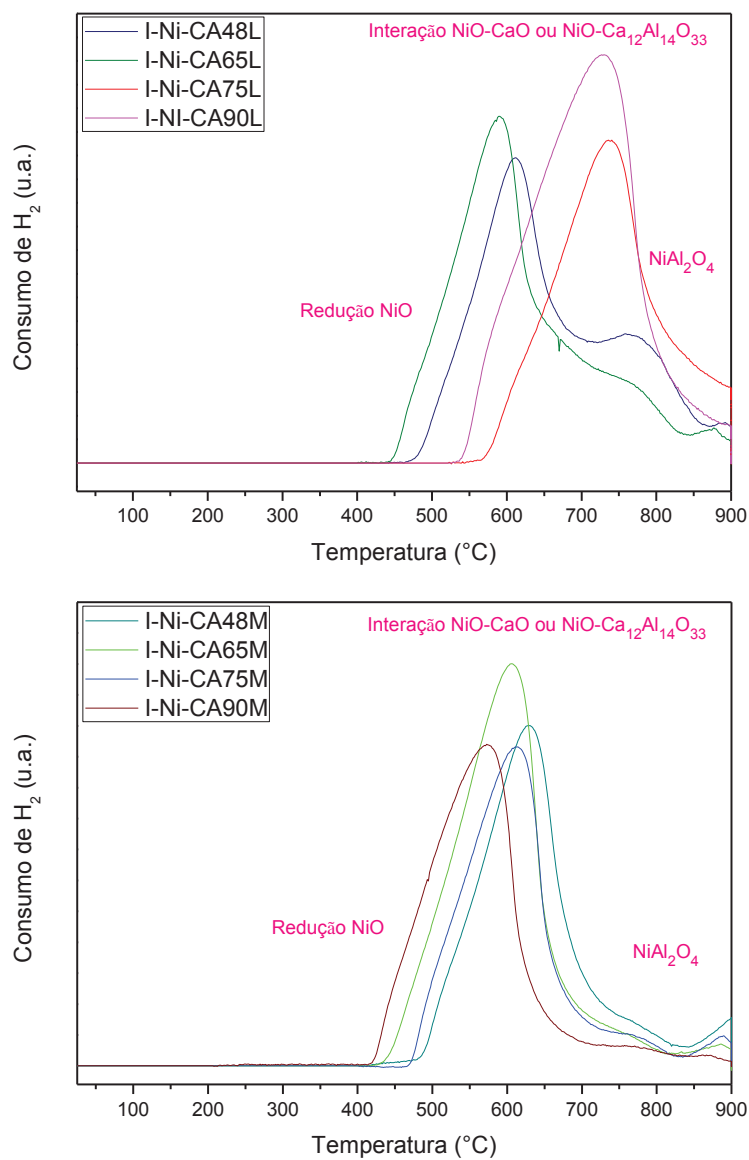
Como visto no item 4.2 da página 121, os valores de área superficial dos adsorbentes preparados segundo a metodologia de Li (PHC) foram superiores aqueles preparados por autocombustão assistida por microondas (AAM). Constatamos que o processo de hidratação usado na síntese do suporte por PHC contribui para o aumento da área superficial o que é um fator importante para o aumento da eficiência na capacidade de absorção.

Os catalisadores apresentados na Tabela 4.6 foram preparados com a mesma rota: a impregnação úmida do suporte. É possível verificar que os catalisadores I-Ni-CA48M, I-Ni-CA65M, I-Ni-CA75M e I-Ni-CA90M apresentam áreas superficiais similares aos catalisadores I-Ni-CA48L, I-Ni-CA65L, I-Ni-CA75L e I-Ni-CA90L. Este fato leva a concluir que a adição de água na impregnação tem o mesmo efeito da etapa de preparação dos suportes preparados por PHC.

Os catalisadores preparados via impregnação úmida do suporte (I-Ni-CA75L e I-Ni-CA75M) possuem áreas superficiais (Tabela 4.6) superiores aos catalisadores preparados via AAM (Tabela 4.4), o que realmente comprova a influência do processo de hidratação na área superficial desses materiais com o sal de níquel.

A Figura 4.36 apresenta os perfis de redução dos catalisadores obtidos por diferentes rotas de síntese.

Figura 4.36 – Perfis de TPR dos catalisadores: (a) I-Ni-CA48L, (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L – (superior); (a) I-Ni-CA48M, (b) I-Ni-CA65M, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M – (inferior).

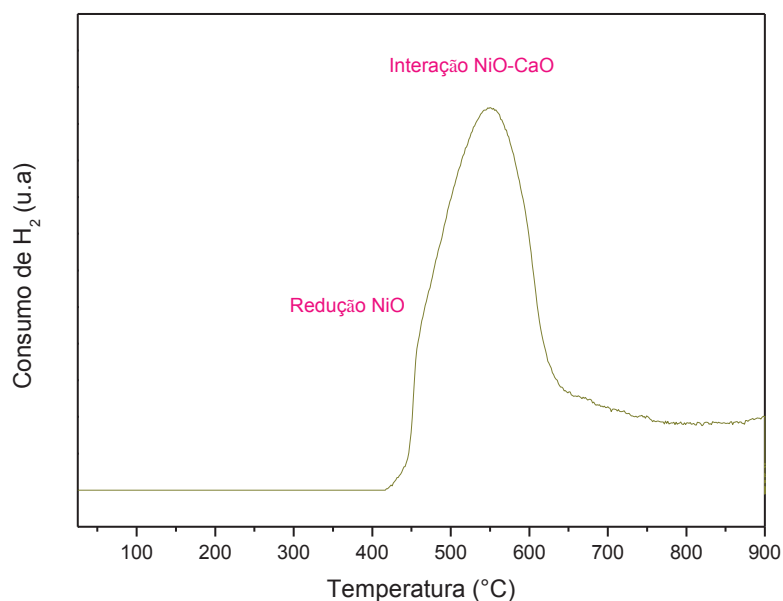


Os perfis de TPR dos catalisadores preparados por impregnação do suporte obtido por AAM são relativamente homogêneos com excesso de CaO (Figura 4.36 - inferior). O máximo do pico de redução está entre 560 e 620 °C. Ele é acompanhado entre 420 e 500 °C de um ligeiro desvio e na faixa de 750-800 °C de uma redução a alta temperatura. Este desvio pode ser considerado como o resultado da redução de um resíduo de NiO livre, enquanto ao pico a alta temperatura como resultado da

redução de NiAl_2O_4 . Levando em consideração % elevada de CaO , o primeiro e ultimo sinal são sempre de baixa intensidade. O sinal principal é maior e corresponde a redução de níquel decorrente das interações fortes com CaO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Esses perfis de TPR têm certa similaridade com aqueles perfis dos suportes estudados no item 4.1. Os perfis de TPR dos catalisadores PHC são mais complexos para análise. Inicialmente, constata-se um deslocamento do pico principal entre a preparação de I-Ni-CA48L e I-Ni-CA65L de uma parte e I-Ni-CA75L e I-Ni-CA90L de outra parte. Para estes dois últimos, não há NiO livre mas as interações metal-suporte são mais fortes e importantes do que aqueles catalisadores preparados por impregnação do suporte AAM. A redução dos catalisadores I-Ni-CA75L e I-Ni-CA-90L será mais difícil e isso pode influenciar nas suas reatividades. Portanto, AAM permite uma preparação mais homogênea.

A Figura 4.37 apresenta o perfil de redução da amostra Ni-CaO. As discussões anteriores para os perfis de redução dos catalisadores $\text{Ni-CaO.Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ também podem ser associados ao resultado de TPR da amostra NiO-CaO.

Figura 4.37 – Perfis de TPR do catalisador Ni-CaO.



De acordo com este perfil, o catalisador NiO-CaO é facilmente reduzido a temperaturas inferior a 600 $^{\circ}\text{C}$ devido a ausência de NiAl_2O_4 e interações fortes $\text{NiO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Após testes de TPR as amostras foram analisadas por difração de raios X (Figuras 4.38 e 4.39). Como esperado, os padrões de difração confirmaram a presença de Ni metálico de tamanho do cristalito inferior a 30 nm (Ficha de identificação JCPDS descrita na página 101), CaO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. A fase de Al_2O_3 não foi detectada devido à justificativa apresentada no item 4.3.

Figura 4.38 – Padrões de difração de raios X dos catalisadores após a análise de TPR: (a) I-Ni-CA48L, (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L (superior); (a) I-Ni-CA48M, (b) I-Ni-CA65M, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M (inferior).

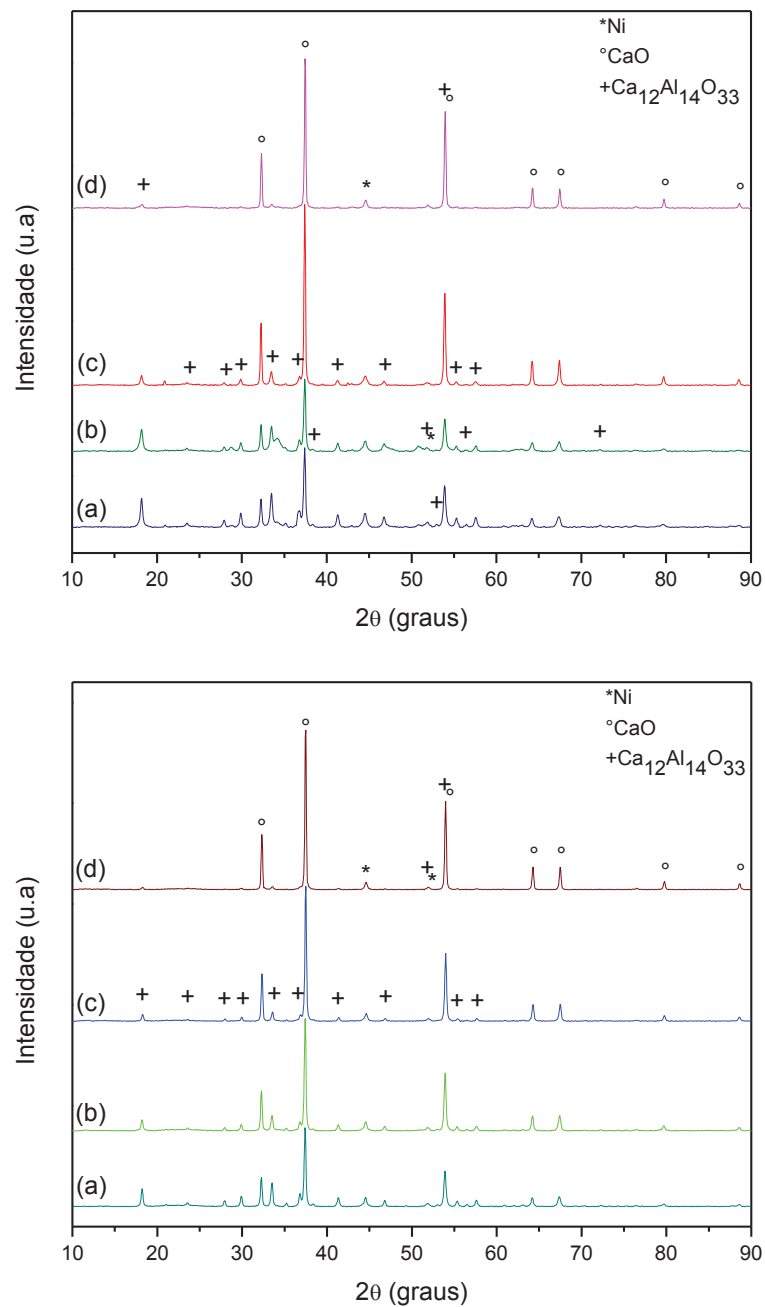
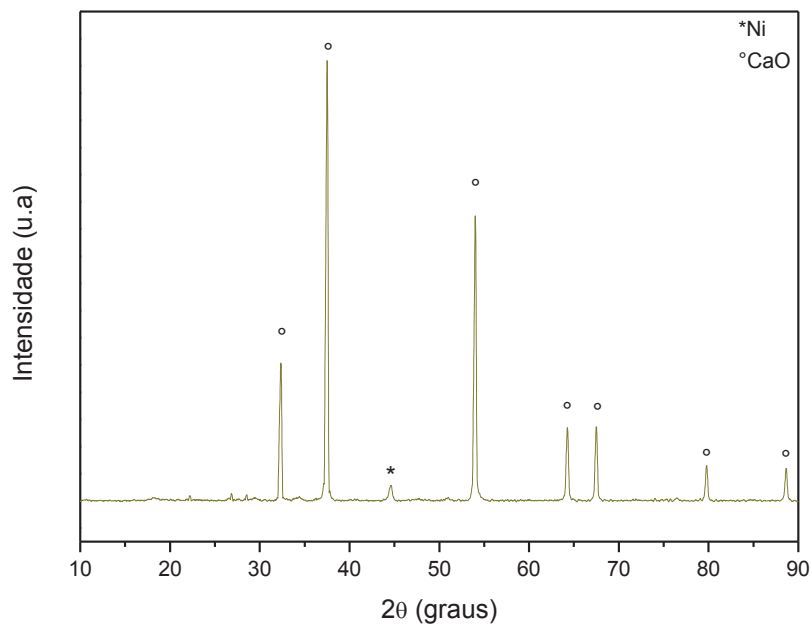
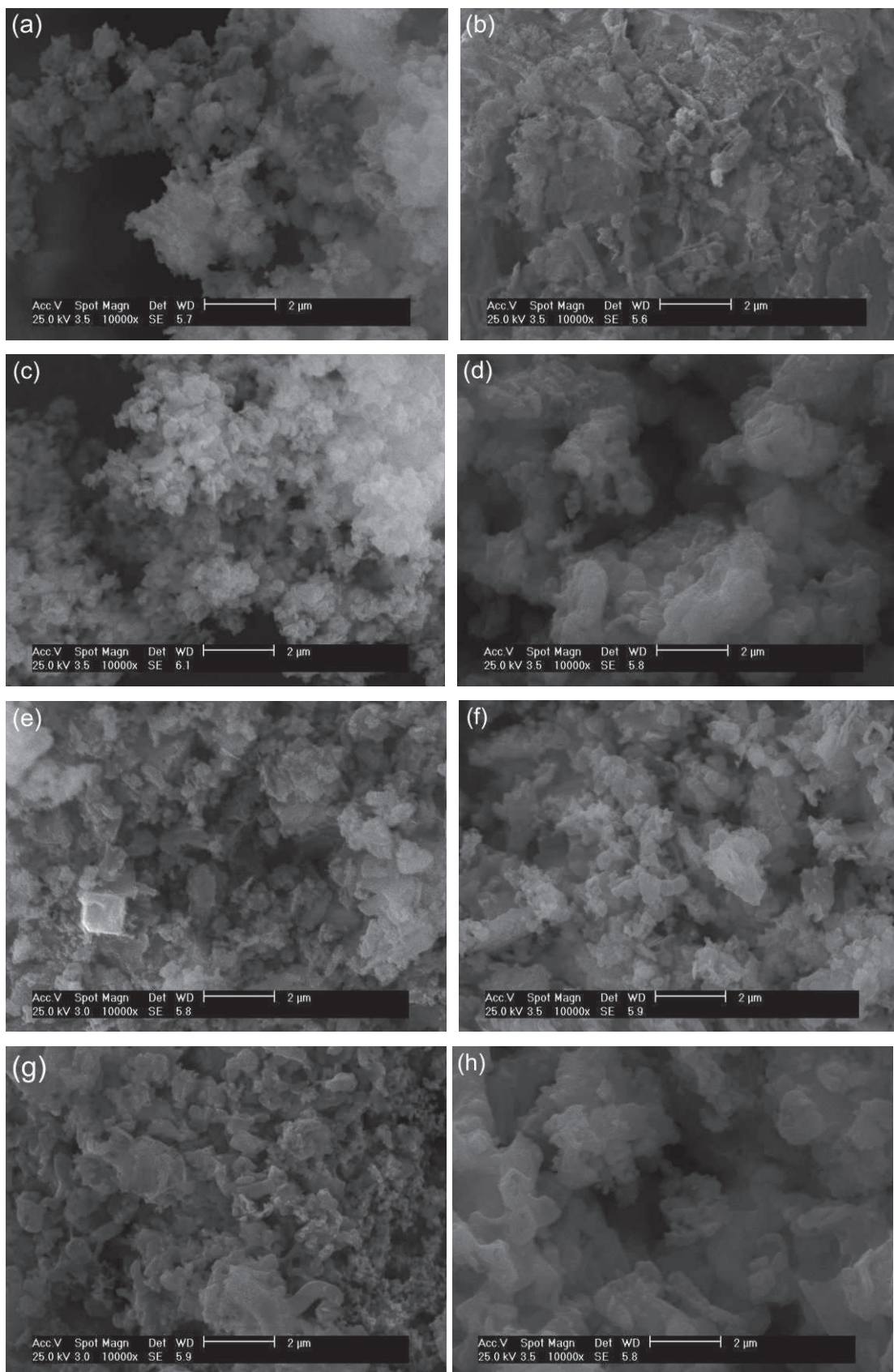


Figura 4.39 – Padrões de difração de raios X do catalisador NiO-CaO após a análise de TPR.



Na Figura 4.40, são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, onde podem ser observadas as características morfológicas dos catalisadores.

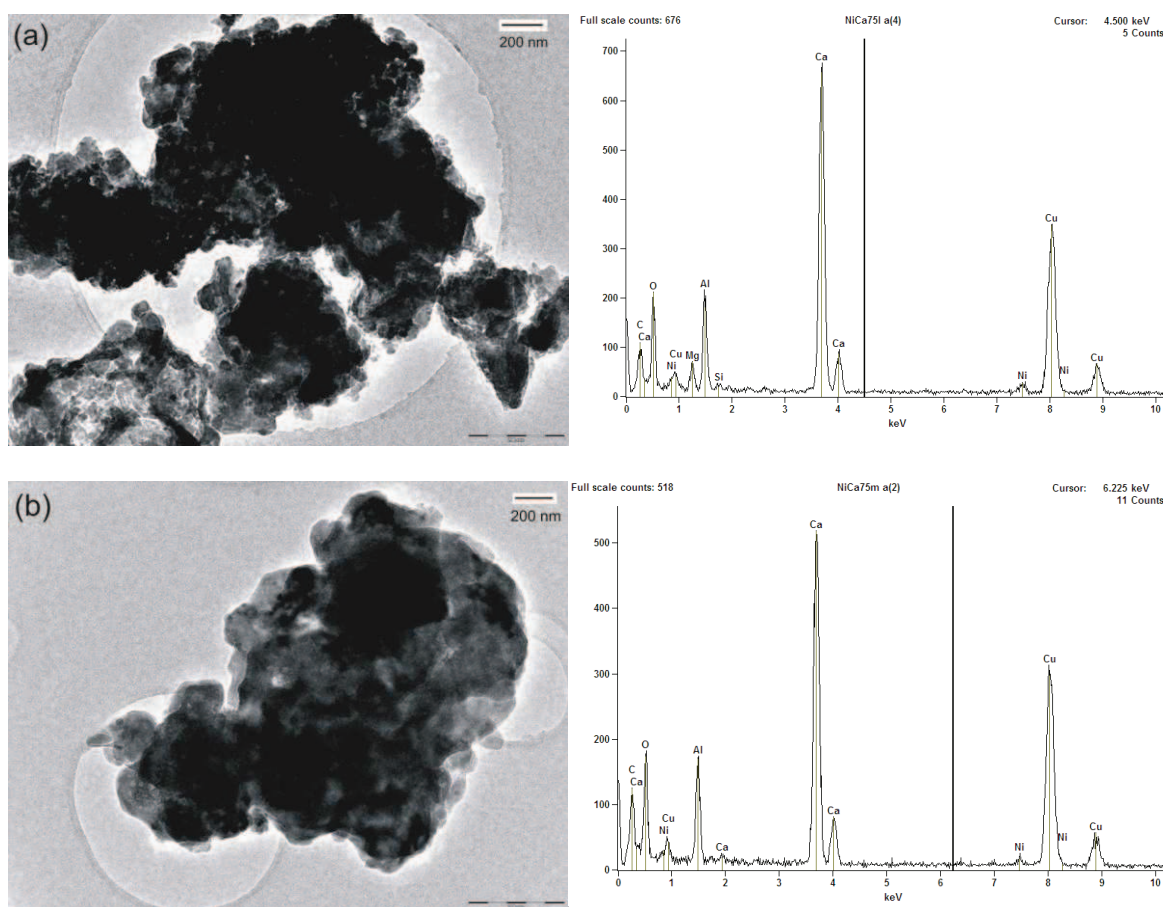
Figura 4.40 – Imagens de MEV das amostras: (a) I-Ni-CA48L, (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L, (d) I-Ni-CA90L, (e) I-Ni-CA48M, (f) I-Ni-CA65M, (g) I-Ni-CA75M e (h) I-Ni-CA90M.



Independente do método de preparação, todos os catalisadores apresentaram a mesma particularidade microestrutural e indício de sinterização de partículas menos pronunciado do que os catalisadores obtidos por AAM (Figura 4.24). Em geral, são observados aglomerados friáveis de partículas submicrométricas.

A Figura 4.41 ilustra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão das amostras I-Ni-CA75L e I-Ni-CA75M.

Figura 4.41 – Imagens de Microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras: (a) I-Ni-CA75L e (b) I-Ni-CA75M.



O estudo morfológico dos catalisadores também foi realizado utilizando o MET. As amostras consistiram de cristalitos de NiO uniformemente distribuído no suporte CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Estas fases estão fortemente interligadas. O tamanho médio do cristalito de NiO com base em observações do MET é inferior a 20nm, o que está de acordo com os cálculos de Scherrer e os valores publicados de materiais semelhantes⁽¹⁸⁵⁻¹⁸⁷⁾. Os resultados de análise elementar realizada por EDX

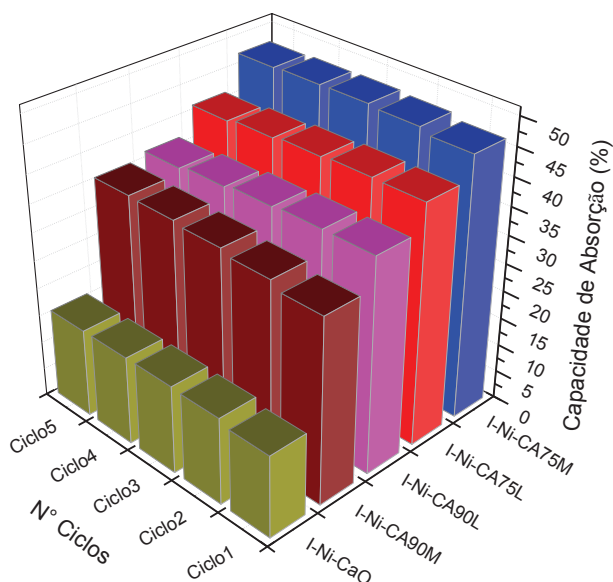
confirmam a presença dos elementos de interesse. A presença de Cu é devido ao uso do suporte (tela de cobre) para análise de MET.

4.4.2 Ensaio de Absorção dos Catalisadores

A Figura 4.42 apresenta a capacidade de sorção de CO₂ dos catalisadores, após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção. Estes catalisadores apresentaram uma tendência na capacidade de absorção diferente daqueles reportados no Item 4.3.

A capacidade de absorção dos catalisadores também foi obtida em função do valor máximo teórico calculado a partir da quantidade de CaO livre. Após cinco ciclos de sorção/calцинаção, as amostras I-Ni-CaO, I-Ni-CA90M, I-Ni-CA90L, I-Ni-CA75L e I-Ni-CA75M atingiram valores aproximadamente de 16,0; 36,0; 36,0; 41,0 e 47,0%, respectivamente. Ca₁₂Al₁₄O₃₃ não tem propriedades de sorção de CO₂.

Figura 4.42 – Comparação da capacidade de absorção cíclica dos catalisadores: I-NiO-CaO, I-Ni-CA75L, I-Ni-CA75M, I-Ni-CA90L e I-Ni-CA90M (Absorção: 650 °C, 30 min, 10% CO₂; dessorção: 800 °C, 10 min, 100% He).



A Tabela 4.7 apresenta a variação da capacidade de absorção (%) dos catalisadores e quantidade de CO₂ absorvida após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção.

Tabela 4.7 – Variação da capacidade de absorção (%) e quantidade de CO₂ absorvida após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção.

Catalisadores	1° Ciclo	5° Ciclo	Variação	Quantidade de CO ₂ (mol/g de CaO)
I-Ni-CA75L	43	41	-	0,009
I-Ni-CA75M	46	47	+	0,011
I-Ni-CA90L	38	36	-	0,008
I-Ni-CA90M	33	36	+	0,008
I-Ni-CaO	15	16	+	0,003

É evidente que a presença de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ aumenta a capacidade de absorção dos adsorventes. Isto está de acordo com uma melhor dispersão da fase de aluminato de cálcio entre os grãos de CaO impedindo a aglomeração de CaO, responsável pela captura de CO₂, ou de CaCO₃. Estudos anteriores já mostraram o aumento de estabilidade do CaO em repetidos ciclos de absorção e dessorção, devido à utilização de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ na matriz^(41,90).

A presença de Ni, também melhora as propriedades de sorção (CA75M e CA90M em comparação com I-Ni-CA75M e I-Ni-CA90M). Isto está relacionado com o aumento da área de superfície BET após impregnação com sal de Ni. I-Ni-CA75M é o melhor catalisador e possui uma capacidade de absorção de 46-47% que corresponde a 0,011 mol de CO₂ por g de CaO (Tabela 4.7). MARTAVALTZI e colaboradores⁽¹⁸⁵⁾ também observaram que a presença de NiO ajuda a otimizar a capacidade de sorção de CO₂. Para os suportes e catalisadores preparados segundo a metodologia de Li, não foram observadas diferenças significativas na capacidade de absorção após 5 ciclos, tal fato pode ser relacionado com as áreas superficiais similares (Tabela 4.3 e Tabela 4.7).

Os catalisadores I-Ni-CA75M/90M apresentaram um ligeiro aumento na capacidade de absorção, uma variação positiva (Tabela 4.7), em comparação aos catalisadores I-Ni-CA75L/90L. Os catalisadores com excesso de 75% de CaO, independente da rota de síntese, apresentaram uma capacidade de absorção superior aos catalisadores com excesso de 90% de CaO, pela mesma razão dos respectivos suportes (CA75M/L em comparação ao CA90M/L – página 123).

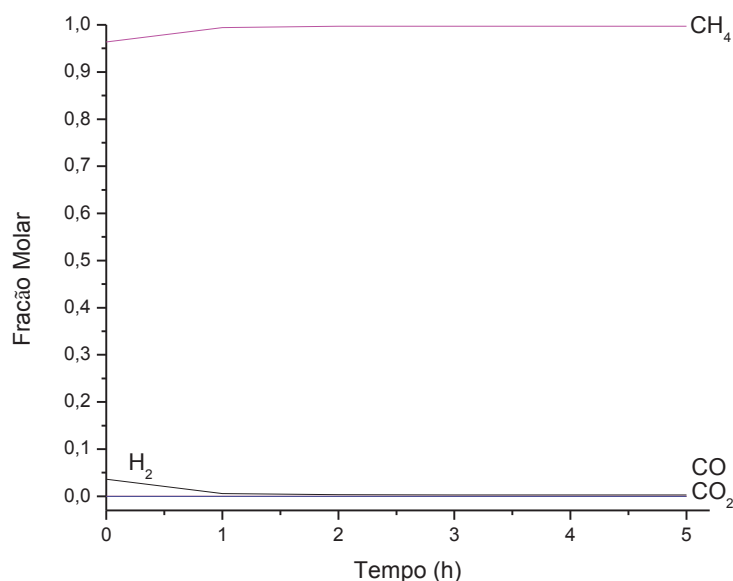
O catalisador preparado por impregnação úmida do suporte obtido por AAM (I-Ni-CA75M) apresentou uma capacidade de absorção bastante superior em relação

àqueles preparados por AAM com adição de níquel. Por exemplo, a diferença da capacidade de absorção do catalisador I-Ni-CA75M e M-Ni5-CA75M corresponde a 40,8%. Tal fato pode ser justificado pelas baixas áreas superficiais dos catalisadores obtidos por AAM.

4.4.3 Reatividade Catalítica na Reforma Otimizada por Absorção

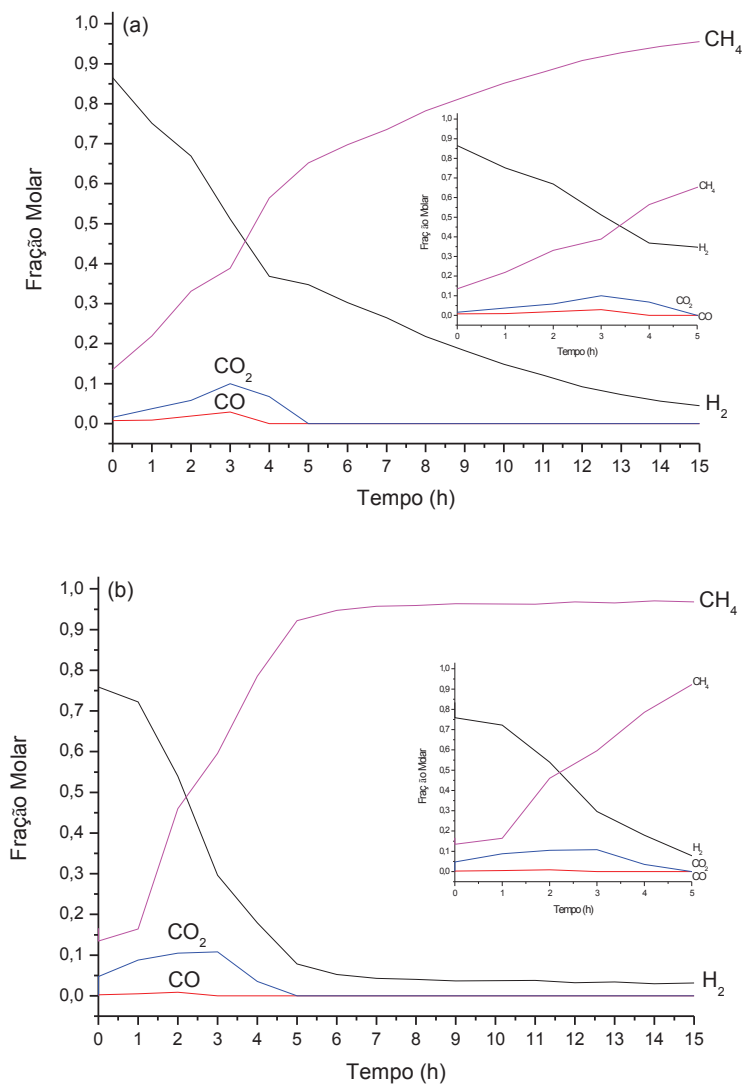
A Figura 4.43 mostra o desempenho de um suporte ($\text{CaO}\cdot\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$) na reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO_2 . Como esperado, o suporte não apresentou nenhuma atividade neste processo, pois não contém o catalisador para a reação.

Figura 4.43 – Teste de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO_2 do suporte CAXL ou CAXM (branco). Condições de Reação: Taxa de fluxo ($\text{Ar} = 20 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{CH}_4 = 2,5 \text{ mL min}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O} = 7,5 \text{ mL min}^{-1}$); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$; temperatura = $650 \text{ }^\circ\text{C}$.



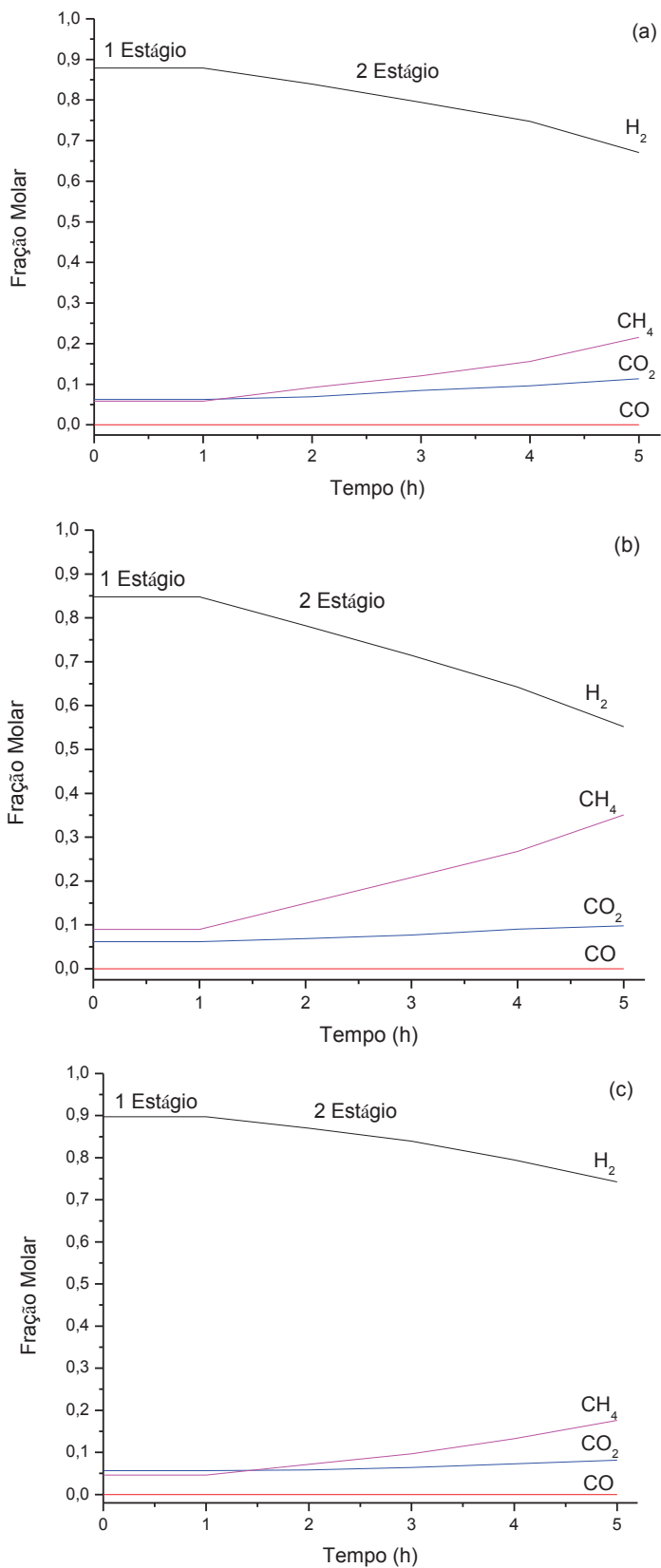
A Figura 4.44 apresenta o desempenho de um catalisador $\text{NiO}\cdot\text{CaO}$ na reforma a vapor otimizada por absorção em diferentes razões metano/vapor. Esta Figura mostra claramente a importância da fase $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Conforme abordado na página 154, a presença dessa fase tem uma influência positiva no aumento da capacidade de absorção. A aglomeração de CaO pode ser a causa do baixo ou nulo desempenho dos catalisadores a base de $\text{NiO}\cdot\text{CaO}$.

Figura 4.44 – Teste de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ usando Ni-CaO (branco). Condições de Reação (CR2): (a) Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min⁻¹, CH₄ = 1,0 mL min⁻¹, H₂O = 1,0 mL min⁻¹), razão molar H₂O/CH₄ = 1; (b) Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min⁻¹, CH₄ = 1,0 mL min⁻¹, H₂O = 3,0 mL min⁻¹); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar H₂O/CH₄ = 3; temperatura = 650 °C.



As Figuras 4.45 e 4.46 mostram os desempenhos dos catalisadores na reforma otimizada por absorção de CO₂. Como pode ser claramente observado, o processo aqui descrito é dividido em dois estágios, em que o tempo total do primeiro depende das características do catalisador, bem como das condições de operação (no nosso caso razão molar absorvente/metano e razão H₂O/CH₄).

Figura 4.45 – Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ dos catalisadores (a) I-Ni-CA48L; (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L. Condições de Reação (CR1): Taxa de fluxo (Ar = 20 mL min⁻¹, CH₄ = 2,5 mL min⁻¹, H₂O = 7,5 mL min⁻¹); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar H₂O/CH₄ = 3; temperatura = 650 °C.



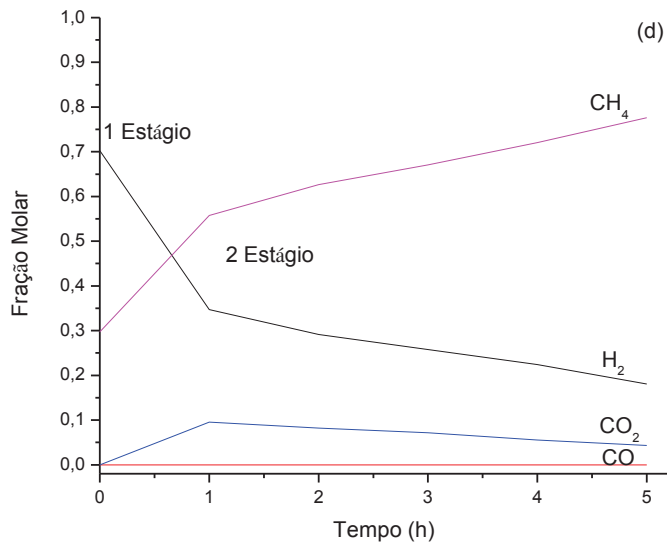
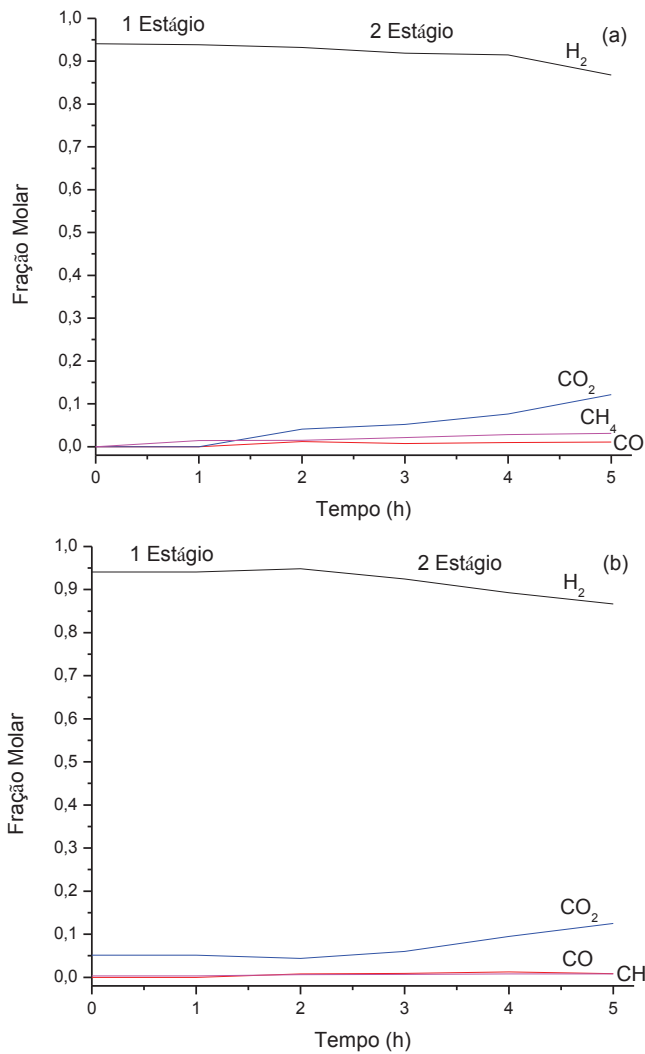
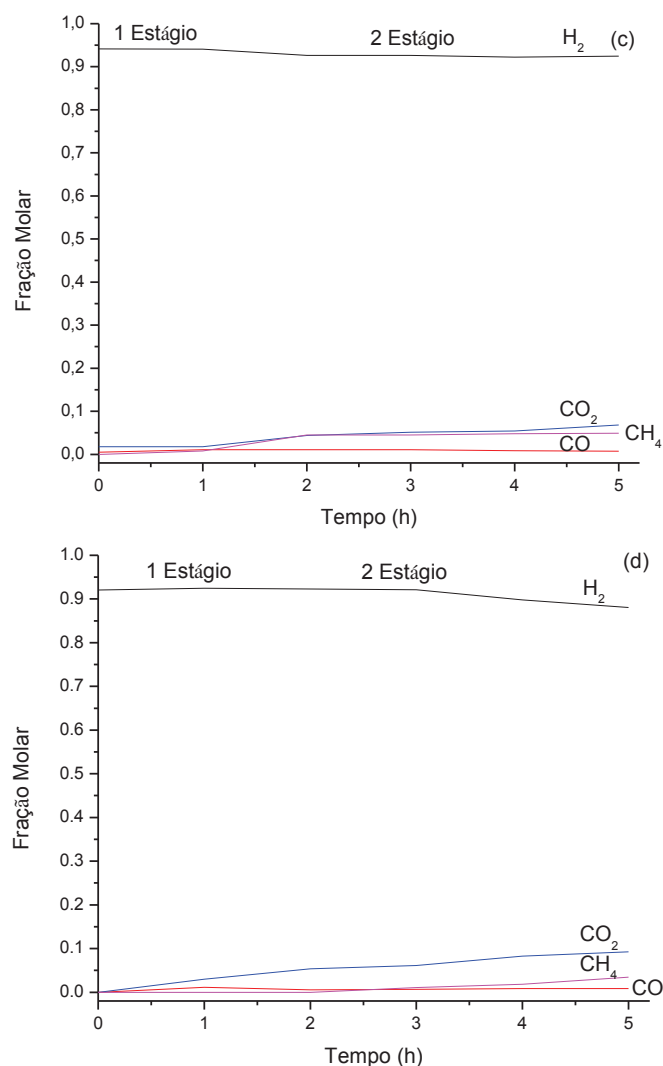


Figura 4.46 – Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO_2 dos catalisadores (a) I-Ni-CA48M; (b) I-Ni-CA65M, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M. Condições de Reação (CR1): Taxa de fluxo (Ar = 20 mL min^{-1} , CH_4 = 2,5 mL min^{-1} , H_2O = 7,5 mL min^{-1}); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ = 3; temperatura = 650 °C.





Conforme os gráficos das Figuras 4.45 e 4.46 não foram observados conversão total de CH_4 e longo tempo de captura de CO_2 , tal fato pode ser justificado pelas condições adotadas (baixa razão absorvente/metano). Neste estudo foi utilizado uma razão molar CaO /metano de 0,19 e 0,36 que corresponde a uma escala de 48% à 90% de CaO livre, respectivamente.

Para os catalisadores I-Ni-CA48L, I-Ni-CA65L e I-Ni-CA75L (Figura 4.45), o tempo de captura de CO_2 (1 estágio) corresponde a 1h. A absorção de CO_2 favoriza a conversão do metano, a diminuição de CO e aumento de H_2 o que está em concordância com a hipótese de partida com base no deslocamento do equilíbrio da reação de reforma a vapor e gás-água.

O catalisador I-Ni-CA90L apresentou um desempenho pífio em relação aos demais o que pode estar associado à sinterização rápida das partículas de CaO ou

formação de uma camada de CaCO_3 que impede a difusão de CO_2 no material para reagir com o CaO disponível. Para os catalisadores preparados por impregnação do suporte por AAM com excesso de CaO (48, 65% e 90%) a conversão do metano é semelhante, mas o tempo de captura é reduzido (2 a 3 h), em comparação com 75% de excesso de CaO . A razão H_2/CO dos catalisadores com excesso de CaO (48, 65, 75 e 90%) foram bastante superiores ao catalisadores com 4 a 27% de CaO (Item 4.1). A razão H_2/CO para os catalisadores I-Ni-CA48,65,75,90M após o primeiro e início do segundo estágio equivale ao intervalo de 9 à 10 enquanto aos catalisadores com baixas concentrações de CaO obtivemos uma razão entre 4 e 6. Isso mostra o efeito da razão mássica $\text{CaO}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ nas propriedades catalíticas à temperatura de absorção (650 °C)

No segundo estágio, uma queda súbita na formação de hidrogênio associada com o aumento de CO , CO_2 e metano é observada. Isto corresponde exatamente ao fim da carbonatação de CaO (confirmado por DRX). Portanto, a absorção de CO_2 não é mais possível, as reações de reforma a vapor e deslocamento gás-água não são deslocadas para a direita (reações 13 e 14), o que reduz a conversão de metano aproximadamente de 95 a 82% usando o catalisador I-Ni-CA75L ou de 99 a 95% usando o catalisador I-Ni-CA75M, como apresentado na Figura 4.47. Os catalisadores preparados por impregnação do suporte obtido por AAM apresentaram uma conversão de CH_4 superior àqueles preparados por PHC.

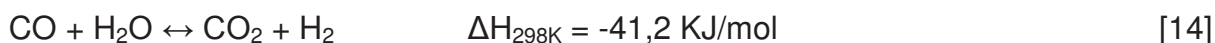
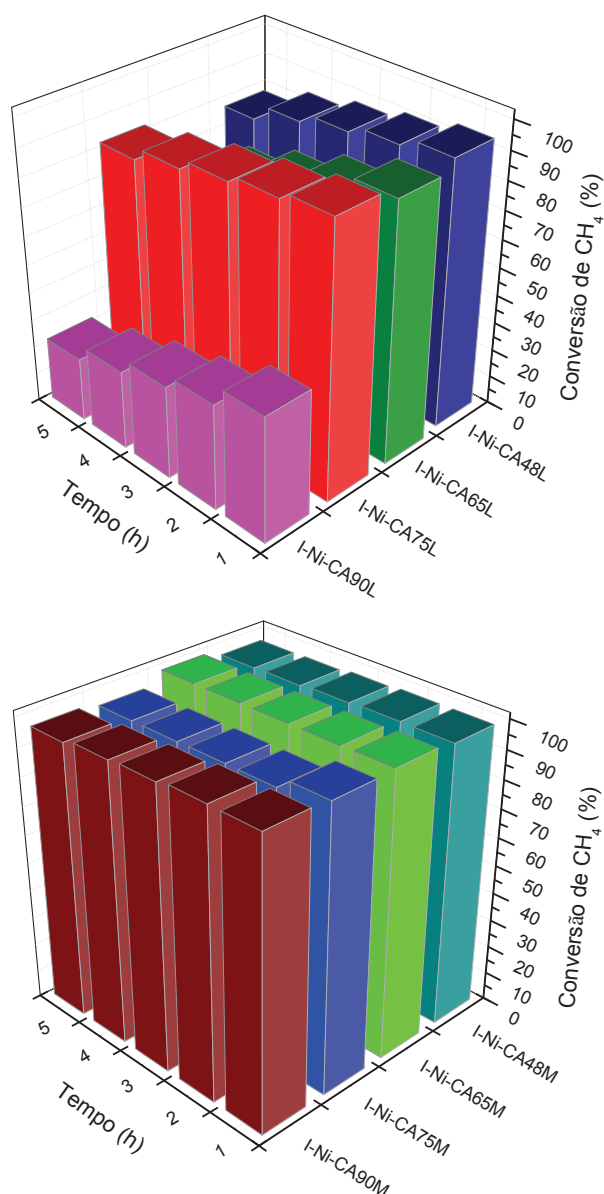


Figura 4.47 – Conversão de CH₄ observada sob os catalisadores durante a reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ em função do tempo de reação. Condições de Reação (CR1).

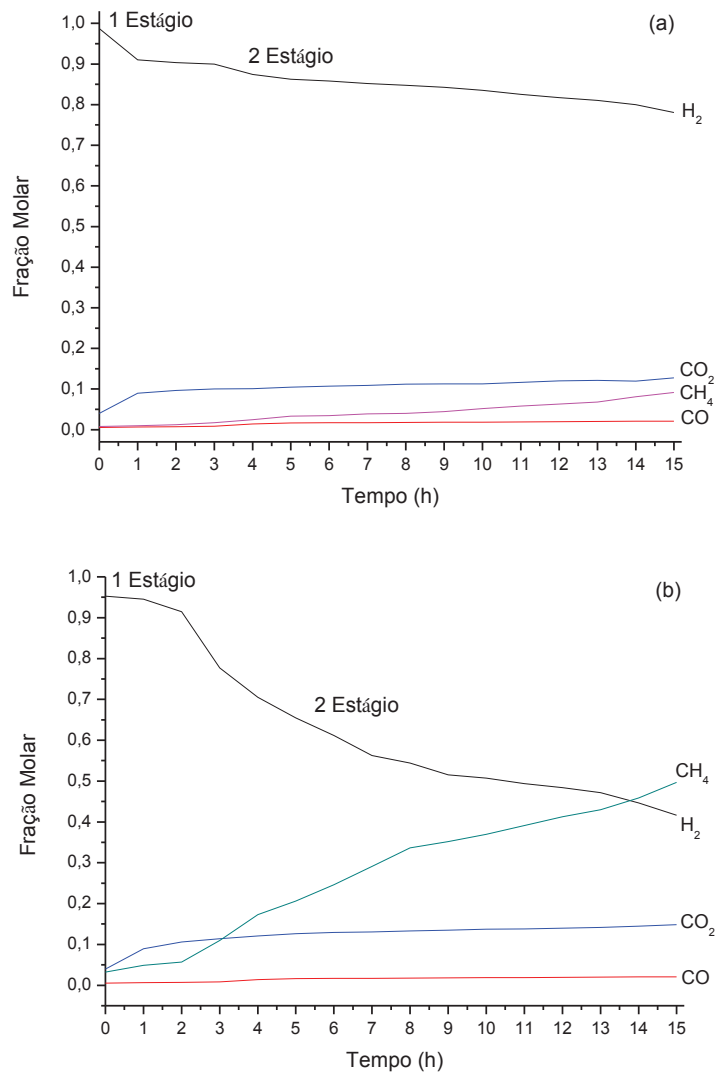


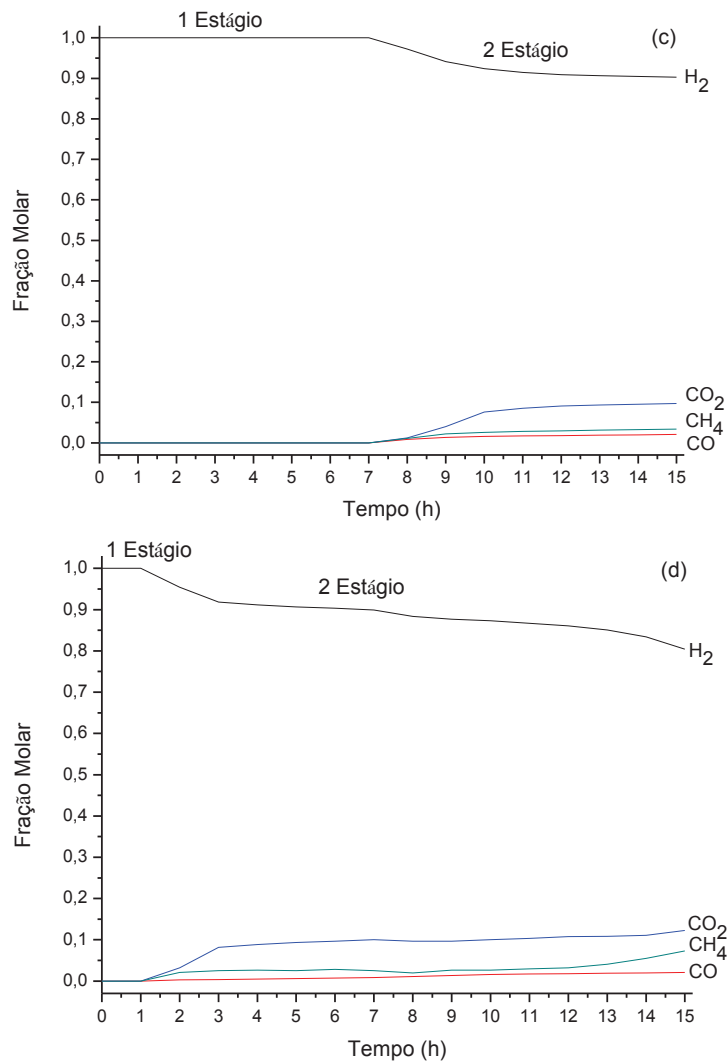
Para efeito comparativo foi realizado um estudo da influência da razão absorvente/metano no desempenho dos catalisadores. A Figura 4.48 apresenta os desempenhos dos catalisadores preparados com maiores percentagens de CaO e maior razão absorvente/metano para permitir uma melhor discriminação desses diferentes sistemas. Neste estudo foi utilizado uma razão CaO/metano de 0,48 e 0,9 o que corresponde a uma escala de 48% à 90% de CaO livre, respectivamente.

É possível distinguir entre os dois estágios do processo nestas condições. Para os catalisadores I-Ni-CA75L, I-Ni-CA90L, I-Ni-CA75M e I-Ni-CA90M, o tempo de

captura de CO₂ (1° estágio) corresponde a 1h, 1h, 7h, 1h, respectivamente. A superioridade no tempo de captura para o I-Ni-CA75M pode ser justificado por sua maior capacidade de absorção.

Figura 4.48 - Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ dos catalisadores em função do tempo (primeira etapa): (a) I-Ni-CA75L, (b) I-Ni-CA90L, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M. Condições de Reação (CR2): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min⁻¹, CH₄ = 1,0 mL min⁻¹, H₂O = 3,0 mL min⁻¹); massa do catalisador = 2,5 g, razão molar H₂O/CH₄ = 3; temperatura = 650 °C.





Para os catalisadores preparados por impregnação do suporte obtido por AAM, no primeiro estágio, somente o hidrogênio é produzido com conversão total de CH₄. Todo o CO produzido durante a reforma a vapor é oxidado em CO₂ que é totalmente absorvido. O aumento da razão absorbante/metano favorece as altas conversões de metano.

No segundo estágio, é possível observar uma diminuição na concentração de hidrogênio associada com o aumento de CO, CO₂ e metano. Isto está relacionado com o fim da carbonatação de CaO (confirmada por DRX) o que impossibilita o deslocamento do equilíbrio para o sentido mais favorável a produção de hidrogênio.

Em seguida, as concentrações de H₂, CO, CO₂ e CH₄ permanecem constantes. Isto mostra que a queda da atividade não é devido à desativação do catalisador, mas o fim da absorção de CO₂ (formação de uma camada de carbonato que causa obstrução da entrada dos poros ou canais de difusão e consequente inibição da

absorção de CO₂). Além disso, nenhum resíduo de carbono (principal causa de desativação na reforma a vapor) foi observado por microscopia (SEM) ou por oxidação a temperatura programada (TPO).

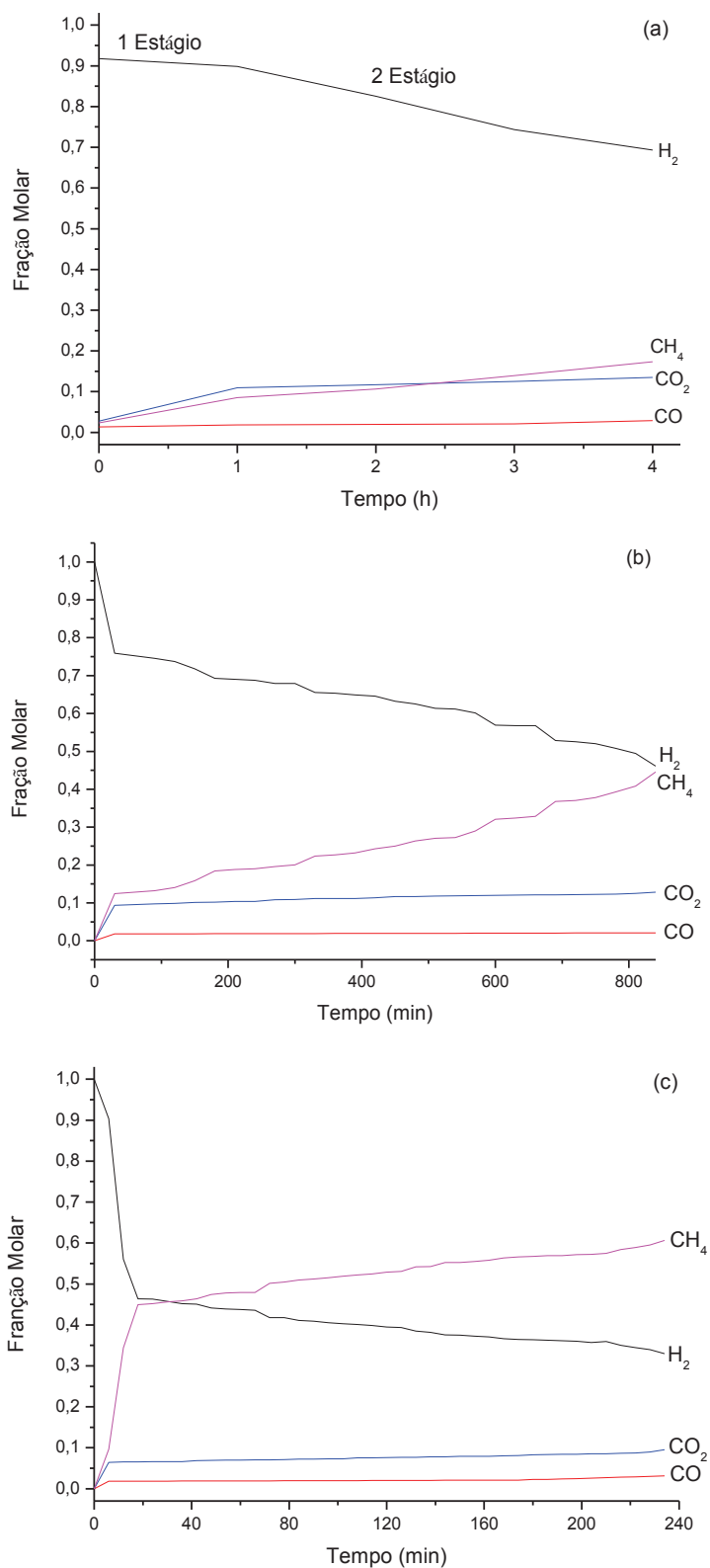
Estas observações não podem ser aplicadas para os catalisadores preparados por PHC. Eles apresentaram um menor desempenho quando comparado aos catalisadores AAM, possivelmente em virtude da formação inicial de uma camada de CaCO₃ que impede a reação entre CaO e CO₂. Além disso, após 1h de reação observou-se um decaimento na atividade, o qual pode estar relacionado à formação de carbono.

O catalisador obtido por impregnação úmida do suporte (I-Ni-CA75M) apresentou um desempenho superior aos catalisadores obtidos por AAM com adição de níquel (M-Ni_{5,10,15}-CA75M). Isso está relacionado ao maior tempo de captura (maior valor da capacidade de absorção de CO₂) em virtude da maior área superficial. Dessa forma, o processo de hidratação é um parâmetro a ser levado em consideração na otimização das propriedades catalíticas.

As Figuras 4.49 a 4.52 apresentam os resultados do estudo da regeneração do absorbante. As Figuras 4.49(a), 4.50(a), 4.51(a) e 4.52(a) reproduzem os resultados apresentados na Figura 4.48, mas diminuindo a razão molar absorbante/metano de 0,19 à 0,36 que corresponde a uma escala de 48% à 90% de CaO livre, respectivamente. Os resultados são quase idênticos com exceção ao tempo de captura o qual foi reduzido em função da baixa razão absorbante/metano. Após 4h de reação, os catalisadores foram calcinados em fluxo de Ar a 800°C por 30 min para avaliar se processo de regeneração do absorbante foi eficaz. Através da técnica de difração de raios X verificou-se que a decomposição do carbonato de cálcio foi bem sucedida.

Nas Figuras 4.49(b,c) e 4.50(b,c), são apresentados os resultados do estudo de regeneração do absorbante após a segunda (primeiro ciclo de absorção-dessorção) e terceira etapa (segundo ciclo), respectivamente, no experimento de reforma otimizada por absorção de CO₂. Os catalisadores utilizados neste processo foram àqueles preparados por impregnação úmida do suporte PHC.

Figura 4.50 - Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ do catalisador I-Ni-CA90L em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1° ciclo de carbonatação-calцинаção e (c) terceira etapa após o 2° ciclo de carbonatação-calцинаção. Condições de Reação (CR3).



Os catalisadores PHC apresentaram um comportamento similar. Durante o teste de absorção (conforme as condições experimentais descritas na legenda da Figura 4.49) realizado após o primeiro e segundo ciclo de regeneração observou-se que a concentração de H_2 cai rapidamente e a conversão de metano diminui. O processo de absorção não ocorre após a etapa de regeneração e o catalisador age na ausência do adsorvente (catalisador convencional). Isto pode ser justificado pela sinterização das partículas de CaO durante o processo de calcinação e conseqüentemente o que pode levar a uma diminuição da área superficial. Uma possibilidade para ativação do material é usando o processo de hidratação e em seguida efetuando a calcinação.

Nas Figuras 4.51(b,c) e 4.52(b,c) são apresentados os resultados do estudo de regeneração do adsorvente após o primeiro e segundo ciclo de absorção-desorção no experimento de reforma otimizada por absorção de CO_2 . Os catalisadores utilizados neste processo foram aqueles preparados segundo a metodologia de impregnação do suporte obtido por AAM. O desempenho do catalisador I-Ni-CA75M foi diferente em relação ao catalisador I-Ni-CA90M como também aos desempenhos dos catalisadores preparados por PHC.

Figura 4.51 - Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ do catalisador I-Ni-CA75M em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1º ciclo de carbonatação-calцинаção e (c) terceira etapa após o 2º ciclo de carbonatação-calцинаção. Condições de Reação (CR3).

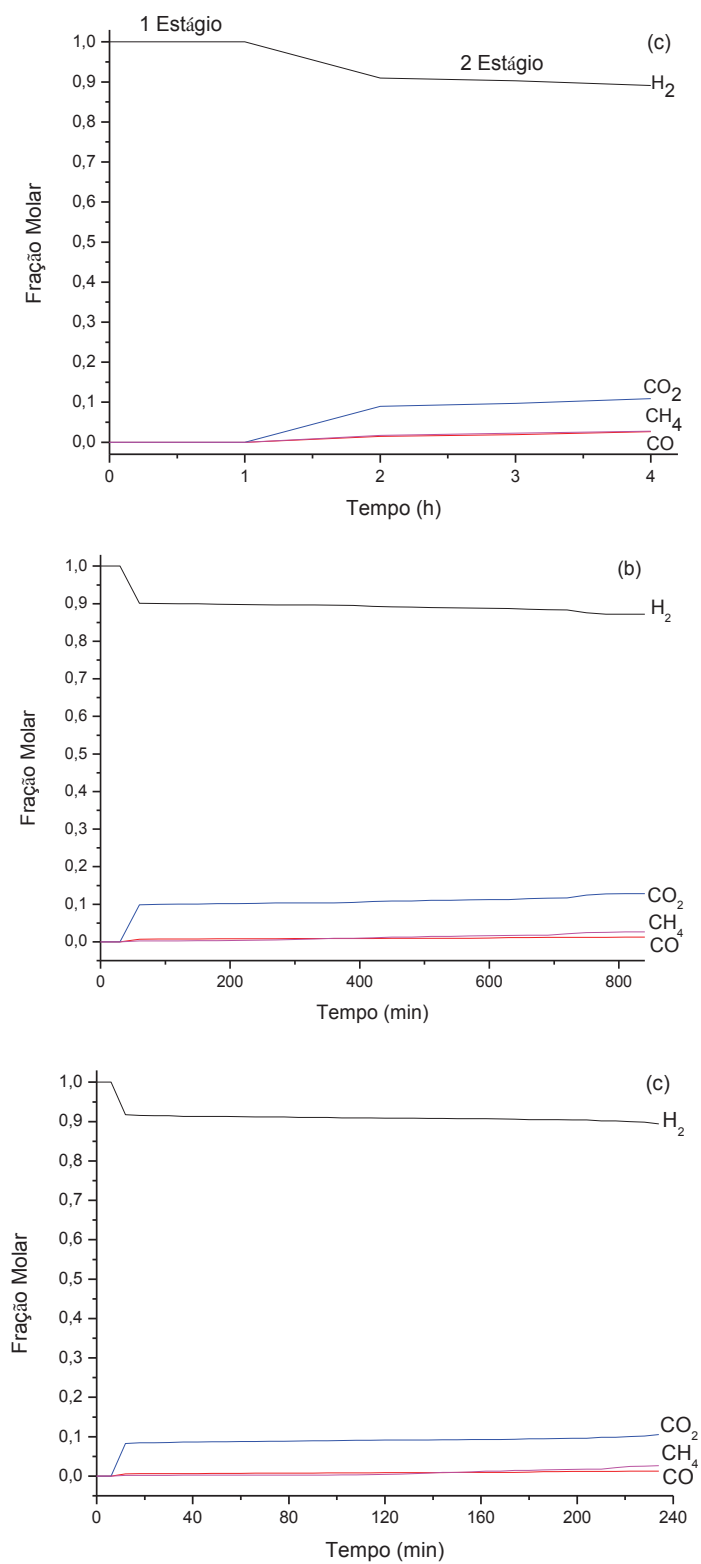
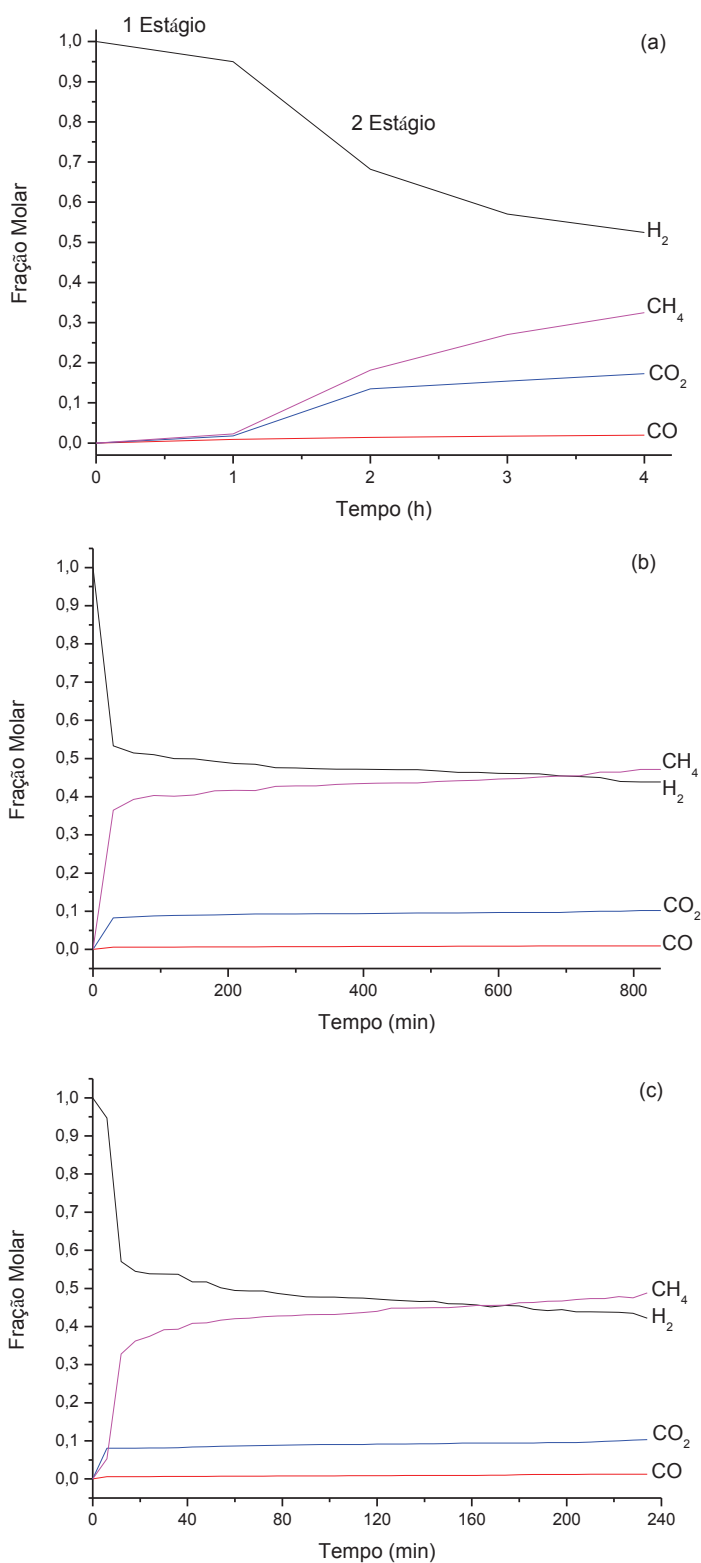


Figura 4.52 - Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ do catalisador I-Ni-CA90M em função do tempo: (a) primeira etapa bis, (b) segunda etapa após o 1º ciclo de carbonatação-calцинаção e (c) terceira etapa após o 2º ciclo de carbonatação-calцинаção. Condições de Reação (CR3).

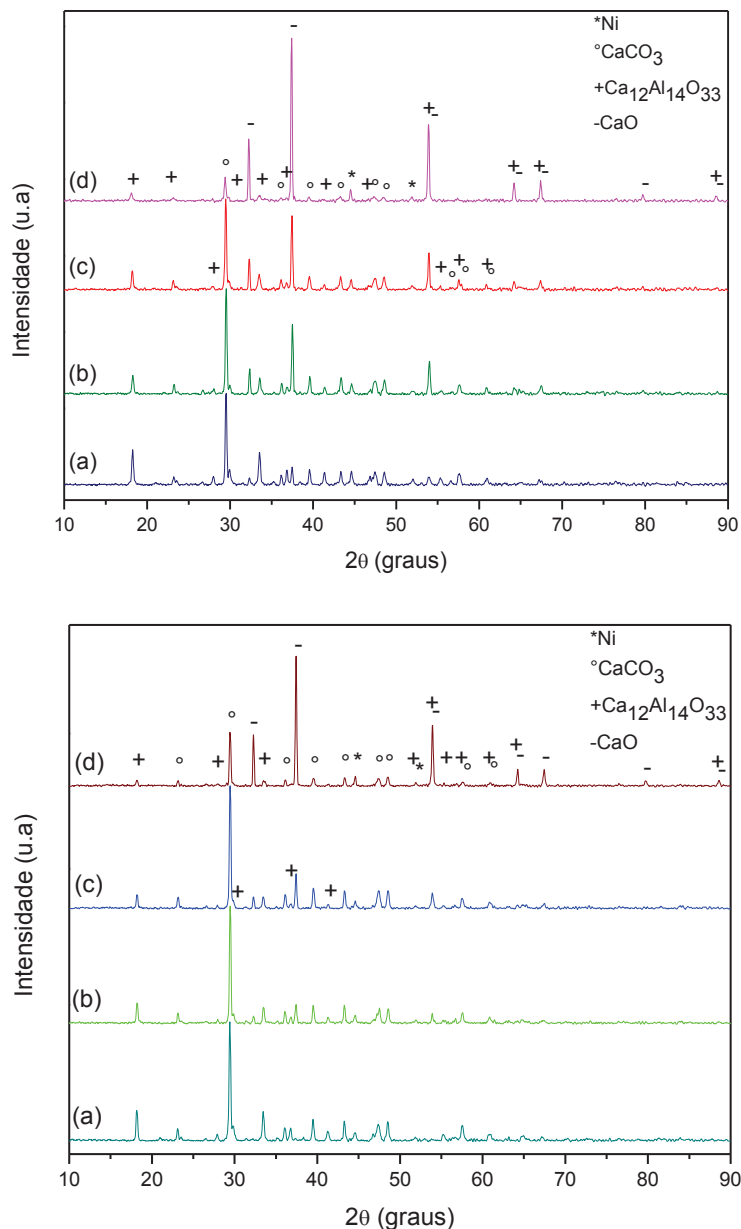


Durante o teste de absorção (a 650 °C) do catalisador I-Ni-CA75M, após o primeiro ciclo de regeneração (aumento da temperatura de 650 °C a 800 °C) observou-se que a captura de CO₂ ocorre por período curto de 30 min. Após este período a concentração de hidrogênio se estabiliza. No segundo ciclo o tempo de captura diminui para 6 min. A baixa eficiência de captura de CO₂ pode estar associada à perda de área superficial que ocorre durante o processo de regeneração. Enquanto ao catalisador I-Ni-CA90M não foi possível visualizar o primeiro estágio do processo onde a absorção é efetiva e após o primeiro e segundo ciclo ele age como um catalisador convencional. Este catalisador apresenta um desempenho similar àqueles catalisadores preparados por PHC.

4.4.4 Caracterização Após Ensaio Catalítico

Os difratogramas de raios X dos catalisadores após os testes de reforma otimizada por absorção de CO₂ são apresentados na Figura 4.53 (primeira etapa).

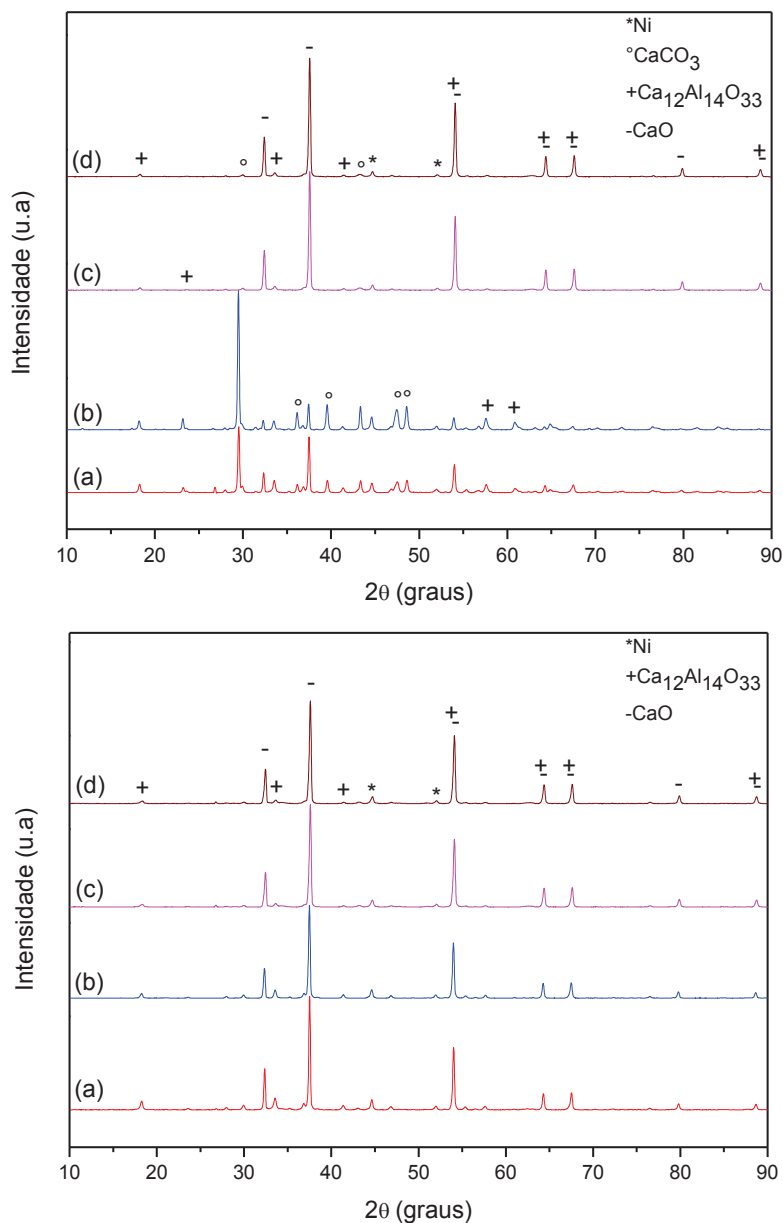
Figura 4.53 – Padrões de difração de raios X dos catalisadores: (a) I-Ni-CA48L, (b) I-Ni-CA65L, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L (superior); (a) I-Ni-CA48M; (b) I-Ni-CA65M, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M (inferior) após a reforma otimizada por absorção de CO₂ - Condições de Reação (CR1).



Estes padrões de difração de raios X confirmam a presença da fase de carbonato de cálcio (Ficha JCPDS N° 85-0849 de estrutura Romboédrica, com grupo espacial R-3c), indicando que a captura de CO₂ ocorreu em todas as amostras. O aparecimento da fase de CaO nos difratogramas pode estar associado a formação da camada de carbonato que impede a difusão de CO₂ no material.

A Figura 4.54 exibe os padrões de difração dos catalisadores I-Ni-CA75L, I-Ni-CA90L, I-Ni-CA75M, I-Ni-CA90M após primeira e primeira etapa bis da reação.

Figura 4.54 – Padrões de difração de raios X dos catalisadores: (a) I-Ni-CA75L, (b) I-Ni-CA75M, (c) I-Ni-CA90L e (d) I-Ni-CA90M após a reforma otimizada por absorção de CO₂. Condições de Reação (CR2) - 1ª Etapa (superior) e (a) I-Ni-CA75L, (b) I-Ni-CA75M, (c) I-Ni-CA90L e (d) I-Ni-CA90M – Condições de Reação (CR3) - 1ª Etapa bis (inferior).



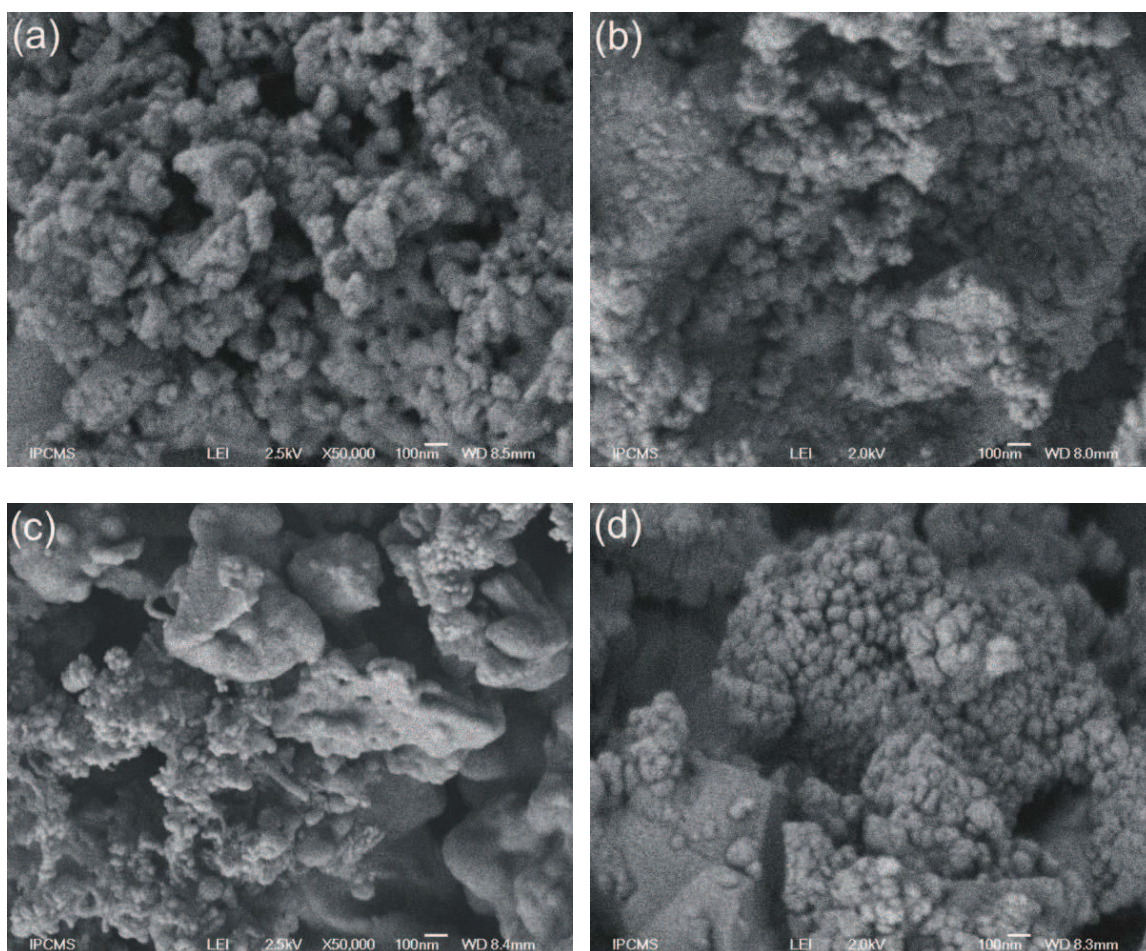
Os difratogramas obtidos após a primeira etapa de reação CR2 apresentaram resultados similares com aqueles difratogramas obtidos após reação em condições CR1 (Ni, CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e CaCO₃ caracterizados). As variações das intensidades dos picos principais de CaCO₃ ($2\theta = 29,51^\circ$) e CaO ($2\theta = 37,46^\circ$) na Figura 4.54 (superior) indicam qual o catalisador foi mais eficaz no processo de carbonatação. Sendo assim a alta e baixa intensidade do pico principal de CaCO₃ e CaO, respectivamente, no difratograma do catalisador I-Ni-CA75M indica que o processo

de carbonatação foi mais efetivo. Estes resultados de DRX corroboram com aqueles reportados na Figura 4.48 em relação ao tempo de captura de CO₂ durante o primeiro estágio.

Os padrões obtidos após a primeira etapa bis (processo de regeneração do absorvente) exibiram a presença das fases de Ni, CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃. Nenhuma linha de difração mostrou a presença da fase carbonato de cálcio o que atesta a eficácia do processo de regeneração do absorvente nas condições adotadas.

A Figura 4.55 apresenta as imagens de MEV dos catalisadores após testes de reatividade.

Figura 4.55 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores: (a) I-Ni-CA75L, (b) I-Ni-CA90L, (c) I-Ni-CA75M e (d) I-Ni-CA90M após a reforma otimizada por absorção de CO₂. Condições de Reação (CR2) - 1^a Etapa.

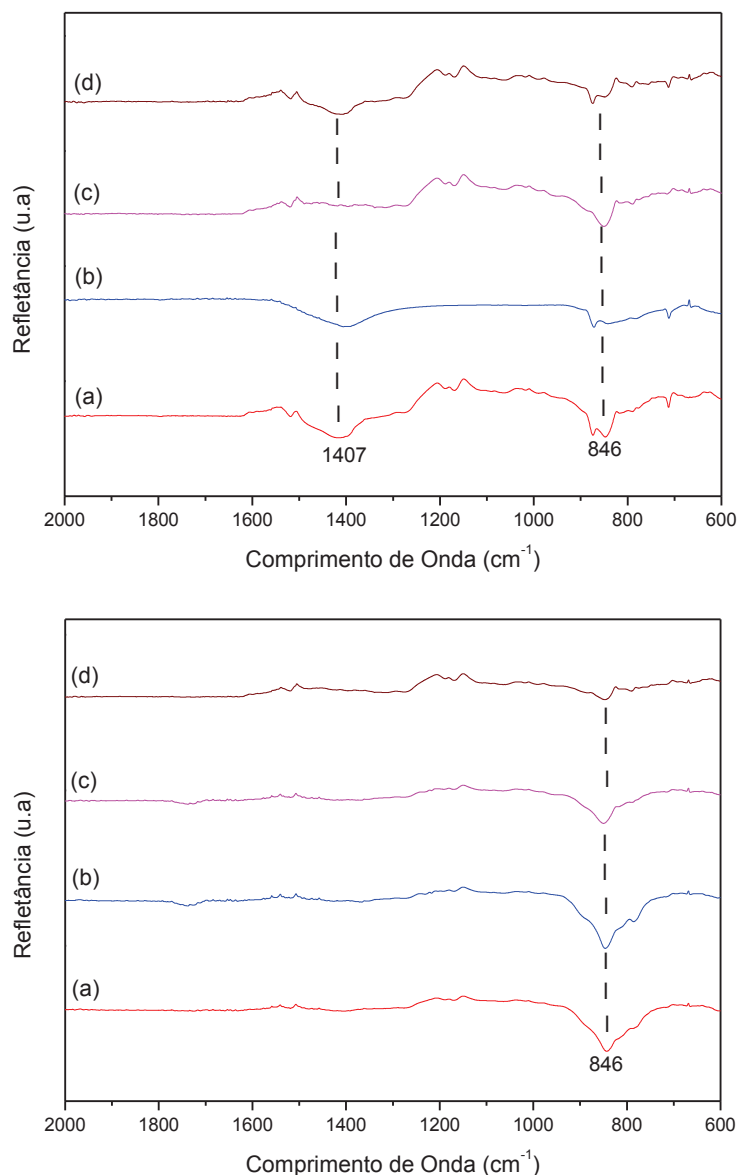


As micrografias obtidas após testes de reatividade são distintas daquelas obtidas antes dos ensaios catalíticos. Dessa forma é possível observar um nível

mais elevado de aglomeração de partículas. Assim como observado pela análise de MEV para os catalisadores obtidos por AAM com adição de níquel, essas imagens não nos fornecem informações sobre uma microestrutura característica da presença de carbonato de cálcio ou alguma espécie de carbono formado durante a reação. Uma análise precisa de TPD-TPO ajudará nesse quesito.

Os espectros do infravermelho das amostras após a primeira e primeira etapa bis da reação de reforma a vapor otimizada por absorção são apresentados na Figura 4.56.

Figura 4.56 – Espectros de infravermelho dos catalisadores: (a) I-Ni-CA75L, (b) I-Ni-CA75M, (c) I-Ni-CA90L, e (d) I-Ni-CA90M após a reforma otimizada por absorção de CO₂. Condições de Reação (CR2) - 1ª Etapa (superior) e Condição de Reação (CR3) – 1ª Etapa bis (inferior).

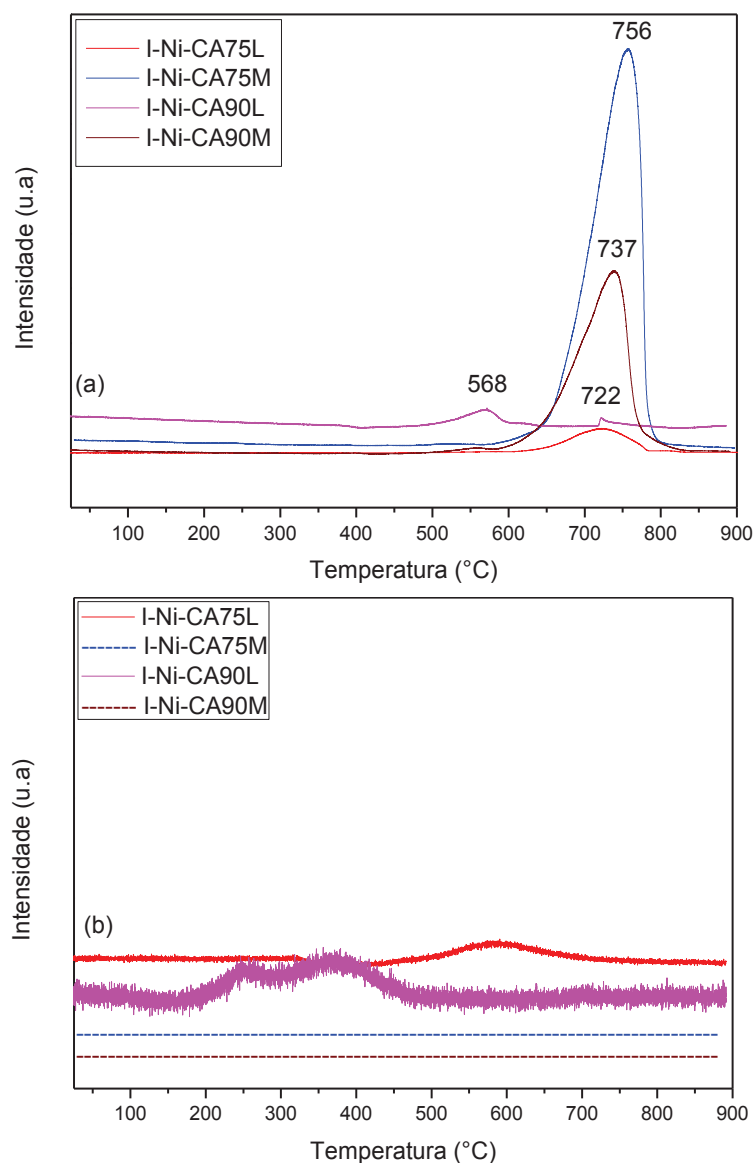


A banda localizada em 846 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Al–O (metal–oxigênio)⁽¹⁸³⁾. Enquanto as vibrações em 1407 cm^{-1} são característicos de grupos ou íons carbonatos⁽¹⁸⁴⁾.

De acordo com os espectros obtidos após a segunda etapa, não foi possível visualizar a banda de absorção em 1407 cm^{-1} o que é característico de grupos ou íons carbonatos⁽¹⁸⁴⁾. Tal fato corrobora com os difratogramas de raios X destas amostras. Desta forma podemos concluir que o processo de regeneração do adsorbante foi efetivo (liberação de CO_2).

Os perfis de dessorção e oxidação à temperatura programada são apresentados na Figura 4.57.

Figura 4.57 – Perfis de (a) dessorção à temperatura programada (TPD) e de (b) oxidação à temperatura programada (TPO) das amostras: I-Ni-CA75L, I-Ni-CA90L, I-Ni-CA75M e I-Ni-CA90M. Condições de Reação (CR2) - 1ª Etapa.



O máximo de dessorção de CO_2 ocorre a 722-756 °C, correspondendo à decomposição de carbonatos de cálcio (contido na camada). O catalisador I-Ni-CA75M exibiu um pico mais intenso de CO_2 em comparação com os demais catalisadores I-Ni-CA90M, I-Ni-CA75L, I-Ni-CA90L. O catalisador I-CA90L também apresentou um pico diferente dos demais, à temperatura de 568 °C que pode ser associado a carbonato de superfície (Figura 4.57 - superior). A taxa de deposição de carbono foi calculada a partir dos perfis de oxidação a temperatura programada (Figura 4.57 - inferior). De acordo com estes dados, os catalisadores obtidos por impregnação do suporte preparado segundo a metodologia de AAM não

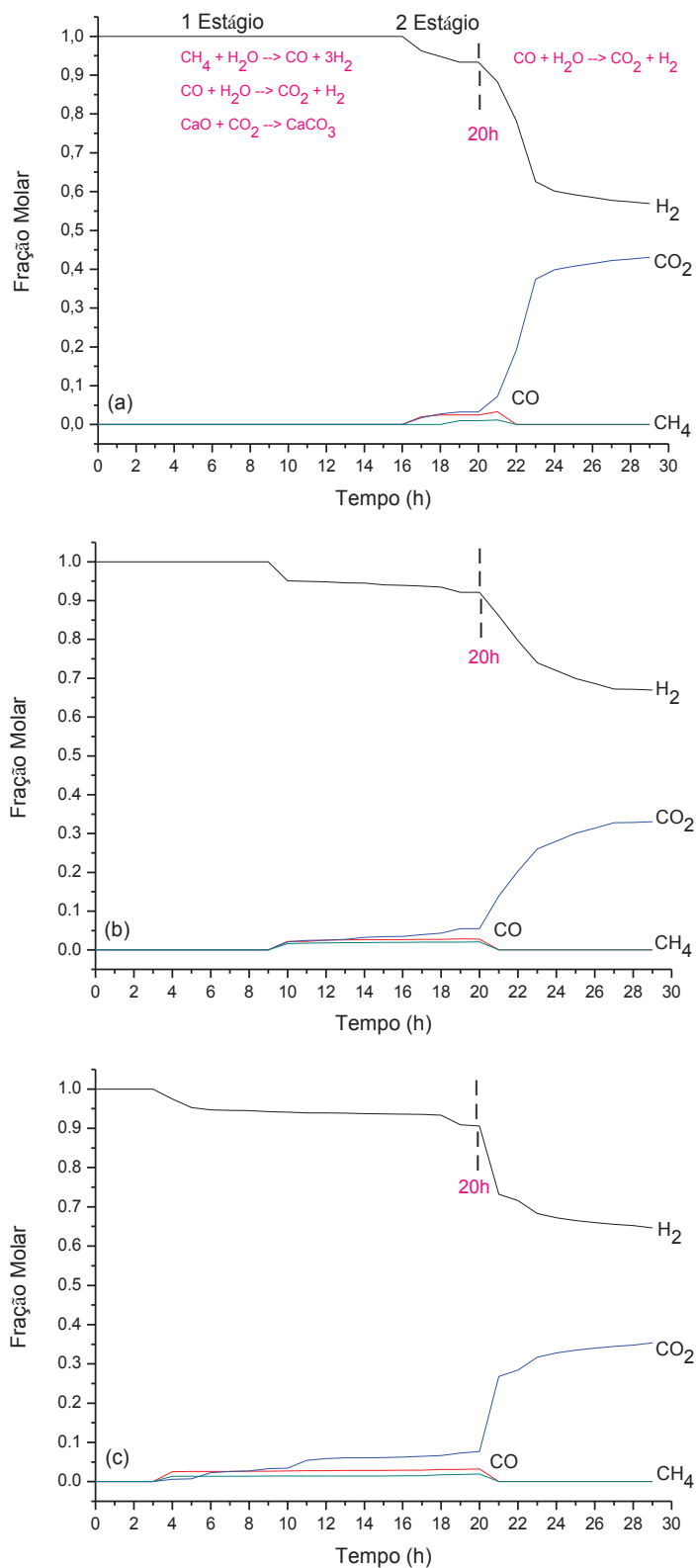
apresentaram nenhuma taxa de deposição de carbono enquanto que os obtidos de acordo com o procedimento de Li possuíram uma taxa de deposição corresponde a $3,0 \times 10^{-4}$ mol/gcat para o catalisador I-Ni-CA75L (carbono em 600 °C) e $1,6 \times 10^{-3}$ mol/gcat para o I-Ni-CA90L (carbono em 250 °C e 370 °C). Este resultado justifica o melhor desempenho na reforma a vapor otimizada por absorção de CO₂ dos catalisadores preparados via impregnação do suporte obtido por AAM. A deposição de carbono é principal causa de desativação destes catalisadores.

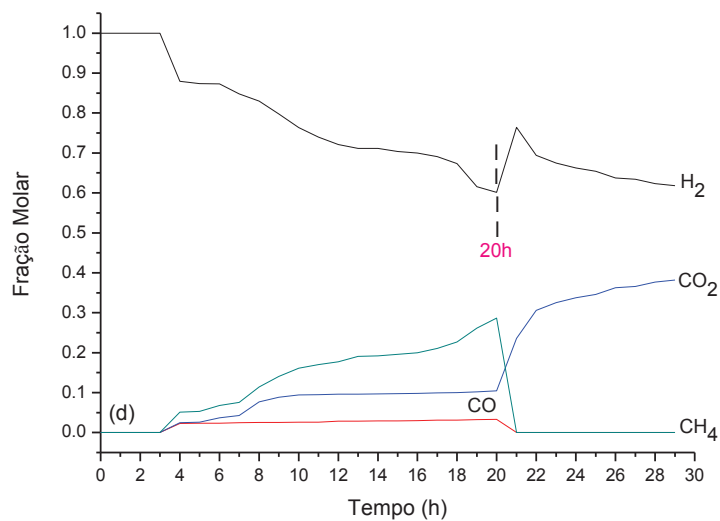
4.4.5 Reatividade Catalítica na Reação de Deslocamento Gás-Água

As Figuras 4.58 e 4.59 exibem os testes de reforma a vapor otimizada por absorção de CO₂ e os testes de reação de deslocamento gás-água, comumente conhecida como reação de Shift. Os testes de reforma otimizada por absorção foram realizados com o intuito de ativar o catalisador para em seguida ser utilizado na reação de deslocamento gás-água. Através destas Figuras podemos estudar a influência da razão H₂O/CH₄ na reforma a vapor otimizada por absorção. Como discutido anteriormente este processo é dividido em dois estágios. No primeiro, o processo de captura ocorre e o tempo desse processo depende também da razão vapor/metano; e no segundo, o catalisador age na ausência do adsorvente, ou seja, a reação de carbonatação não é mais efetiva. Nesse segundo estágio podemos verificar a estabilidade do catalisador.

A Figura 4.58 mostra o desempenho dos catalisadores na razão molar H₂O/CH₄ = 1, condições de reação CR3.

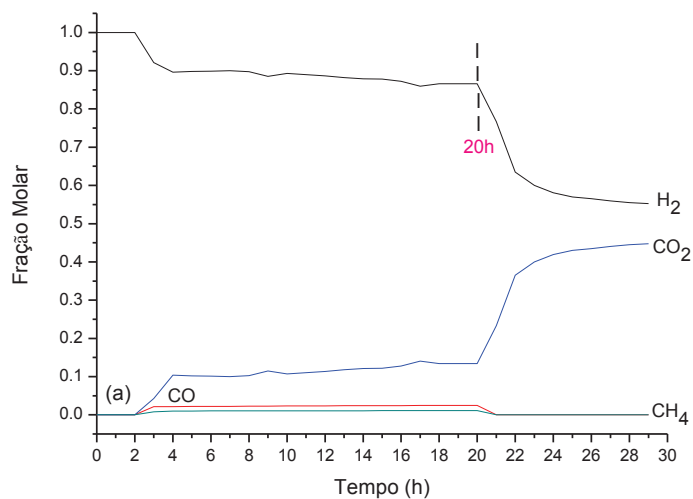
Figura 4.58 - Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO₂ e reação de deslocamento gás-água em função do tempo usando os catalisadores: (a) I-Ni-CA75M, (b) I-Ni-CA90M, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L. Condições de Reação (CR3): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min⁻¹, CH₄ = 1,0 mL min⁻¹, H₂O = 1,0 mL min⁻¹); massa do catalisador = 1,0 g, razão molar H₂O/CH₄ = 1; temperatura = 650 °C.

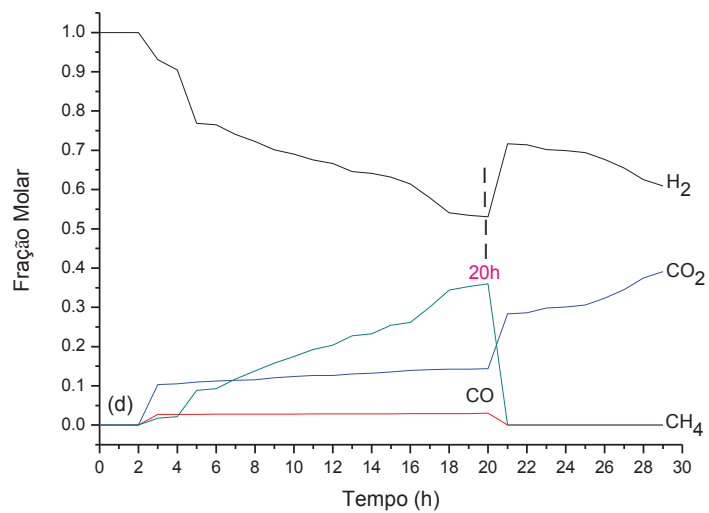
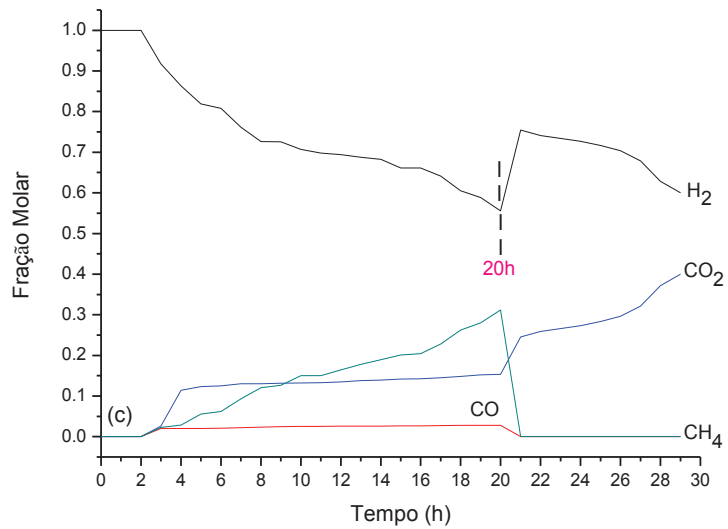
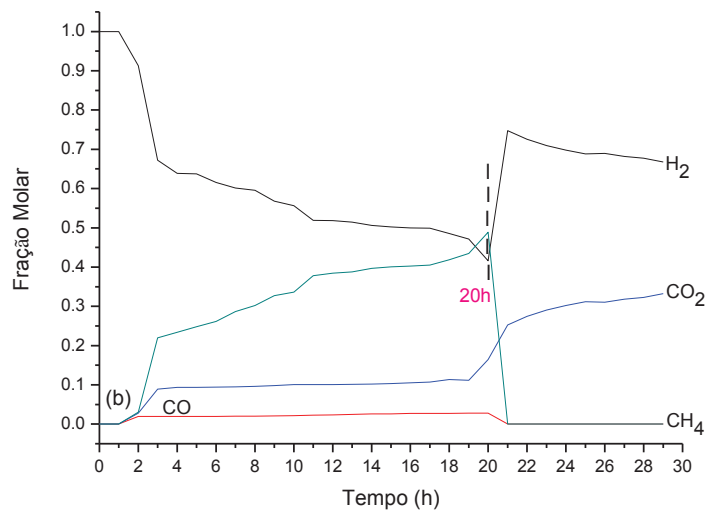




A Figura 4.59 apresenta o desempenho dos catalisadores na razão molar $H_2O/CH_4 = 3$, condições de reação CR3.

Figura 4.59 - Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção de CO_2 e reação de deslocamento gás-água em função do tempo usando os catalisadores: (a) I-Ni-CA75M, (b) I-Ni-CA90M, (c) I-Ni-CA75L e (d) I-Ni-CA90L. Condições de Reação (CR3): Taxa de fluxo (Ar = 26 mL min^{-1} , $CH_4 = 1,0 \text{ mL min}^{-1}$, $H_2O = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$); massa do catalisador = $1,0 \text{ g}$, razão molar $H_2O/CH_4 = 3$; temperatura = $650 \text{ }^\circ\text{C}$.





Com a razão $H_2O/CH_4 = 1$, I-Ni-CA75M, I-Ni-CA90M, I-Ni-CA75L e I-Ni-CA90L apresentaram um tempo de captura de CO₂ igual a 16h, 9h, 3h e 3h, respectivamente. O catalisador I-Ni-CA75M apresentou um tempo de captura de

CO₂ superior devido a sua maior capacidade de sorção. Com mais água, (razão H₂O/CH₄ = 3) a duração do tempo de captura diminui significativamente à 2h, 1h, 2h e 2h respectivamente. Devido à maior quantidade de água, a competição entre a água e CO₂ ocorre com a formação de carbonato e hidróxido. Assim, temos menor quantidade de CaO disponível para absorver o CO₂ e, conseqüentemente, o tempo de saturação é mais curto.

Após 20h de reforma a vapor otimizada por absorção de CO₂, o fluxo de metano foi interrompido e um fluxo de CO foi adicionado na corrente de gás para o estudo da reação de deslocamento gás-água. Os resultados são similares, com exceção do desempenho do catalisador I-Ni-CA75M o qual mostrou 10% da concentração de H₂ inferior em relação aos demais ou 10% superior na produção de CO₂. Em todos os casos, todo o CO foi consumido e a proporção H₂/CO₂ não foi estequiométrica durante 30h do processo. De acordo com a tendência de diminuição de hidrogênio e aumento de CO₂, espera-se que a estequiometria seja alcançada após certo tempo de reação. Este estudo nos leva a concluir que a reação de deslocamento gás-água funciona na presença desses catalisadores. Esses catalisadores agem de forma convencional (sem ação do adsorvente), sendo assim a captura de CO₂ não está sendo realizada. Tal fato pode ser relacionado com a saturação de CaO com CO₂ durante o primeiro estágio na reação de reforma a vapor.

4.4.6 Conclusão

Uma nova rota para a preparação de catalisadores Ni-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ com base na autocombustão assistida por microondas foi proposta. A formação da fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ por uma reação entre CaO e alumina permite uma melhor dispersão do excesso de CaO, que promove a absorção de CO₂. Há uma otimização para esse excesso e a melhor proporção corresponde a 75% de CaO. A adição de Ni por impregnação aquosa aumenta a área de superfície e a sorção de CO₂.

Os catalisadores de Ni foram testados em reforma a vapor catalítica do metano com a absorção simultânea de CO₂. A absorção de CO₂ por CaO desloca o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água e da reforma a vapor melhorando a produtividade e a seletividade para o hidrogênio, com uma conversão total de

metano e uma oxidação total de CO em CO₂, em um primeiro estágio. Após a saturação de CaO, a conversão de metano diminui e ambos, CO e CO₂, voltam a ser observados na corrente de saída. O tempo de captura depende tanto do excesso de CaO em condições otimizadas, quanto da razão H₂O/CH₄. O catalisador I-Ni-CA75M é o mais eficiente e funciona bem mesmo a uma temperatura (650 °C) não usual para a reforma a vapor do metano.

Os catalisadores também foram testados na reação de deslocamento gás-água. Os resultados confirmam a funcionalidade dessa reação na presença de cada catalisador.

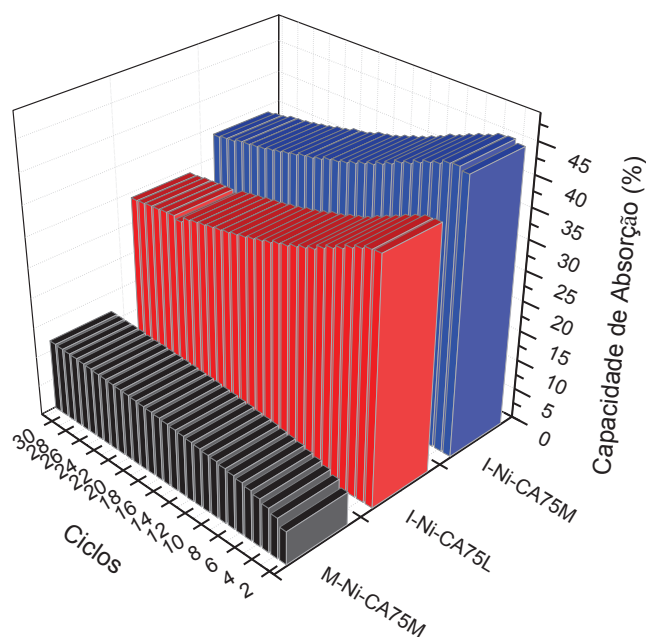
4.5 TESTES DE REATIVIDADE DE LONGA DURAÇÃO USANDO OS CATALISADORES DE MELHORES PERFORMANCES

A Figura 4.60 exibe os perfis dos trinta ciclos de carbonatação-calцинаção dos catalisadores (I-Ni-CA75M e I-Ni-CA75L) de melhores desempenhos. O catalisador M-Ni5-CA75M foi estudado nesse âmbito para efeito comparativo com aqueles catalisadores. As medidas em cinco ciclos de absorção-dessorção de CO₂ a 650 °C mostrou que a razão 75%CaO/25%Ca₁₂Al₁₄O₃₃ era a mais favorável.

A Figura 4.60 mostra um exemplo da influência do método de preparação na quantidade de CO₂ absorvido a 650 °C e a evolução desta absorção em função do número de ciclos de absorção-dessorção. Em resumo da designação dos catalisadores:

- O níquel foi depositado por impregnação dos suportes preparados por autocombustão assistida por microondas (I-Ni-CA75M);
- O níquel foi depositado por impregnação do suporte preparado pelo processo de hidratação e calcinação da literatura⁽⁹⁰⁾ (I-Ni-CA75L);
- O catalisador foi diretamente preparado pelo método de autocombustão assistida por microondas (M-Ni5-CA75M).

Figura 4.60 – Comparação da capacidade cíclica dos catalisadores I-Ni-CA75L, I-Ni-CA75M e M-Ni5-CA75M (Absorção: 650 °C, 30 min, 10% CO₂; dessorção: 800 °C, 10 min, 100% He).



A Tabela 4.8 apresenta a variação da capacidade de absorção dos catalisadores após trinta ciclos de carbonatação/calцинаção.

Tabela 4.8 – Variação da capacidade de absorção (%) e quantidade de CO₂ absorvida (mol/g de CaO) após trinta ciclos de carbonatação/ calcinação.

Catalisadores	1° Ciclo	23° Ciclo	24° Ciclo	30° Ciclo	Varição	Quantidade de CO ₂
I-Ni-CA75M	45	36	35	35	-	0,008
I-Ni-CA75L	40	30	29	29	-	0,007
M-Ni5-CA75M	5	10	11	12	+	0,003

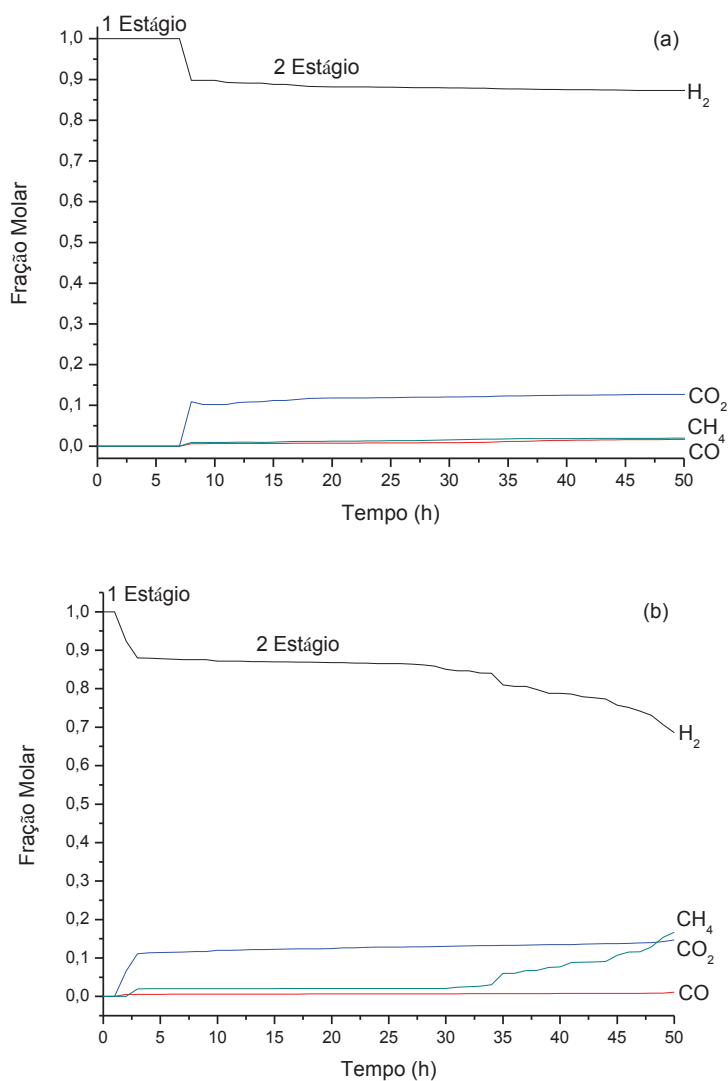
Os catalisadores foram submetidos a um grande número de ciclos de absorção-dessorção para verificar a sua estabilidade. Nenhuma desativação foi observada em função do número de ciclos, ao contrário do que foi observado em testes com as mesmas quantidade de CaO não suportado⁽⁴¹⁾. Assim, observou-se um decaimento similar na capacidade cíclica para as amostras I-Ni-CA75L/M (variação negativa na Tabela 4.8) e após o 24° ciclo verificou-se uma estabilidade com o aumento do número de ciclos. A estabilidade do CaO em repetidos ciclos de absorção-dessorção está associado ao uso do Ca₁₂Al₁₄O₃₃ na matrix^(41,90). A presença da fase Ca₁₂Al₁₄O₃₃ é benéfica, pois impede uma aglomeração rápida dos grãos de CaO e permite uma boa difusão de CO₂ nos materiais. Dessa forma, foi constado um aumento de 55 à 70% da capacidade de absorção dos catalisadores a base de NiO.CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ em comparação a capacidade de absorção de I-NiO.CaO (Tabela 4.7).

MARTAVALTZI e LEMONIDOU⁽¹⁸⁵⁾ estudaram a capacidade de absorção de NiO-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e obtiveram uma capacidade constante em 45 ciclos de absorção-dessorção (31% em aumento de peso). Em nosso trabalho, obtivemos com o catalisador preparado por impregnação (I-Ni-CA75M) uma capacidade de absorção constante de 35% (Tabela 4.8) em peso após 24 ciclos. Este catalisador apresentou um desempenho ligeiramente superior à amostra preparada segundo o procedimento reportado por Li. O Catalisador M-Ni5-CA75M apresentou um comportamento diferente dos dois anteriores. A capacidade de absorção aumenta com o aumento do número de ciclos, porém possui valores significativamente

inferiores aos catalisadores preparados por impregnação do suporte devido ao processo de hidratação não realizado.

Os testes catalíticos de longa duração também foram executados. Através destes testes pode-se analisar o tempo de vida de um determinado catalisador. A Figura 4.61 exibe o comportamento dos catalisadores I-Ni-CA75M e M-Ni5-CA75M durante 50 h de reação. Este teste não foi realizado usando os catalisadores NiO-CaO e I-Ni-CA75L devido a suas desativações ocorrerem a uma duração inferior a 1h e 6h, respectivamente (Figuras 4.44 e 4.48).

Figura 4.61 – Testes de reforma a vapor do metano otimizada por absorção dos catalisadores de longa duração (50h): (a) I-Ni-CA75M e (b) M-Ni5-CA75M. Condições de Reação (CR2): Taxa de fluxo= 26 mL min⁻¹, CH₄ = 1,0 mL min⁻¹, H₂O = 3,0 mL min⁻¹; massa do catalisador = 2,5 g, razão molar H₂O/CH₄ = 3; temperatura = 650 °C.



Após o período de saturação no primeiro estágio (absorção de CO₂ por CaO disponível), o catalisador I-Ni-CA75M mostrou ser mais efetivo em relação ao catalisador M-Ni5-CA75M. A produção de hidrogênio permanece estável (segundo estágio) por um período de 50h quando a reação se processa usando o catalisador obtido por impregnação. Enquanto para a reação utilizando o catalisador obtido por AAM, a produção de hidrogênio é estável até 25h e após este tempo observou-se um decaimento desta produção.

4.5.1 Conclusão

Este estudo mostrou-se importante para a compreensão da influência do método de preparação de catalisadores na capacidade de absorção e reatividade de longa duração. Pode-se perceber que os catalisadores obtidos diretamente por AAM apresentaram uma capacidade de absorção inferior ao catalisador obtido por impregnação úmida do suporte. Isso mostra a importância do processo de hidratação adotado no procedimento de preparação. Como visto, a adição de água produz partículas cristalóides hexagonais regulares de Ca(OH)₂ que após calcinação altera esta estrutura hexagonal em uma rede porosa levando a um aumento na área superficial. O aumento na área superficial é o principal fator para elevação da capacidade de absorção e conseqüentemente um melhor desempenho catalítico na reação de reforma a vapor otimizada por absorção de CO₂.

CAPÍTULO V
CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

O hidrogênio pode ser obtido principalmente a partir de gás de síntese resultante da reforma a vapor do gás natural. A produção de gás de síntese através da reforma do metano é sempre acompanhada de CO₂. Nesse caso, a captura de CO₂ por absorção pode ser uma estratégia útil para melhorar a produção de H₂ e concentrar o CO₂ para uma eventual utilização como produtos químicos ou vetor de energia. O CaO é geralmente escolhido como absorbante de CO₂ devido à sua elevada eficiência na reação de carbonatação e calcinação. Quando a absorção de CO₂ é necessária, a presença de CaO obriga a trabalhar a uma temperatura relativamente baixa (600-700 °C) em comparação com as temperaturas utilizadas na reforma a vapor do metano (> 800 °C). A reforma a vapor e o processo de absorção de CO₂ por CaO envolve as seguintes reações: 1 - CH₄ + H₂O ↔ CO + 3H₂ (ΔH₂₉₈= 206,2 kJ/mol); 2 - CO + H₂O ↔ CO₂ + H₂ (ΔH₂₉₈ = -41,2 kJ/mol); 3 - CaO + CO₂ ↔ CaCO₃ (ΔH₂₉₈ = -178 kJ/mol).

A utilização de absorbante (reação 3) pode conduzir a rendimentos elevados de hidrogênio, devido à captura de CO₂ deslocando o equilíbrio termodinâmico no sentido favorável a produção de hidrogênio. O principal problema com o CaO (proveniente de diversos precursores, calcita e nitrato de cálcio, por exemplo) é a forte diminuição da capacidade de absorção após múltiplos ciclos de carbonatação/calcinação, em resultado da sinterização do material. Para evitar este problema, as propriedades físicas de CaO (área de superfície específica, por exemplo) necessita de ser melhorada, juntamente com ele a dispersão. A deposição de óxido de cálcio sobre um suporte (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) foi proposto. O metal utilizado foi o níquel para a reforma vapor do metano. Nesta tese, o efeito do excesso do absorbante e razão molar H₂O/CH₄ na reforma a vapor do metano com absorção de CO₂ foram discutidos tendo em consideração as diferentes rotas de preparação dos catalisadores. A reforma a vapor com absorção de CO₂ foi estudada a baixa temperatura (650 °C) para a avaliação da eficiência de absorção e atividade dos catalisadores.

Estudos preliminares (item 4.1) atestaram a influência dos precursores de CaO na formação das fases de CaO/CaAl. Através dos resultados de DRX, os suportes preparados com nitrato de cálcio e alumínio assegurou a formação das fases de

CaO e CaAl. O nitrato de cálcio foi o precursor adequado devido a sua elevada solubilidade e dessa forma de fácil decomposição em relação à calcita, para assim reagir com a alumina proveniente do nitrato de alumínio formando o aluminato de cálcio. A elevada solubilidade garantiu que a reação de combustão ocorresse assim como prevista nos cálculos estequiométricos. Porém, as razões mássicas dos precursores não foram adequadas para a produção das fases desejadas de CaO e $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. O estudo de TPR afirmou uma redutibilidade significativa dos catalisadores a temperaturas inferiores a 800 °C. Através dos testes de reforma a vapor realizados no intervalo de temperatura de 800 a 600 °C constatou-se que os catalisadores apresentaram um comportamento similar em relação ao decaimento da conversão de metano, diminuição da concentração de CO e H₂ e aumento de CO₂. Conforme os cálculos das frações molares de cada gás produzido e de metano não transformado, as amostras de baixos teores de CaO (Ni-CA4cc e Ni-CA4n) exibiram um desempenho pouco superior aos demais (maior produção de hidrogênio). O excesso de CaO não influenciou na performance catalítica, ou seja, não foi observado uma maior produção de hidrogênio pela captura de CO₂ por CaO. Dessa forma é necessário aumentar a quantidade de Ca em relação à quantidade de Al nos reativos para garantir CaO livre no produto. Portanto através dos resultados de conversão de CH₄, seletividade de CO₂, CO, fração molar e razão H₂/CO, percebeu-se que os catalisadores a base de NiO-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ agem como catalisadores convencionais e são ideais e ativos para o processo de reforma a vapor.

Com base nos resultados precedentes, o foco principal da tese se concentrou nos estudos da capacidade de absorção e eficiência catalítica usando catalisadores de maiores percentagens de CaO como absorbante (itens 4.2-4.5). Constatou-se por intermédio dos padrões de difração de raios X que fases mistas (Ca-Al) ou estruturas hidratadas não foram detectadas quando utilizado maiores razões de CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (45, 65, 75 e 90% em excesso de CaO), independente da rota de preparação. No item 4.2, alguns parâmetros de síntese foram estudados e relacionados às propriedades de absorção dos suportes. A rota de preparação denominada por metodologia de Li (PHC) levou em consideração o processo de hidratação durante a síntese, ao contrário da rota de autocombustão assistida por microondas (AAM). Verificou-se que o processo de hidratação apresentou um efeito

positivo no aumento da área superficial e conseqüentemente no aumento da capacidade de absorção de CO₂.

Os resultados de capacidade de absorção confirmaram que usando um suporte com excesso de CaO de 75% em relação ao Ca₁₂Al₁₄O₃₃ obtém-se uma capacidade superior aqueles suportes com 90% de CaO. A composição 75% de CaO foi adotada na preparação de catalisadores obtidos por autocombustão assistida por microondas com adição de níquel (5, 10 e 15%). A presença das fases de NiO, CaO e Ca₁₂Al₁₄O₃₃ detectadas nos difratogramas de raios X, confirmou que é possível a preparação direta dos catalisadores por essa rota. Porém, as baixas áreas superficiais e capacidades de absorção desses catalisadores deixaram a desejar e isso mostrou a importância da etapa de hidratação nas propriedades de absorção. Os perfis de TPR para baixas temperaturas (<650 °C) mostrou-se que os catalisadores são facilmente redutíveis. Os resultados de MEV apresentaram forte aglomeração de partículas que pode ser decorrente do efeito de sinterização e corroboram com os valores das áreas superficiais. Quanto à aplicação desses catalisadores na reforma a vapor com absorção de CO₂, o catalisador com menor percentagem de níquel (M-Ni5-CA75M) apresentou um desempenho catalítico superior em todas as etapas reacionais estudadas, apesar do tempo de captura de CO₂ no primeiro estágio ser similar aos demais catalisadores. A distinção é no segundo estágio, onde observou a desativação dos catalisadores (M-Ni10-CA75M e M-Ni15-CA75M) que pode estar associada à deposição de carbono conforme observado por TPO.

O processo de reforma a vapor otimizada por absorção foi viável usando os catalisadores a base de NiO-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ com uma razão CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ superior (nesse caso 75% de CaO). Portanto, a absorção de CO₂ por CaO deslocou o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água e da reforma a vapor melhorando a seletividade para o hidrogênio, com uma conversão total de metano e uma oxidação total de CO em CO₂, em um primeiro estágio. Após a saturação de CaO (total transformação em CaCO₃), a conversão de metano diminuiu e ambos CO e CO₂ apareceu na fase gasosa. Então, o aparecimento do CO₂, a queda de conversão de metano e da mesma forma a produção de hidrogênio confirmou a hipótese de deslocamento do equilíbrio reacional no sentido inverso à formação de hidrogênio.

Também se constatou que a reação de deslocamento gás-água ocorreu na presença de catalisadores a base de NiO-CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃.

Duas novas rotas de preparação de catalisadores também foram estudadas em função da capacidade de absorção e reatividade. Os suportes obtidos por PHC e AAM foram impregnados via úmida produzindo os respectivos catalisadores. Os catalisadores com diferentes razões CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (48, 65, 75 e 90% de CaO) foram obtidos com sucesso. Os resultados de BET mostraram que as áreas superficiais dos catalisadores I-Ni-CA48M, I-Ni-CA65M, I-Ni-CA75M e I-Ni-CA90M são similares aos catalisadores preparados por PHC (I-Ni-CA48L, I-Ni-CA65L, I-Ni-CA75L e I-Ni-CA90L). Isso leva a concluir que a adição de água na impregnação do nitrato de níquel, apresentou o mesmo efeito observado na etapa de preparação dos suportes por PHC. O aumento dessa área superficial influenciou no aumento da capacidade de absorção dos catalisadores obtidos por impregnação do suporte obtido por AAM. O efeito da presença de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ melhorou a capacidade dos adsorventes à base de CaO para a captura de CO₂ após cinco ciclos de carbonatação/calцинаção. Estes óxidos evita a aglomeração das partículas de adsorbente e garante uma grande dispersão de partículas metálicas. Dessa forma, se constatou um aumento de 55 à 70% da capacidade de absorção dos catalisadores a base de NiO.CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃ em comparação a capacidade de absorção de I-NiO.CaO. O efeito de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ sobre a estabilidade da capacidade de absorção foi mais bem compreendida após os testes em 30 ciclos de absorção/dessorção.

Por intermédio dos perfis de TPR permitiu observar que a preparação dos catalisadores obtidos por impregnação úmida do suporte AAM foi mais homogênea e esses catalisadores foram redutíveis a temperaturas inferiores do que aqueles catalisadores PHC, o que evidenciou a maior atividade dos catalisadores AAM.

Quanto ao desempenho dos catalisadores na reforma a vapor do metano com absorção de CO₂, verificou-se que os catalisadores com razões CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (48, 65% e 90% de CaO) apresentaram um tempo de captura de CO₂ inferior aqueles de razão CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ equivalente a 75 % em excesso de CaO. Dessa forma, uma percentagem otimizada correspondente a 75% de CaO forneceu os resultados mais prometedores. As razões H₂/CO dos catalisadores com excesso de CaO (48, 65, 75, 90%) foram superiores aos catalisadores com 4 a 27% de CaO, o

que realmente mostrou a importância do excesso de CaO nas propriedades de absorção e catalítica.

Os sistemas catalíticos de maiores percentagens de CaO (catalisadores AAM, I-Ni-CA75,90M; e catalisadores PHC, I-Ni-CA75,90L) foram selecionados para um estudo posterior, levando em consideração parâmetros como razão adsorvente/metano e razão H_2O/CH_4 . O tempo de captura depende tanto do excesso de CaO em condições otimizadas e das razões adsorvente/metano e razão H_2O/CH_4 . Maiores razões adsorvente/metano reduziu o tempo de captura de CO_2 em um primeiro estágio. O catalisador I-Ni-CA75M apresentou um desempenho superior em relação aos demais, em virtude do seu maior tempo de captura no primeiro estágio, maior estabilidade na produção de hidrogênio no segundo estágio e após os dois ciclos de absorção/dessorção (processo de regeneração). Este processo de regeneração foi realizado com sucesso conforme os resultados de DRX e FTIR. O catalisador I-Ni-CA75M também apresentou maior tempo de vida nos testes de longa duração, ou seja, a produção de hidrogênio permaneceu estável por um período de 50h após o segundo estágio.

Os resultados, para o desempenho dos catalisadores I-Ni-CA90M, I-Ni-I-Ni-CA75 e I-Ni-CA90L, mostraram uma desativação em decorrência da formação de carbono ou formação de uma camada de carbonato que causa a obstrução da entrada dos poros ou canais de difusão e conseqüente inibição da absorção de CO_2 ou ainda o efeito de sinterização das partículas de CaO durante o processo de regeneração o que pode levar uma diminuição da área superficial e conseqüentemente da capacidade de absorção.

A forma de preparação influenciou nos desempenhos dos catalisadores. Como foi visto os catalisadores preparados por impregnação (I-Ni-CA75M, por exemplo) foram os mais ativos na reforma a vapor com captura simultânea de CO_2 em comparação aos catalisadores obtidos por AAM com adição de níquel (M-Ni5,10,15-CA75M). Isso está relacionado ao maior tempo de captura (maior valor da capacidade de absorção de CO_2) em virtude da maior área superficial. Dessa forma, a adição de água na etapa de preparação dos catalisadores é um fator a ser levado em consideração na otimização das propriedades catalíticas.

Nos experimentos de reforma a vapor otimizada por absorção de CO_2 , usando o catalisador com excesso de 75% de CaO em relação ao $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ e preparado

por impregnação úmida do suporte (I-Ni-CA75M), uma razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$ forneceu os melhores resultados em relação a uma razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$. Como observado, o tempo de captura foi maior (16h) para a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$ do que $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$ (7h de captura).

Os excelentes resultados apresentados pelo catalisador preparado por impregnação úmida do suporte (I-NI-CA75M) mostrou ser o mais eficiente e funcionou mesmo a uma temperatura (650 °C) não usual para a reforma a vapor do metano. Portanto, a preparação de catalisadores pela nova rota proposta neste trabalho é uma alternativa inovadora para obter um longo período de captura de CO_2 e conseqüentemente concentrações mais elevadas de hidrogênio de alta pureza nesta temperatura de funcionamento.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- (1) Gás natural: um combustível para automóveis. Disponível em: <http://www.brasilecola.com/quimica/gas-natural-combustivel.htm>
Acesso em 09 de setembro de 2010.
- (2) Gás natural. Disponível em: <http://www.gasnet.com.br>
Acesso em 09 de setembro de 2010.
- (3) U.S. Energy Information Administration, International Energy Outlook 2010
<http://www.eia.gov/oiaf/ieo/index.html>
- (4) HAVRAN, V.; DUDUKOVIC, M. P.; LO, C. S. Conversion of methane and carbon dioxide to higher value products. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 7089–7100, 2011.
- (5) Agencia Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Gás Natural. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>
Acesso em 26 de agosto de 2010.
- (6) MARTINS, M. P. S. Expansão do setor de gás. **Revista Brasileira de Energia**, v. 12, p.5, 2006.
- (7) ARMOR, J. N. Catalysis and the hydrogen economy. **Catalysis letters**, v. 101, p. 131-135, 2005.
- (8) VASCONCELOS, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia. 2006, 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.
- (9) CASTILHO, S. P. N. Biogenesis calcium waste materials for CO₂ capture. 2012, 93 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Universidade de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa.
- (10) CO₂ Emissions from fuel combustion. International Energy Agency, 2011.
- (11) International Energy Agency. IEA Statistics: CO₂ emissions from fuel combustion, 2009 edition.
- (12) Di FELICE, L. Captage de CO₂ et reformage catalytique des hydrocarbures produits pendant la vapogazéification de la biomasse en lit fluidisé. 2010, 184 f. Tese (Doutorado em Química dos Materiais e Catálise) – Université de Strasbourg, Strasbourg.
- (13) JOHNSON, F. Perspectives on CO₂ capture and storage. **Greenhouse Gas Science Technology**, v. 1, p. 119–133, 2011.

- (14) ELZINGA, G. D.; REIJERS, H. T. J.; COBDEN, P. D.; HAIJE, W. G.; VAN DEN BRINK, R. W. CaO sorbent stabilization for CO₂ capture applications, **Energy Procedia**, v. 4, p. 844-851, 2011.
- (15) GUPTA, H.; FAN, L. S. Carbonation-calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 4035-4042, 2002.
- (16) IYER, M. V.; GUPTA, H.; SAKADJIAN, B. B.; FAN, L. S. **Multicycle study on the simultaneous carbonation and sulfation on high-reactivity CaO**. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 43, p. 3939-3947, 2004.
- (17) BALASUBRAMANIAN, B.; LOPEZ, A.; KAYTAKOGLU, S.; HARRISON, D. P. Hydrogen from methane in a single-step process. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 3543, 1999.
- (18) ADRIS, A. M.; ELNASHAIE, S. S. E. H. ; HUCHES, R. A fluidized bed membrane reactor for in steam reforming of methane. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 69, p. 1061-1070, 1991.
- (19) ADRIS, A. M.; LIM, C. J. ; GRACE, J. R. The fluidized bed membrane reactor system: a pilot scale experimental study. **Chemical Engineering Science**, v. 49, p. 5833-5843, 1994.
- (20) CHEN, Z.; YAN, Y.; ELNASHAIE, S. S. E. H. Novel circulating fast fluidized bed membrane reformer for efficient production of hydrogen from steam reforming of methane, **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 4335-4349, 2003.
- (21) DOGAN, M.; POSARAC, D.; GRACE, J. R.; ADRIS, A. M.; LIM, C. J. Modeling of autothermal steam methane reforming in a fluidized bed membrane reactor. **International Journal of Chemical Reactor Engineering A2**, v. 1, p. 1-14, 2003.
- (22) YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTLCs) at high temperatures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 204-209, 2001.
- (23) YONG, Z.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature - a review, **Separation and Purification Technology**, v. 26, p. 195-205, 2002.
- (24) FENG, B.; AN, H.; TAN, E. Screening of CO₂ adsorbing materials for zero emission power generation systems. **Energy and fuels**. v. 21, p. 426-434, 2007.
- (25) RAO, A. B.; RUBIN, E. S. A technical, economic and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 4467-4475, 2002.
- (26) HOSSAIN, M. M.; LASA, H. I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations - a review. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 4433-4451, 2008.

- (27) LYNDFELT, A.; LECKNER, B.; MATTISSON, T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 3101-3113, 2001.
- (28) KRONBERGER, B.; LOFFLER, G.; HOFBAUER, H. Simulation of mass and energy balances of chemical-looping combustion system. **International Journal Energy for a Clean Environment**, v. 6, p. 1-14, 2005.
- (29) JERNDAL, E.; MATTISON, T.; LYNDFELT, A. Thermal analysis of chemical looping combustion. **Chemical Engineering Research Design**, v. 84, p. 795-806, 2006.
- (30) ADANEZ, J.; GARCIA-LABIANO, F.; DE DIEGO, L. F.; GAYAN, P.; ABAD, A.; CELAYA, J. Development of oxygen carrier for chemical-looping combustion. In: Thomas D, Editor. The CO₂ capture and storage project (CCP) for carbon dioxide storage in deep geologic formations for climate change mitigation. Capture and separation of carbon dioxide from combustion sources, vol. I. London: Elsevier science; 2005, p. 587-604.
- (31) DE DIEGO, L. F.; GARCIA-LABIANO, F.; ADANEZ, J.; GAYAN, P.; ABAD, A.; CORBELLA, B. M.; PALACIO, J. M. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Fuel**, v. 83, p. 1749-1757, 2004.
- (32) GAYÁN, P.; DE DIEGO, L. F.; GARCIA-LABIANO, F.; ADANEZ, J.; ABAD, A.; DUESO, C. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. **Fuel**, v. 87, p. 2641-2650, 2008.
- (33) ABAD, A.; ADÁNEZ, J.; GARCÍA-LABIANO, F.; DE DIEGO, L. F.; GAYÁN, P.; CELAYA, J. Mapping of the range of operation conditions for Cu, Fe, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 533-549, 2007.
- (34) GALLEI, E.; STUMPF, G. Infrared spectroscopic studies of the adsorption of carbon dioxide and the coadsorption of carbon dioxide and water on CaY- and NiY-zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 55, p. 415-420, 1976.
- (35) SIRCAR, S.; GOLDEN, T. C.; RAO, M. B. Activated carbon for gas separation and storage. **Carbon**, v. 34, p. 1-12, 1996.
- (36) OLIVEIRA, E. L. G.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. **Separation and Purification Technology**, v. 2008. v. 62, p. 137-147, 2008.
- (37) YONG, Z.; RODRIGUES, A. E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 1865-1876, 2002.
- (38) YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (HTLcs) at high temperatures. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 40, p. 204-209, 2001.

- (39) REDDY, M. K. R.; XU, Z. P.; LU, G. Q.; DINIZ DA COSTA, J. C. D. Layered double hydroxides for CO₂ capture: structure evolution and regeneration. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 7504-7509, 2006.
- (40) REDDY, M. K. R.; XU, Z. P.; LU, G. Q.; DINIZ DA COSTA, J. C. D. Influence of water on high-temperature CO₂ capture using layered double hydroxide derivatives. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 47, p. 2630–2635, 2008.
- (41) MARTAVALTZI, C. S.; LEMONIDOU, A. Development of new CaO based sorbent materials for CO₂ removal at high temperature. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p. 119–127, 2008.
- (42) FLORIN, N.; FENNELL, P. Synthetic CaO-based sorbent for CO₂ capture. **Energy Procedia**, v. 4, p. 830-838, 2011.
- (43) ABANADES, J. C.; ANTHONY, J. E.; LU, D. Y.; SALVADOR, C.; ALVAREZ, D. Capture of CO₂ from combustion gases in a fluidized bed of CaO. **Environmental and Energy Engineering**, v. 50, p. 1614-1622, 2004.
- (44) ABANADES, J. C.; RUBIN, E. S.; ANTHONY, E. J. Sorbent cost and performance in CO₂ capture systems. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 43, p. 3462-3466, 2004.
- (45) FLORIN, N. H.; HARRIS, A. T. Screening CaO-Based Sorbents for CO₂ Capture in Biomass Gasifiers. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 2734-2742, 2008.
- (46) CURRAN, G. P.; FINK, C. E.; GORIN, E. 1966. CO₂ acceptor gasification process. In: Schora, F.C. (Ed.), Fuel Gasification. **American Chemical Society**, Washington, DC, p.141.
- (47) ABANADES, J. C.; GRASA, G.; ALONSO, M., RODRIGUEZ, N., ANTHONY, E. J., ROMEO, L. M. Cost structure of a post combustion CO₂ capture system using CaO. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 5523–5527, 2007.
- (48) MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J. Long-term behavior of CaO-based pellets supported by calcium aluminate cements in a long series of CO₂ capture cycles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 8906-8912, 2009.
- (49) SUN, P.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. ANTHONY, E. J. Determination of intrinsic rate constants of the CaO–CO₂ reaction. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 47-56, 2008.
- (50) LABIANO, G. F.; ABAD, A.; DE DIEGO, L. F.; GAYAN, P.; ADANEZ, J. Calcination of calcium-based sorbents at pressure in a broad range of CO₂ concentrations. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2381-2393, 2002.
- (51) BARIN, I. Thermochemical data of pure substances. Weinheim VCH 1989.

- (52) ZAMBONI, I.; COURSON, C.; KIENNEMANN, A. Synthesis of Fe/CaO active sorbent for CO₂ absorption and tars removal in biomass gasification. **Catalysis Today**, v. 176, p. 197–201, 2011.
- (53) LU, H.; REDDY, E. P.; SMIRNIOTIS, P. G. Calcium oxide based sorbents for capture of carbon dioxide at high temperatures. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 3944-3949, 2006.
- (54) ABANADES, J. C.; ALVAREZ, D. Conversion limits in the reaction of CO₂ with lime. **Energy & Fuels**, v. 17, p. 308-315, 2003.
- (55) SILABAN, A.; HARRISON, D. P. High temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂(g). **Chemical Engineering Communication**, v. 137, p. 177-190, 1995.
- (56) SILABAN, A.; NARCIDA, M.; HARRISON, D. P. Characteristics of the reversible reaction between CO₂(g) and calcined dolomite. **Chemical Engineering Communication**, v. 146, p. 149-162, 1996.
- (57) ALVAREZ, D.; ABANADES, J. C. Determination of the Critical Product Layer Thickness in the Reaction of CaO with CO₂. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 5608-5615, 2005.
- (58) FILITZ, R.; KIERZKOWSKA, A. M.; BRODA, M.; MÜLHER, C. R. Highly efficient CO₂ sorbents: development of synthetic, calcium-rich dolomites. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 559-565, 2011.
- (59) ALVAREZ, D.; PEÑA, M.; BORREGO, A. G. Behavior of different calcium-based sorbents in a calcination/carbonation cycle for CO₂ capture. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 1534-1542, 2007.
- (60) DOBNER, S.; STERNS, L.; GRAFF, R.; SQUIRES, A. M. Cyclic Calcination and Recarbonation of Calcined Dolomite. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 16, p. 479-486, 1977.
- (61) HUGHES, R. W.; LU, D.; ANTHONY, L. J.; WU, Y. Improved long-term conversion of limestone-derived sorbents for in situ capture of CO₂ in a fluidized bed combustor. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 43, p. 5529-5539, 2004.
- (62) BARKER, R. The reactivity of calcium oxide towards carbon dioxide and its use for energy storage. **Journal of Applied Chemistry Biotechnology**, v. 24, p. 221–227, 1974.
- (63) FENG, B.; LIU, W.; LI, X.; AN, H. Overcoming the problem of loss-in-capacity of calcium oxide in CO₂ capture. **Energy Fuels**, v. 20, p. 2417-2420, 2006.

- (64) LI, Z.; CAI, N.; HUANG, Y. Effect of preparation temperature on cyclic CO₂ capture and multiple carbonation-calcination cycles for a new Ca-based CO₂ sorbent. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 1911-1917, 2006.
- (65) MARTAVALTZI, C. S.; LEMONIDOU, A. A. Parametric study of the CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ synthesis with respect to high CO₂ sorption capacity and stability on multicycle operation. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 47, p. 9537-9543, 2008.
- (66) DI FELICE, L.; COURSON, C.; JAND, N.; GALLUCCI, K.; FOSCOLO, P. U.; KIENNEMANN, A. Catalytic biomass gasification: Simultaneous hydrocarbons steam reforming and CO₂ capture in a fluidised bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, p. 375-383, 2009.
- (67) MARQUARD-MOELLENSTEDT, T.; SPECHT, M.; ZUBERBUEHLER, U.; KOPPATZ, S.; PFEIFER, C.; RAUCH, R.; SOUKUP, G.; HOFBAUER, H.; KOCH, M. Transfer of the absorption enhanced reforming (AER)- process from the pilot scale to an 8 mwth gasification plant in Guessing, Austria, Proceedings of the 14th European Conference on Biomass for Energy Industry and Climate Protection, Valencia, Spain, 02-06 June, 2008.
- (68) WU, S. F.; BEUM, T. H.; YANG, J. I.; KIM, J. N. Properties of Ca-base CO₂ sorbent using Ca(OH)₂ as precursor. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 46, p. 7896-7899, 2007.
- (69) WU, S. F.; LI, Q. H.; KIM, J. N.; YI, K. B. Properties of a nano CaO/Al₂O₃ CO₂ sorbent. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 47, p. 180-184, 2008.
- (70) SATRIO, J. A.; SHANKS, B. H.; WHEELLOCK, T. D. Development of a novel combined catalyst and sorbent for hydrocarbon reforming. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 3901-3911, 2005.
- (71) SATRIO, J. A.; SHANKS, B. H.; WHEELLOCK, T. D. A combined catalyst and sorbent for enhancing hydrogen production from coal or biomass. **Energy Fuels**, v. 21, p. 322-326, 2007.
- (72) SUN, P.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. ANTHONY, E. J. Removal of CO₂ by calcium-based sorbents in the presence of SO₂. **Energy Fuels**, v. 21, p. 163-170, 2007.
- (73) SUN, P.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. ANTHONY, E. J. Investigation of attempts to improve cyclic CO₂ capture by sorbent hydration and modification. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 47, p. 2024-2032, 2008.
- (74) FLORIN, N. H.; HARRIS, A. T. Enhanced hydrogen production from biomass from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 287-316, 2008.
- (75) LU, D. Y.; HUGHES, R. W.; ANTHONY, E. J. Ca-based sorbent looping combustion for CO₂ capture in pilot-scale dual fluidized beds. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 1386-1395, 2008.

- (76) HARRISON, D. P. Sorption-enhanced hydrogen production: A review. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 47, p. 6486-6501, 2008.
- (77) MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J.; LONCAREVIC, D. CO₂ looping cycles with CaO-based sorbent pre-treated in CO₂ at high temperature. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 3236-3245, 2009.
- (78) REDDY E. P.; SMIRNIOTIS, P. G. High-temperature sorbents for CO₂ made of alkali metals doped on CaO supports. **Journal of Physical Chemical B**, v. 108, p. 7794-7800, 2004.
- (79) LI, L.; KING, D. L.; NIE, Z.; LI, X. S.; HOWARD, C. MgAl₂O₄ spinel-stabilized calcium oxide adsorbents with improved durability for high-temperature CO₂ capture, **Energy Fuel**, v. 24, p. 3698–3703, 2010.
- (80) WU, C.; WILLIAMS, P. T. A novel Ni–Mg–Al–CaO catalyst with the dual functions of catalysis and CO₂ sorption for H₂ production from the pyrolysis–gasification of polypropylene. **Fuel**, v. 89, p. 1435–1441, 2010.
- (81) JOO, O. S., JUNG, K.D. Stability of ZnAl₂O₄ catalyst for reverse-water-shift reaction (RWGSR). **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 24, p. 86–90, 2003.
- (82) GALETTI, A. E.; GOMEZ, M. F.; ARRÚA, L. A.; ABELLO, M. C. Ni catalysts supported on modified ZnAl₂O₄ for ethanol steam reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 380, p. 40–47, 2010.
- (83) LI, Y.; SUN, R.; LIU, C.; LIU, H.; LU, C. CO₂ capture by carbide slag from chlor-alkali plant in calcination/carbonation cycles. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 9, p. 117–123, 2012.
- (84) ZHOU, Z.; QI, Y.; XI, M.; CHENG, Z.; YUAN, W. Synthesis of CaO-based sorbents through incorporation of alumina/aluminate and their CO₂ capture performance. **Chemical Engineering Science**, v. 74, p. 172–180, 2012.
- (85) MASTIN, J.; ARANDA, A.; MEYER, J. New synthesis method for CaO-based synthetic sorbents with enhanced properties for high-temperature CO₂-capture. **Energy Procedia**, v. 4, p. 1184–1191, 2011.
- (86) LIU, B. S; AU, C. T. Carbon deposition and catalyst stability over La₂NiO₄/ γ-Al₂O₃ during CO₂ reforming of methane to syngas. **Applied Catalysis A: General**, v. 244, p. 181–195, 2003.
- (87) BARROS, B. S.; MELO, D. M. A.; LIBS, S.; KIENNEMANN, A. CO₂ reforming of methane over La₂NiO₄/α-Al₂O₃ prepared by microwave assisted self-combustion method. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, p. 69–75, 2010.
- (88) GUO, C.; ZHANG, X.; ZHANG, J.; WANG, Y. Preparation of La₂NiO₄ catalyst and catalytic performance for partial oxidation of methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 269, p. 254–259, 2007.

- (89) ZHU, D. C.; XU, X. Y.; FENG, S. J.; LIU, W.; CHEN, C. S. La_2NiO_4 tubular membrane reactor for conversion of methane to syngas. **Catalysis Today**, v. 82, p. 151–156, 2003.
- (90) LI, Z.; CAI, N.; HUANG, Y.; HAN, H. Synthesis, experimental studies and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent. **Energy Fuels**, v. 19, p. 1447, 2005.
- (91) MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J. SO_2 retention by reactivated CaO based sorbent from multiple CO_2 capture cycles. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 1420-1425, 2007.
- (92) SPEISER, C.; BAUMANN, T.; NIESSNER, R. Morphological and chemical characterization of calcium-hydrate phases formed in alteration processes of deposited municipal solid waste incinerator bottom ash. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 5030, 2000.
- (93) BARROS, B. S. Reforma a seco e a vapor do metano sobre os precursores catalíticos $\text{LaNiO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{NiO}_4/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por autocombustão assistida por microondas. 2009, 212 f. Tese em cotutela (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte e Universidade de Strasbourg, Natal e Strasbourg.
- (94) DAJIANG, M.; YAOQIANG, C.; JUNBO, Z.; ZHENLING, W.; DI, M.; GONG, M. Catalytic Partial Oxidation of Methane over $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Rare Earths**, v. 25, p. 311–315, 2007.
- (95) KUMAR, S.; KUMAR, S.; PRAJAPATI, J. K. Hydrogen production by partial oxidation of methane: Modeling and simulation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 6655–6668, 2009.
- (96) DI, M.; DAJIANG, M.; XUAN, L.; MAOCHU, G.; YAOQUING, C. Partial oxidation of methane to syngas over monolithic $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst - Effect of rare earths and other basic promoters. **Journal of Rare Earths**, v. 24, p. 451–455, 2006.
- (97) SOKOLOVSKII, V.D.; COVILLE, N. J.; PARMALIANA, A.; ESKENDIROV, I.; MAKOA, M. Methane partial oxidation. Challenge and perspective. **Catalysis Today**, v. 42, p. 191-195, 1998.
- (98) KOH, A. C.W.; CHEN, L.; LEONG, W. K.; JOHNSON, B. F.G.; KHIMYAK, T.; LIN, J. Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel–cobalt catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 725–730, 2007.
- (99) DE GROOTE, A. M.; FROMENT, G. F. Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 245-264, 1996.
- (100) SUN, L.; TAN, Y.; ZHANG, Q.; XIE, H.; HAN, Y. Combined air partial oxidation and CO_2 reforming of coal bed methane to synthesis gas over co-precipitated Ni-Mg-

ZrO₂ catalyst. **International journal of hydrogen energy**, v. 36, p. 12259-12267, 2011.

(101) PEÑA, M. A.; GÓMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Applied Catalysis A: General**, v. 144, p. 7-57, 1996.

(102) CHAN, S. H.; WANG, H. M. Carbon monoxide yield in natural gas autothermal reforming process. **Journal of Power Sources**. v. 101, p. 188-195, 2001.

(103) KRUMPELT, M.; KRAUSE, T.; KOPASZ, J.; CARTER, D. AHMED, S. Catalytic autothermal reforming of hydrocarbon fuels for fuel cells. In: Spring National Meeting. American Institute of Chemical Engineering, 2002.

(104) AYABE, S.; OMOTO, H.; UTAKA T.; KIKUCHI R.; SASAKI K.; TERAOKA Y.; EGUCHI K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 241, p. 261-269, 2003.

(105) LI, Y.; WANG, Y.; ZHANG, X.; MI, Z. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 2507–2514, 2008.

(106) GAO, J.; GUO, J.; LIANG, D.; HOU, Z.; FEI, J.; ZHENG, X. Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized-bed reactor over the combined CeO₂–ZrO₂/SiO₂ supported Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5493–5500, 2008.

(107) MOSAYEBI, Z.; REZAEI, M.; RAVANDI, A. B.; HADIAN, N. Autothermal reforming of methane over nickel catalysts supported on nanocrystalline MgAl₂O₄ with high surface area. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1236-1242, 2012.

(108) HALABI, M. H.; DE CROON, M. H. J. M.; VAN DER SCHAAF, J.; COBDEN, P. D.; SCHOUTEN, J. C. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 568–578, 2008.

(109) TAKEGUCHI, T.; FURUKAWA, S-N.; INOUE, M.; EGUCHI, K. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO–CeO₂–ZrO₂ solid solution. **Applied Catalysis A: General**, v. 240, p. 223–233, 2003.

(110) SOUZA, M. M.V.M.; SCHMAL, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, p. 19–24, 2005.

(111) CAI, X.; DONG, X.; LIN, W. Autothermal Reforming of Methane over Ni Catalysts Supported on CuO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, p. 122-126, 2006.

(112) PALM, C.; CREMER, P.; PETERS, R.; STOLTEN, D. Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds. **Journal of Power Sources**, v. 106, p. 231-237, 2002.

- (113) ROSTRUP NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. **Advanced Catalysis**, v. 47, p. 65-139, 2002.
- (114) NAGAI, M.; NAKAHIRA, K.; OZAWA, Y.; NAMIKI, Y.; SUZUKI, Y. CO₂ reforming of methane on Rh/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 4998–5000, 2007.
- (115) JUAN-JUAN, J.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C. ILLÁN-GÓMEZ, M. J. Catalytic activity and characterization of Ni/Al₂O₃ and NiK/Al₂O₃ catalysts for CO₂ methane reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 264, p. 169-174, 2004.
- (116) MONDAL, K. C.; CHOUDHARY, V. R.; JOSHI, U. A. CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable supported CoOx (accompanied with MgO, ZrO₂ or CeO₂) catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, p. 47–52, 2007.
- (117) DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; FIERRO, J. L. G. Ni-based catalysts for reforming of methane with CO₂. **International journal of hydrogen energy**, v. 37, p. 15966-15975, 2012.
- (118) SANG, L.; SUN, B. ; TAN, H .; DU, C.; WU, Y.; MA, C. Catalytic reforming of methane with CO₂ over metal foam based monolithic catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 13037-13043, 2012.
- (119) LI, H.; WANG, J. Study on CO₂ reforming of methane to syngas over Al₂O₃–ZrO₂ supported Ni catalysts prepared via a direct sol–gel process. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 4861–4867, 2004.
- (120) WANG, S.; LU, G. Q. M. CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 269-277, 1998.
- (121) WANG, S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the Art. **Energy and Fuels**, v. 10, p. 896-904, 1996.
- (122) SEOK, S-H.; CHOI, S. H.; PARK, E. D.; HAN, S. H.; LEE, J. S. Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for stable carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, v. 209, p. 6-15, 2002.
- (123) ROSTRUP-NIELSEN, J. R. In: *Catalysis, Science and Technology* (Anderson, J.R.; Boudart, M., eds.). Springer, Berlin Heidelberg New York, .v. 5, p. 1-117, 1984.
- (124) HEGARTY, M. E .S.; O’CONNOR, A. M.; ROSS, J. R. H. Syngas production from natural gas using ZrO₂ - supported metal. **Catalysis Today**, v. 42, p. 225-232, 1998.
- (125) TEIXEIRA, A. C. S. C. Avaliação de catalisadores de reforma a vapor de gás natural por meio de ensaio catalítico padrão e caracterização físico-química,

Dissertação de mestrado, São Paulo, 164 f. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 1993.

(126) GUO, Y. G.; ZHOU, L.; KAMEYAMA, H. Thermal and hydrothermal stability of a metal monolithic anodic alumina support for steam reforming of methane.

Chemical Engineering Journal, v. 168, p. 341–350, 2011.

(127) BOYANO, A.; BLANCO-MARIGORTA, A. M.; MOROSUK, T.; TSATSARONIS, G. Exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming process for hydrogen production. **Energy**, v. 36, p. 2202-2214, 2011.

(128) MATSUMURA, Y.; NAKAMORI, T. Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 258, p. 107–114, 2004.

(129) SIMSEK, E.; AVCI, A. K.; ÖNSAN, Z. I. Investigation of catalyst performance and microstructured reactor configuration for syngas production by methane steam reforming. **Catalysis Today**, v. 178, p. 157–163, 2011.

(130) TSANG, S. C.; CLARIDGE, J. B.; GREEN, M. L. H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. **Catalysis Today**, v. 23, p. 3-15, 1995.

(131) UIL-HAQUE, I.; TRIMM, D. L. EP-470626. Assignee: Haldor Topshoe AS, 1992.

(132) BOROWIECKI, T.; GOLEBIOWSKI, A. Influence of Molybdenum and Tungsten Additives on the Properties of Nickel Steam Reforming Catalysts. **Catalysis Letters**. v. 25, p. 309-313, 1994.

(133) TWIGG, M.V.; RICHARDSON, J.T. Effects of alumina in coprecipitated NiO-Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 190, p. 61-72, 1999.

(134) MALUF, S. S.; ASSAF, E. M. Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming. **Fuel**, v. 88, p. 1547–1553, 2009.

(135) KUGAI, J.; SUBRAMANI, V.; SONG, C.; ENGELHARD, M. H.; CHIN, Y. H. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni–Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 238, p.430-440, 2006.

(136) FIERRO, V.; AKDIM, O.; PROVENDIER, H.; MIRODATOS, C. Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts. **Journal of Power Sources**, v. 145, p. 659-666, 2005.

(137) BOROWIECKI, T.; GAC, W.; GOTEBIOWSKI, A. Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons. III: Reduction of Ni–Mo/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 270, p. 27–36, 2004.

- (138) BOROWIECKI, T.; GOLEBIOWSKI, A.; RYCZKOWSKI, J.; STASINSKA, B. The influence of promoters on the coking rate of nickel catalysts in the steam reforming of hydrocarbons. **Studies in Surface Science Catalysis**, v. 119, p. 711-716, 1999.
- (139) ZHAI, X.; DING, S.; LIU, Z.; JIN, Y.; CHENG, Y. Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 482-489, 2011.
- (140) MATTISON, T., LYNDFELT, A. Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂. In Proceedings of the 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, Sweden, 2001.
- (141) JIN, H.; ISHIDA, M. A new type of coal gas fueled chemical-looping combustion. **Fuel**, v. 83, p. 2411-2417, 2004.
- (142) MATTISSON, T.; JOHANSSON, M.; LYNDFELT, M. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating and oxygen-Application of chemical looping combustion. **Energy & Fuel**, v. 17, p. 643-651, 2003.
- (143) BHARADWAJ, S. S.; SCHMIDT, L. D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. **Fuel Processing Technology**, v. 42, p. 109-127, 1995.
- (144) JOHNSEN, K.; RYU, H. J.; GRACE, J. R.; LIMB, C. J. Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂-acceptor. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 1195-1202, 2006.
- (145) CESÁRIO, M. R.; COURSON, C.; BARROS, B. S.; MELO, D. M. A.; KIENNEMANN, A. . Hydrogen production with simultaneous CO₂ capture over Ni/CaO.Ca₁₂Al₁₄O₃₃. In: 16 Congresso Brasileiro de Catálise - Campos do Jordão-SP, 2011.
- (146) VIPARELLI, P.; VILLA, P.; BASILE, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.; NANNI, P.; VIVIANI, M. Catalyst based on BaZrO₃ with different elements incorporated in the structure: II. BaZr_(1-x)Rh_xO₃ systems for the production of syngas by partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 280, p. 225-232, 2005.
- (147) MARTAVALTZI, C. S.; PAMPAKA, E. P.; KORKAKAKI, E. S.; LEMONIDOU, A. Hydrogen production via steam reforming of methane with simultaneous CO₂ capture over CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2589-2595, 2010.
- (148) LOPEZ, O. A.; HARRISON, D. P. Hydrogen production using sorption-enhanced reaction. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 40, p. 5102-5109, 2001.
- (149) JOHNSEN, K.; RYU, H. J.; GRACE, J. R.; LIM, C. J. Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂-acceptor. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 1195-1202, 2006.

- (150) LI, Z.; CAI, N.; YANG, J. Continuous production of hydrogen from sorption-enhanced steam methane reforming in two parallel fixed-bed reactors operated in a cyclic manner. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 8788-8793, 2006.
- (151) BALASUBRAMANIAN, B.; LOPEZ, A.; KAYTAKOGLU, S.; HARRISON, D. P. Hydrogen from methane in a single-step process. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 3543-3552, 1999.
- (152) YI, K. B.; HARRISON, D. P. Low pressure sorption enhanced hydrogen production. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 1665-1669, 2005.
- (153) SATRIO, J. A.; SHANKS, B. H.; WHEELLOCK, T. D. Development of a novel combined catalyst and sorbent for hydrocarbon reforming. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 3901-3911, 2005.
- (154) SATRIO, J. A.; SHANKS, B. H.; WHEELLOCK, T. D. A combined catalyst and sorbent for enhancing hydrogen production from coal or biomass. **Energy Fuels**, v. 21, p. 322-326, 2007.
- (155) MARQUARD- MOELLENSTEDT, T.; SICHLER, P.; SPECHT, M.; MICHEL, M.; BERGER, R.; HEIN, K. R. G.; HOFTBERGER, E.; RAUCH, R.; HOFBAUER, H. Proceedings of 2nd world conference on biomass for energy, industry and climate protection, Rome, Italy, 10-14 May 2004.
- (156) ACHARYA, B.; DUTTA, A.; BASU, P. Chemical-looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in-process carbon dioxide capture. **Energy Fuels**, v. 23, p. 5077-5083, 2009.
- (157) BALASUBRAMANIAN, B.; ORTIZ, A. L.; KAYTAKOGLU, S.; HARRISON, D. P. Hydrogen from methane in a single-step process. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 3543-3552, 1999.
- (158) JOHNSEN, K.; RYU, H. J.; GRACE, J. R.; LIM, C. Sorption-enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂-acceptor. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 1191-1198, 2006.
- (159) YI, K. B.; HARRISON, D. P. Low-pressure sorption-enhanced hydrogen production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 1665-1669, 2005.
- (160) LI, Z.-S.; CAI, N.-S.; YANG, J.-B. Continuous Production of Hydrogen from Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming in Two Parallel Fixed-Bed Reactors Operated in a Cyclic Manner. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 8788-8793, 2006.
- (161) LI, C.; HIRABAYASHI, D.; SUZUKI, K. A crucial role of O²⁻ and O₂²⁻ on mayenite structure for biomass tar steam reforming over Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃. **Applied Catalysis B.**, v. 88, p. 351-360, 2009.

- (162) CHEN, H.; ZHAO, C. Development of a CaO-based sorbent with improved cyclic stability for CO₂ capture in pressurized carbonation. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 197-205, 2011.
- (163) MANOVIC, V.; ANTHONY, E.J. CaO-based pellets supported by calcium aluminates cements for high-temperature CO₂ capture. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 7117-7122, 2009.
- (164) JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensel fuel - oxidizer mixture. **Combustion and flame**, v. 40, p. 71-79, 1981.
- (165) KIMINAMI, R. H. G. A.; FOLZ, D. C.; CLARCK, D. E. Microwave synthesis of alumina powders. **Ceramic Bulletin**, v. 70, p. 63-67, 2000.
- (166) SOUSA, V. C. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, p. 235-241, 1999.
- (167) SEGADÃES, A. M.; MORELLI, M. R.; KIMINAMI, R. G. A. Combustion synthesis of aluminum titanate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 771-781, 1998.
- (168) MONOHARAN, S. S.; PATIL, K. C. Combustion synthesis of metal chromite powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, p. 1012-1015, 1992.
- (169) WYNNE, A. M. The thermal decomposition of urea. **Journal of chemical Education**, v. 64, p. 180-182, 1987.
- (170) PARK, H. K.; HAN, Y. S.; KIM, D. K.; KIM, C. H. 785-787. Synthesis of LaCrO₃ powders by microwave induced combustion of metal nitrate-urea mixture solution. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, p. 785-787, 1998.
- (171) FU, Y. -P.; TSAO, S.; HU, C. -T. Preparation of Y₃Al₅O₁₂ powders by microwave-induced combustion process and their luminescent properties. **Journal Alloys and Compounds**, v. 395, p. 227-230, 2005.
- (172) WHITTAKER, A. G. Education in Chemistry, sep, 2002.
http://www.ami.ac.uk/courses/ami4817_dti/u02/security/Whittaker2002.htm
- (173) BARBOSA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, v. 24, p. 901-904, 2001.
- (174) HAINES, P. J. Thermal methods of thermal analysis – principles, applications and problems. Chapman & Hall, New York, 1995.
- (175) RODRIGUES, R. A. Estudo da formação de fases secundárias no compósito LSM/YSZ. 2007, 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.

(176) LIMA, S. M. Preparação e Aplicação de Óxidos Tipo Perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{1-x}\text{CaNiO}_3$ para Obtenção de Gás de Síntese a partir do Metano. 2006, 222 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

(177) FERREIRA, C. S. Desenvolvimento do processo de obtenção de filme polimérico a partir da cinza da casca de arroz. 2005, 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

(178) GORECKI, W.; ANDREANI, R.; BERTHIER, C.; ARMAND, M.; MALI, M.; ROOS, J.; BRINCKMANN, D. NMR, DSC and Conductivity Study of a Poly (ethylene oxid) Complex Electrolyte: PEO (LiClO_4)_x. **Solid State Ionics**, v. 18-19, p. 295-299, 1986.

(179) BRITO, M. S. L. Síntese, caracterização, estrutural e magnética dos sistemas $\text{Co}_{7-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_2\text{O}_{12}$. 2003, 80 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba.

(180) <http://www.catalao.ufg.br/siscomp/sisprof/admin/files/lucianamelo71/data21-05-2009-horas15-33-58.pdf> Acesso: 10 outubro 2012

(181) LEMONIDOU, A. A.; VASALOS, I. A. Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO- Al_2O_3 catalyst. **Applied Catalysis. A.**, v. 228, p. 227-235, 2002.

(182) RICHARDSON, J. T.; TURK, B.; TWIGG, M. V. Reduction of model steam reforming catalysts: effect of oxide additives. **Applied Catalysis. A.**, v. 148, p. 97-112, 1996.

(183) GAKI, A.; CHRYSAFI, R.; PERRAKI, T.; KAKALI, G. Synthesis of calcium aluminates through the polymeric precursor route. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 12, p. 137-140, 2006.

(184) RAMASAMY, V.; PONNUSAMY, V.; SABARI, S.; ANISHIA, S. R.; GOMATHI, S. S. Effect of grinding on the crystal structure of recently excavated dolomite. **Indian Journal of Pure Applied Physics**, v. 47, p. 586-591, 2009.

(185) MARTAVALTZI, C. S.; LEMONIDOU, A. A. Hydrogen production via sorption enhanced reforming of methane: Development of a novel hybrid material -reforming catalyst and CO_2 sorbent. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 4134-4140, 2010.

(186) CHRISTENSEN, K. O., CHEN, D., LODENG, R., HOLMEN, A., Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 314, p. 9–22, 2006.

(187) VAGIA, E.C., LEMONIDOU, A. A. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, p. 111–121, 2008.