



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

JOSÉ SABINO DA SILVA NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  E  $\text{Ru-Mo}/\text{HZSM-5}$  VISANDO APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO PROCESSO COMBINADO DE REFORMA SECA/DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO**

Recife

2019

JOSÉ SABINO DA SILVA NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E Ru-Mo/HZSM-5 VISANDO APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO PROCESSO COMBINADO DE REFORMA SECA/DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO**

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

**Área de concentração:** Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

**Orientador:** Prof. Dr. Mohand Benachour.

**Coorientador:** Prof. Dr. Leonardo José Lins Maciel.

Recife

2019

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S586s Silva Neto, José Sabino da.  
Síntese e caracterização dos catalisadores Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru-Mo/HZSM-5 visando aplicação na produção de hidrogênio pelo processo combinado de reforma seca/desidroaromatização do metano / José Sabino da Silva Neto. – 2019.  
99 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.  
Coorientador: Prof. Dr. Leonardo José Lins Maciel.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.  
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Caracterização. 3. Desidroaromatização. 4. Hidrogênio. 5. Reforma Seca. 6. Síntese Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 7. Síntese Ru-Mo/HZSM-5. I. Benachour, Mohand. (Orientador). II. Maciel, Leonardo José Lins. (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-153

JOSÉ SABINO DA SILVA NETO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E Ru-Mo/HZSM-5 VISANDO APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO PROCESSO COMBINADO DE REFORMA SECA/DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO**

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

Aprovada em: 22/02/2019

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Mohand Benachour (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Leonardo José Lins Maciel (Coorientador)  
Instituto Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

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

---

Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho ao meu Senhor, que me sustentou e me guiou em todos os momentos de adversidade. E aos meus familiares, em especial a minha mãe, Mirian de Lima Santos Sabino, a quem devo todas as conquistas de minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus primeiramente, meu salvador, que me instruiu com sabedoria e guiou cada passo de minha vida.

Ao Prof. Mohand Benachour pelo apoio e pelas orientações para poder desenvolver a presente pesquisa, bem como ao Prof. Leonardo José Lins Maciel, pela coorientação.

Aos órgãos de fomento, CNPq e CAPES, de importância impar ao desenvolvimento de nosso país, mesmo com as limitações orçamentárias impostas à pesquisa nacional.

Aos servidores técnicos administrativos da UFPE, que tiveram papel fundamental para a viabilidade dos trabalhos desenvolvidos, e aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-UFPE), que contribuíram para minha formação.

Aos técnicos e professores do Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM-UFPE), Laboratório de Análise Mineral, Solos e Água (LAMSA-UFPE), Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM-UFPB), Laboratório de Solidificação Rápida (LSR-UFPB) e Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

A minha esposa Kézia e as pessoas especiais, familiares, amigos e colegas de curso, que foram de grande importância na minha vida, se destacando: Mirian Santos, Saloah Sabino, Saymon Sabino, Victor Diego, Carmen Lúcia e João Henrique.

## RESUMO

Devido à crescente demanda por fontes de energia limpa, o estudo de rotas para produção de hidrogênio torna-se importante tendo em vista seu alto potencial energético bem como o fato da sua combustão não resultar na produção de gases poluentes e sim na formação de água como produto principal. Neste contexto, processos de produção de hidrogênio a partir da conversão direta do metano, bem como a reforma seca, se destacam haja vista o benefício ambiental da utilização de gases de efeito estufa como reagentes para produção de hidrogênio, que é fonte de energia limpa, bem como para a formação de produtos de alto valor agregado. Entretanto, muitos são os desafios impostos aos processos de conversão do metano, em especial aos de conversão direta, como a desidroaromatização, sendo imprescindível o emprego de catalisadores com alta atividade catalítica, seletividade e estabilidade. O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização de catalisadores ativos para a reação de reforma seca (RSM) e desidroaromatização do metano (DAM) visando a aplicação destes no processo combinado das duas reações (DAM/RSM) em reator de leito fixo com membrana seletiva à hidrogênio. Os catalisadores foram sintetizados por meio do método de impregnação por via úmida, sendo o catalisador preparado para uso na RSM foi a alumina gama impregnada com níquel (Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e para aplicação na DAM foi realizada a síntese da zeólita HZSM-5 impregnada com molibdênio e rutênio (Ru-Mo/HZSM-5). Os catalisadores preparados foram caracterizados por difração de raios X (DRX); espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR); análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA/DTG); análise de porosidade e área superficial por BET/BJH e espectrometria por absorção atômica (AAS). As caracterizações indicaram que a impregnação metálica foi efetiva, sendo identificada concentração de 1,49% de Ni no catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e evidências de impregnação metálica no DRX do catalisador Ru-Mo/HZSM-5. A impregnação metálica nos suportes comerciais sugere que foram obtidos catalisadores ativos para o processo combinado DAM/RSM, sendo possível aplicá-los no estudo da influência da configuração do leito fixo catalítico, sem/com membrana seletiva à hidrogênio, e parâmetros relacionados a atividade e estabilidade dos catalisadores durante a reação, bem como na avaliação do efeito de parâmetros operacionais tais como: temperatura; vazão e fração de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na alimentação do processo.

Palavras-chave: Caracterização. Desidroaromatização. Hidrogênio. Reforma Seca. Síntese Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Síntese Ru-Mo/HZSM-5.

## ABSTRACT

Due to the growing demand for clean energy sources, the study of routes for hydrogen production becomes important in view of their high energy potential as well as the fact that their combustion does not result in the production of polluting gases, but in the formation of water as main product. In this context, processes of hydrogen production from the direct conversion of methane, as well as the dry reforming, stand out due to the environmental benefit of the use of greenhouse gases as reagents for hydrogen production, which is a source of clean energy, as well as for the formation of products with high added value. However, there are many challenges to methane conversion processes, especially those of direct conversion, such as dehydroaromatization, requiring the use of catalysts with high catalytic activity, selectivity and stability. The present work has as general objective the synthesis and characterization of active catalysts for the reaction of dry reforming (RSM) and dehydroaromatization of methane (DAM) aiming the application of these in the combined process of the two reactions (DAM / RSM) in fixed bed reactor with hydrogen selective membrane. The catalysts were synthesized by the wet impregnation method, the catalyst being prepared for use in the RSM was the  $\gamma$ -alumina impregnated with nickel ( $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), and the HZSM-5 zeolite was impregnated with molybdenum and ruthenium ( $\text{Ru-Mo}/\text{HZSM-5}$ ). The catalysts prepared were characterized by X-ray diffraction (XRD); infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR); thermogravimetric and derivative thermogravimetric analysis (TGA/DTG); porosity and surface area analysis (BET/BJH) and atomic absorption spectrometry (AAS). The characterization indicated that the metallic impregnation was effective, with a content of 1.49% of Ni in the  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst, and evidence of metal impregnation in the  $\text{Ru-Mo}/\text{HZSM-5}$  catalyst XRD. The effective metal impregnation in the commercial supports shows that active catalysts were obtained for the combined DAM/RSM process, being possible to apply them in the study of the influence of the configuration of the catalytic fixed bed, without/with hydrogen selective membrane, and parameters related to the activity and stability of the catalysts during the reaction, as well as in the evaluation of the effect of several operational parameters such as: temperature; flow and ratio of  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  in the feed.

Keywords: Characterization. Dehydroaromatization. Dry Reforming. Hydrogen.  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Synthesis.  $\text{Ru-Mo}/\text{HZSM-5}$  Synthesis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ilustração de diferentes estruturas de nanopartículas <i>yolk-shell</i> : (A) com único núcleo; (B) com múltiplos núcleos; (C) com múltiplas cascas; (D) com núcleo estilo “framboesa” .....	28
Figura 2 -	Estrutura da zeólita ZSM-5.....	37
Figura 3 -	Desempenho de diversos metais utilizados como promotores em catalisadores de Mo suportado em zeólita.....	43
Figura 4 -	Reator de leito fixo com membrana.....	47
Figura 5 -	Representação do processo de separação do H <sub>2</sub> através de uma membrana de Pd.....	48
Figura 6 -	Difração de raios X por planos de átomos.....	51
Figura 7 -	Ilustração de um goniômetro.....	52
Figura 8 -	Difratograma de uma amostra cristalina de zeólita ZSM-5.....	52
Figura 9 -	Interação entre uma onda de luz e uma ligação polar.....	53
Figura 10 -	Espectro no infravermelho da alumina $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	54
Figura 11 -	Faixas de excitação dos grupos funcionais geradas por radiação infravermelha média.....	55
Figura 12 -	Exemplos de curvas de calibração para AAS.....	56
Figura 13 -	Classificação das isotermas de fisissorção.....	57
Figura 14 -	Classificação das histereses em isotermas de fisissorção.....	58
Figura 15 -	Gráfico típico do método BET.....	60
Figura 16 -	Curvas TG e DTG.....	61
Figura 17 -	(a) Diagrama com alguns dos sinais gerado em um MEV; (b) Dendritos de níquel em folha de cobre com aumento de 7463x.....	62
Figura 18 -	DRX das amostras de alumina <i>in natura</i> , calcinada e após impregnação com nitrato de níquel.....	69
Figura 19 -	Espectro de absorção na região do infravermelho do suporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	70
Figura 20 -	Espectro de absorção na região do infravermelho do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	71
Figura 21 -	Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	72

Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura do (A) suporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial e do (B) catalisador impregnado com níquel.....	73
Figura 23 - Microscopia eletrônica de varredura das regiões de rugosidade do (A) suporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial e do (B) catalisador impregnado com níquel.	74
Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção (BET-N <sub>2</sub> ) do suporte $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
Figura 25 - Difratogramas da zeólita HZSM-5 comercial e do catalisador Ru-Mo/HZSM-5 sintetizado.....	76
Figura 26 - Difratogramas das amostras de Mo/HZSM-5 e Ru-Mo/HZSM-5 comparadas ao óxido MoO <sub>3</sub> .....	77
Figura 27 - Espectro de absorção na região do infravermelho do catalisador Ru-Mo/HZSM-5, e do intermediário Mo/ HZSM-5.....	78
Figura 28 - Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) do suporte zeolítico comercial HZSM-5.....	80
Figura 29 - Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) do catalisador sintetizado Ru-Mo/HZSM-5.....	81
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura do (A) suporte HZSM-5 comercial; do (B) intermediário Mo/HZSM-5 e do (C) catalisador Ru-Mo/HZSM-5.....	82
Figura 31 - Medições do diâmetro de partículas na microscopia eletrônica de varredura das amostras do (A) suporte HZSM-5 comercial e do (B) catalisador Ru-Mo/HZSM-5.....	83

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Suportes utilizados em catalisadores com níquel suportado, aplicados na RSM.....	22
Tabela 2 - Influência de promotores no desempenho de catalisadores com níquel suportado, aplicados na RSM.....	24
Tabela 3 - Influência da metodologia de adição do metal ativo no desempenho de catalisadores com níquel suportado, aplicados na RSM.....	26
Tabela 4 - Influência da temperatura de calcinação, utilizando atmosfera de ar sintético, no desempenho de catalisadores com níquel suportado, aplicados na RSM.....	28
Tabela 5 - Influência da atmosfera de calcinação no desempenho do catalisador de Ni-Ce/SiO <sub>2</sub> aplicado na RSM.....	30
Tabela 6 - Influência da atmosfera de redução no desempenho do catalisador de Ni/ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> aplicado na RSM.....	30
Tabela 7 - Catalisadores aplicados na RSM recentemente.....	31
Tabela 8 - Mecanismo reacional da DAM no catalisador Mo/HZSM-5.....	34
Tabela 9 - Desidroaromatização do CH <sub>4</sub> sob diferentes suportes a 700°C e velocidade espacial dos gases de 1600 mL/g.h.....	35
Tabela 10 - Desempenho de diversos tipos de zeólitas impregnadas com Mo na catálise da DAM a T = 973K.....	38
Tabela 11 - Efeito da razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no desempenho da DAM sobre Mo/HZSM-5 e Mo/HMCM-22.....	40
Tabela 12 - Comportamento catalítico do catalisador 6Mo/HZSM-5 submetido a diferentes tempos de pré-tratamento para desaluminação.....	41
Tabela 13 - Comparação do desempenho de diversos metais suportados na zeólita HZSM-5, aplicados na DAM.....	42
Tabela 14 - Desempenho de catalisadores com diferentes razões Mo/Ru, aplicados na DAM, a 973K e velocidade espacial de 1500 h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> .....	44
Tabela 15 - Condições do pré-tratamento da alumina $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
Tabela 16 - Condições de calcinação e redução do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
Tabela 17 - Condições de calcinação do catalisador Mo/HZSM-5.....	66

Tabela 18 - Resultados da análise textural (BET) da alumina <i>in natura</i> e do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> produzido.....	75
Tabela 19 - Bandas características da zeólita HZSM-5 em comparação com os dados obtidos na análise do catalisador Ru-Mo/HZSM-5 produzido.....	79
Tabela 20 - Bandas de absorção no infravermelho do trióxido de molibdênio.....	79

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria por Absorção atômica
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DAM	Desidroaromatização do Metano
DTG	Termogravimetria Derivada
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
RSM	Reforma Seca do Metano
RPOM	Reforma Parcial Oxidativa do Metano
RVM	Reforma a Vapor do Metano
SAR	Razão Sílica/Alumina
TGA	Análise Termogravimétrica
WHSV	Velocidade espacial horária de massa
GSVH	Velocidade espacial horária de gás

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E_A$	Energia de ativação aparente da difusividade
$\Delta H_{298k}$	Calor de reação padrão a 298K
$J_{H_2}$	Fluxo de permeação de hidrogênio
$P_{H_2}^r$	Pressão parcial do hidrogênio do lado da reação
$P_{H_2}^p$	Pressão parcial do hidrogênio do lado da permeação
$\pi_{H_2}$	Fator de proporcionalidade da lei de Sievert
$\pi_{H_2}^{(0)}$	Fator pre-exponencial
$R$	Constante universal dos gases
$T$	Temperatura
$\phi$	Diâmetro médio de partícula
$n$	Volume total de gás adsorvido
$n_m$	Volume de gás adsorvido por uma monocamada
$C$	Constante de BET
$p_0$	Pressão inicial

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
1.1	OBJETIVO GERAL .....	18
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
2.1	REFORMA DO METANO E PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE .....	19
<b>2.1.1</b>	<b>Efeito do metal ativo</b> .....	21
<b>2.1.2</b>	<b>Efeito do suporte catalítico</b> .....	22
<b>2.1.3</b>	<b>Efeito da adição de metais promotores</b> .....	24
<b>2.1.4</b>	<b>Efeito do método de preparação</b> .....	25
2.1.4.1	Metodologia de adição do metal ativo .....	26
2.1.4.2	Condições de calcinação .....	28
2.1.4.3	Condições de redução durante a síntese do catalisador .....	30
<b>2.1.5</b>	<b>Estudos recentes da aplicação de catalisadores com níquel suportado na reforma seca do metano</b> .....	31
2.2	DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO .....	33
<b>2.2.1</b>	<b>Efeito do suporte catalítico</b> .....	35
<b>2.2.2</b>	<b>Efeito da acidez</b> .....	39
<b>2.2.3</b>	<b>Efeito do metal de ativo</b> .....	41
<b>2.2.4</b>	<b>Efeito da adição de metais promotores</b> .....	42
2.3	APLICAÇÃO DOS CATALISADORES Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> E Ru-Mo/HZSM-5 NAS REAÇÕES DE REFORMA SECA E DESIDROAROMARIZAÇÃO DO METANO.....	44
2.4	MEMBRANAS E REATORES DE MEMBRANA .....	46
2.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	51
<b>2.5.1</b>	<b>Difração de Raios X</b> .....	51
<b>2.5.2</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho</b> .....	53
<b>2.5.3</b>	<b>Espectrometria por Absorção Atômica</b> .....	56
<b>2.5.4</b>	<b>Análise de área superficial e porosidade</b> .....	56
2.5.4.1	Isotermas de fisissorção .....	57
2.5.4.2	Método Brunauer–Emmett–Teller (BET) para determinação de área superficial. ....	59
<b>2.5.5</b>	<b>Análise Termogravimétrica</b> .....	61

2.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	62
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	63
3.1	SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	63
3.1.1	<b>Materiais e reagentes</b> .....	63
3.1.2	<b>Síntese do catalisador Ni (1,5%)/<math>\gamma</math> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	63
3.1.3	<b>Síntese do catalisador 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5</b> .....	65
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	67
3.2.1	<b>Difração de Raios X</b> .....	67
3.2.2	<b>Análise de área superficial e porosidade</b> .....	67
3.2.3	<b>Análises Termogravimétricas</b> .....	67
3.2.4	<b>Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier</b> .....	68
3.2.5	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	68
3.2.6	<b>Espectrometria por Absorção atômica</b> .....	68
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	69
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	69
4.1.1	<b>Análises por DRX</b> .....	69
4.1.2	<b>Análises por FTIR</b> .....	70
4.1.3	<b>Análises Termogravimétricas</b> .....	72
4.1.4	<b>Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	73
4.1.5	<b>Análises de área superficial e porosidade</b> .....	74
4.1.6	<b>Análise de Espectrometria por Absorção Atômica</b> .....	76
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Ru-Mo/HZSM-5 .....	76
4.2.1	<b>Análises por DRX</b> .....	76
4.2.2	<b>Análises por FTIR</b> .....	78
4.2.3	<b>Análises Termogravimétricas</b> .....	80
4.2.4	<b>Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	81
5	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	85
5.1	CONCLUSÕES.....	85
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	87

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem sido crescente a preocupação com a emissão de gases que provocam o efeito estufa, o que tem gerado esforços internacionais para uma menor utilização do petróleo como fonte energética. Neste contexto, tem-se renovado o interesse no estudo e desenvolvimento de processos de conversão de gás natural para produção de hidrogênio. O hidrogênio figura como uma promissora fonte de energia limpa haja vista seu grande potencial energético ( $120,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) bem como o fato da sua combustão resultar na formação de água como produto principal (SIANG *et al.*, 2018).

O gás natural continua a ser a principal fonte de hidrogênio devido a descoberta de novas reservas e ao fato dos processos de produção de hidrogênio através desta fonte já serem consolidados. Em 2013, as reservas provadas de gás natural, segundo a *Statistical Review of World Energy*, foram estimadas em aproximadamente 180 trilhões de  $\text{m}^3$  (TEMPELMAN; ZHU; HENSEN, 2015). Além disso, muitos países, como Estados Unidos e Austrália, têm concentrado esforços no desenvolvimento e exploração de gás natural através de fontes não convencionais, entre elas o biogás e o gás de xisto, que devido ao desenvolvimento tecnológico da mineração tem previsão de aumento de exploração até o ano de 2035 (LIAO; HORNG, 2017). Tais fatores têm barateado o valor do metano ( $\text{CH}_4$ ), que é o principal componente do gás natural, sendo este um forte incentivo para a sua conversão em  $\text{H}_2$  e produtos de alto valor agregado (KOSINOV *et al.*, 2016).

Cerca de 75% da produção atual de  $\text{H}_2$  se dá através de um processo convencional de reforma a vapor do  $\text{CH}_4$ , onde o gás natural é reagido com  $\text{H}_2\text{O}$ . A predominância deste processo tem base em seu já maduro desenvolvimento bem como em fatores econômicos, principalmente ligados à custos energéticos. Entretanto, o principal inconveniente do processo convencional é a produção, devido a reação *water-gas-shift*, de  $\text{CO}_2$  que figura como gás de efeito estufa (FAN *et al.*, 2016). Neste contexto, demais processos como a desidroaromatização (DAM) e a reforma seca do metano (RSM) figuram como alternativas potencialmente mais favoráveis.

Em particular, a RSM tem atraído interesse por atender às demandas ambientais relacionadas ao efeito estufa, visto que, diferente do processo convencional de reforma a vapor, o  $\text{CO}_2$  é consumido junto ao  $\text{CH}_4$  na produção do gás de síntese, que é uma mistura de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta rota se estabelece como promissora, já que elimina dois gases promotores do efeito estufa (ABDULLAH; GHANI; VO, 2017).

Dentro do mesmo contexto, a DAM também tem sido foco de estudos por ser uma rota de conversão direta do metano em H<sub>2</sub>, benzeno e coprodutos (MAJHI *et al.*, 2013). Entretanto, termodinamicamente é dito que uma conversão de equilíbrio significativa de metano (> 12%) só pode ser obtida em temperaturas acima de 650 °C, pois a reação é fortemente endotérmica ( $\Delta H_{298k} = 89$  kJ/mol CH<sub>4</sub>) (KARAKAYA *et al.*, 2016). Além disso, o carbono é um dos principais produtos desta reação, favorecendo a formação de depósitos de carbono (coque) e consequentemente a desativação do catalisador. Outra limitação é a formação de subprodutos, como hidrocarbonetos mais pesados, especialmente aromáticos como o naftaleno (CH<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), indesejáveis para certas aplicações (KARAKAYA; KEE, 2016; KOSINOV *et al.*, 2016). Tais limitações tornam essencial a utilização de catalisadores com boa seletividade e que possam ativar as ligações C-H. O catalisador Mo/HZSM-5 tem se destacado em muitos estudos (KOSINOV *et al.*, 2016; KARAKAYA; ZHU; KEE, 2015; KEE *et al.*, 2017), com seletividade entre 50 e 80% em uma conversão próxima ao equilíbrio de 10 a 12%, a 700°C (KARAKAYA; ZHU; KEE, 2015). Apesar de sua eficiência e seletividade, o Mo/HZSM-5 é sujeito à rápida desativação devido ao coque. Neste contexto, costuma-se utilizar técnicas adicionais visando preservar a estabilidade do catalisador e reduzir o coque, sendo uma das possibilidades, a utilização de pequenas quantidades de CO<sub>2</sub>, CO ou H<sub>2</sub> na corrente de alimentação (XU *et al.*, 2011). Destaca-se que tanto o CO<sub>2</sub> e CO como o H<sub>2</sub> fazem parte da reação de reforma seca do metano, tornando a combinação destas duas reações (DAM e RSM) alternativa em potencial na produção de H<sub>2</sub> (YAO, *et al.*, 2009).

De maneira semelhante à DAM, a RSM também é fortemente endotérmica ( $\Delta H_{298k} = 246$  kJ/mol CH<sub>4</sub>) e afetada por limitações termodinâmicas e deposição de coque, exigindo o emprego de catalisadores que resistam à desativação e promovam boa conversão, como por exemplo o Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que tem seu uso já bem estabelecido (ABDULLAH; GHANI; VO, 2017).

Além do emprego de um bom catalisador, o tipo de reator desempenha papel fundamental na mitigação das características adversas da conversão do CH<sub>4</sub>. Neste sentido, reatores de membrana tem se mostrado eficientes visto que a conversão de CH<sub>4</sub>. é termodinamicamente limitada pelo acúmulo de H<sub>2</sub> no reator. Além disso, o emprego de membranas permeáveis ao H<sub>2</sub> também afeta a seletividade do processo, podendo ter um papel importante na prevenção da formação de produtos indesejáveis (KARAKAYA; KEE, 2016).

## 1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve por objetivo a síntese e a caracterização de catalisadores Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru-Mo/HZSM, ativos para a reação de reforma seca (RSM) e desidroaromatização do metano (DAM), respectivamente, visando a aplicação destes no processo combinado das duas reações (DAM/RSM) em reator de leito fixo com membrana seletiva à hidrogênio.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- Sintetizar os catalisadores Ru-Mo/HZSM-5 e Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Caracterizar dos catalisadores sintetizados por Difração de Raios X (DRX); Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); Análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA/DTG); Análise de Porosidade e Área Superficial (BET) e por Espectrometria de Absorção atômica (AAS);
- Verificar da efetiva impregnação metálica nos catalisadores sintetizados, visando constatação de sua atividade para aplicação no processo combinado DAM/RSM em reator de leito fixo com membrana permeável a hidrogênio.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os processos de conversão de metano, proveniente do gás natural, podem ser divididos em processos de conversão indireta e direta. Os processos de conversão indireta envolvem a conversão do gás natural em gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), também conhecido como *Syngas*, para posterior utilização deste gás na reação de síntese de Fischer-Tropsch, formando hidrocarbonetos líquidos sob condições moderadas de reação (OLIVOS-SURAREZ *et al.*, 2016). Já os processos de conversão direta transformam o gás natural diretamente em hidrocarbonetos de maior massa molar, como benzeno, tolueno e naftaleno, eliminando assim a dispendiosa etapa de produção do *Syngas* (KOSINOV *et al.*, 2016). Entretanto, devido ao metano ser uma molécula estável e simétrica, contendo 4 ligações C-H com energia de ligação de  $435 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , não possuindo momento dipolo ou grupos funcionais, a sua conversão direta enfrenta grandes obstáculos. Além das altas temperaturas necessárias para ativação das bandas C-H, elevando os custos energéticos da conversão, o processo de ativação do metano também pode resultar na formação de radicais reativos, e por conseguinte, em inconvenientes reações paralelas que afetam a seletividade do processo (OLIVOS-SURAREZ *et al.*, 2016; KARAKAYA *et al.*, 2016; WONG *et al.*, 2012). Estes desafios de ordem termodinâmica, relativos a estabilidade da molécula de  $\text{CH}_4$  fazem com que processos de conversão direta ainda não sejam comercialmente viáveis, tornando a conversão indireta do metano, por meio da produção do *Syngas*, ainda a principal alternativa no meio industrial (OLIVOS-SURAREZ *et al.*, 2016; KARAKAYA *et al.*, 2016).

Entre os processos de conversão indireta destacam-se os processos de reforma, e entre os de conversão direta, a desidroaromatização do metano.

### 2.1 REFORMA DO METANO E PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

A reforma catalítica do metano tem estudos documentados desde o início do século 20, sendo a reforma a vapor estabelecida como um dos principais meios de produção industrial de hidrogênio desde a década de 1960, sendo hoje responsável por cerca de 75% da produção de  $\text{H}_2$  (ROSTRUP-NIELSEN; CHRISTIANSEN, 2011 *apud* KEE; KARAKAYA; ZHU, 2017; FAN *et al.*, 2016).

O  $\text{H}_2$  pode ser gerado a partir de vários métodos de reforma: a vapor; seca; parcial oxidativa ou autotérmica. Estes processos envolvem reações endotérmicas, exotérmicas ou

combinações delas (LIAO; HORNG, 2017; KEE; KARAKAYA; ZHU, 2017; OLIVOS-SURAREZ *et al.*, 2016).

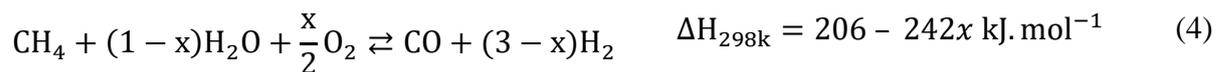
Tanto a reforma a vapor do metano (RVM), descrita na Equação 1, como reforma seca do metano (RSM), descrita na Equação 2, são fortemente endotérmicas exigindo operações em temperaturas elevadas ( $T > 973\text{K}$ ).



Um terceiro tipo de reforma é a reforma parcial oxidativa do metano (RPOM), descrita pela Equação 3:



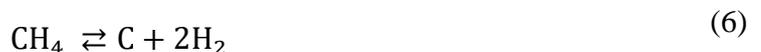
Tendo em vista menores exigências energéticas e um melhor controle da temperatura do reator, é comum a combinação de uma, ou duas, das reformas endotérmicas (RVM e RSM) com a RPOM, sendo esta combinação denominada de reforma autotérmica. O processo mais convencional na indústria consiste na utilização da RVM juntamente com a RPOM, podendo ser descrito pela Equação 4 (KEE; KARAKAYA; ZHU, 2017):



Processos envolvendo a RVM e a RSM também são seguidos de uma outra reação produtora de  $\text{H}_2$ , a *water-gás-shift* (Equação 5), que converte  $\text{CO}$  em  $\text{CO}_2$ . Esta reação é bastante favorecida na RVM devido ao uso de grande excesso de água com objetivo de reduzir depósitos de carbono no catalisador (KEE; KARAKAYA; ZHU, 2017).



Os processos de reforma também sofrem com a deposição de carbono devido a decomposição do metano (Equação 6) e a reação de *Boudouard* (Equação 7):



Este problema é mais evidente na reforma seca, devido às baixas razões O/C e H/C dos reagentes. Observa-se nas equações 1 a 3 que a RSM apresenta uma razão O/C =1 e H/C =2, já a RVM apresenta razões O/C e H/C iguais a 1 e 6 e a RPOM, iguais a 1 e 4, respectivamente (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015).

O maior desafio da RSM, então, consiste em tornar industrialmente aplicável e rentável a conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em *Syngas*, para isso é necessário superar a barreira da ocorrência da reação *water-gas-shift* e da formação de coque. Além da otimização de parâmetros como temperatura e velocidade espacial, uma forma de superar essas barreiras é a utilização catalisadores com metais ativos, suportes e promotores efetivos na catálise da RSM (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; PIETRASZEK *et al.*, 2011).

### 2.1.1 Efeito do metal ativo

Metais nobres como Rh, Ru, Pd e Pt se destacam na RSM por proporcionarem aos catalisadores uma maior resistência à formação de coque, estabilidade e atividade catalítica em temperaturas superiores à 750°C, frente aos metais de transição. Usman; Daud & Abbas (2015) relatam diversos trabalhos que abordam a influência destes metais, sendo descrito um aumento na atividade e estabilidade catalítica seguindo a ordem Rh > Ru > Ir > Pd > Pt, utilizando-se o suporte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru = Rh > Pd > Pt > Au, utilizando-se o suporte MgAlO<sub>x</sub>.

A maior atividade catalítica e menor formação de coque nos catalisadores impregnados com metais, como o Ru, também deriva de uma boa dispersão do metal na superfície catalítica, em forma de pequenas partículas (1-10 nm). A presença de partículas pequenas e dispersas auxilia na redução da formação de depósitos carbono, aglomeração e sinterização (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015).

Apesar de apresentarem melhor estabilidade na RSM, os metais nobres apresentam um alto custo, o que inviabiliza sua aplicação em escala industrial. Neste contexto, outros metais como Ni, Co e Fe surgem como alternativas. Apesar da alta atividade dos catalisadores impregnados com metais de transição, em especial o níquel, estes catalisadores apresentam menor resistência ao coqueamento, devido à maior formação de depósitos de carbono, quando comparados aos impregnados com metais nobres (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015).

Uma alternativa para aumentar a estabilidade de catalisadores impregnados com metais de transição é a utilização de sistemas bimetálicos. No que diz respeito aos catalisadores impregnados com níquel, diferentes estudos mostram que a adição de um segundo metal, como

Zr ou Co, torna o catalisador mais resistente ao coqueamento devido a efeitos sinérgicos entre os metais, associados à alta dispersão e pequeno tamanho das partículas metálicas na superfície do suporte. Diversos outros metais como Rh, Ru, Pd, Pt, Ce Ti, Mg e Zn também têm sido utilizados em associação ao Ni, destacando-se os metais nobres, que apesar do alto custo se mostram os mais eficientes em termos de aumento da conversão catalítica e redução da formação de depósitos de coque (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; FAN; ABDULLAH; BATHIA, 2010).

### 2.1.2 Efeito do suporte catalítico

A faixa granulométrica de nano partículas metálicas (1-10nm) torna muito difícil sua aplicação em reatores, o que cria a necessidade da utilização de suportes para estes metais. Dentro da catálise da RSM os suportes catalíticos têm papel chave no aumento da conversão e resistência ao coqueamento (KAMBOLIS *et al.*, 2010; USMAN; DAUD; ABBAS, 2015). Neste contexto, diversos tipos de suportes têm sido testados na RSM, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Suportes utilizados em catalisadores com níquel suportado, aplicados na RSM.

Suporte	%Ni	T (°C)	t (h)	Conversão (%)		Referência
				CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	700	30	52,0	59,0	Jin <i>et al.</i> (2014)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	800	150	81,0	65,0	Kang <i>et al.</i> (2011)
MgO	10	700	4	20,0	30,0	Hua <i>et al.</i> (2010)
CeO <sub>2</sub>	5	700	11,6	37,0	70,0	Odedairo; Chen & Zhu (2013)
MCM-22	50	750	--*	70,0	--*	Saraswat & Pant (2011)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	10	850	24	80,0	81,0	Rahemi <i>et al.</i> (2013)
Ce <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	15	800	42	78,0	77,0	Jang <i>et al.</i> (2013)
SBA-15	10	850	1,66	80,0	53,0	Huang <i>et al.</i> , (2011)
ZSM-5	5	800	5	96,2	--*	Sarkar <i>et al.</i> (2012)
MgO-ZrO <sub>2</sub>	10	750	14	80,0	--*	Nagajara <i>et al.</i> (2011)

Fonte: Usman; Daud & Abbas (2015).

T = Temperatura de reação; t = tempo de reação; \* Não especificado.

Cheng *et al.* (2001) descreveram o papel chave do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante a RSM, onde o níquel impregnado se converte em partículas metálicas de Ni<sup>0</sup> através da formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Segundo os autores, o suporte:

- 1 – Auxilia na formação de partículas metálicas de níquel dispersas uniformemente, após a redução, por meio da formação de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.
- 2 – Acomoda o hidrogênio dissociado.
- 3 – Atua na dissociação do CO<sub>2</sub>, com o auxílio do H dissociado para formar CO e H<sub>2</sub>O.

Kambolis *et al.* (2010) relatam que óxidos com sítios ácidos de Lewis fracos, ou com sítios básicos, como por exemplo o MgO, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, apresentam melhor performance catalítica. Isto se dá devido ao fato destas espécies apresentarem maior disponibilidade de espécies de oxigênio em sua superfície, o que faz com que haja uma maior taxa de oxidação das espécies \*CH<sub>x</sub>, formadas pela decomposição de CH<sub>4</sub>, reduzindo assim a formação de depósitos de carbono. Consequentemente, se torna importante a aplicação de suportes que sejam ativos na adsorção e conversão do CO<sub>2</sub>, através da disponibilidade de espécies de oxigênio.

Diversos autores também mostram que o suporte catalítico pode atuar na dispersão do níquel em sua superfície, que por sua vez aumenta a resistência do catalisador à sinterização de formação de coque, como é o caso do CeO<sub>2</sub>, que também se mostra eficiente na catálise da RSM devido ao seu potencial redox (Ce<sup>+4</sup>/Ce<sup>+3</sup>) e capacidade de armazenar oxigênio (KAMBOLIS *et al.* 2010; CHEN *et al.*, 2013; USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; DJINOVIC *et al.*, 2011).

Materiais mesoporosos, como as zeólitas ZSM-5, MCM-22 e SBA-15 também têm sido utilizados como suporte catalítico na RSM (SARKAR *et al.*, 2012; SARASWAT; PANT, 2011; HUANG *et al.*, 2011). Por apresentarem uma grande área superficial, volume de poros e uniformidade no tamanho dos poros, esses materiais podem promover uma alta atividade catalítica, tendo em vista o fato destas características tornarem os sítios ativos do catalisador mais acessíveis. Devido a sua estrutura, estes suportes estão mais sujeitos à sinterização e aglomeração (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015), entretanto Xu *et al.* (2012) constataram que partículas de níquel podem promover um “efeito de confinamento” nos poros destes materiais, prevenindo a sinterização térmica e tornando o catalisador estável por um maior período de tempo.

### 2.1.3 Efeito da adição de metais promotores

Outra alternativa para o aumento da estabilidade catalítica e redução dos depósitos de carbono em catalisados aplicados na RSM é a utilização de metais promotores que possuam a habilidade de modificar a estrutura do catalisador de forma a trazer efeitos positivos na atividade catalítica (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015). Diversos metais promotores como Ca, Zr, Ce, Sn, Mn e Co vêm sendo testados em catalisadores de níquel (AL-FATESH; FAKEEHA & ABASAEED, 2011; YU *et al.*, 2014), como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Influência de promotores no desempenho de catalisadores com níquel suportado, aplicados na RSM.

Suporte	Pr	%Pr	%Ni	T (°C)	Conversão		Carbono (%wt)	Referência
					CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	*	*	3,00	700	73,0	79,0	6,9	Al-Fatesh; Fakeeha & Abasaeed (2011)
	Ca	0,05			73,6	80,3	6,0	
		0,15			74,0	79,4	4,1	
		0,30			70,7	83,0	9,2	
	Zr	0,05			73,0	76,7	6,4	
		0,15			71,0	79,1	9,2	
		0,30			71,9	75,4	12,4	
	Ce	0,05			73,8	81,4	6,4	
		0,15			75,1	84,5	8,9	
		0,30			73,0	80,1	10,4	
MgO	*	*	3,58 <sup>a</sup>	760	70,0	83,0	3,15	Yu <i>et al.</i> (2014)
	Sn	1,46	3,35 <sup>a</sup>		20,0	25,0	2,62	
	Ce	0,58	3,71 <sup>a</sup>		71,0	83,0	4,04	
	Mn	2,47	3,51 <sup>a</sup>		4,0	7,0	24,03	
	Co	0,51	3,44 <sup>a</sup>		73,0	90,0	3,48	

Fonte: Usman; Daud & Abbas (2015).

Pr = Promotor; T = Temperatura de reação; % wt = % em massa (g); \* sem promotor; <sup>a</sup> % mol.

Yu *et al.* (2014) estudaram o efeito dos promotores Sn, Ce, Mn e Co em catalisadores de Ni/MgO. Dentre os catalisadores testados, o catalisador promovido com Co apresentou maior atividade catalítica e estabilidade, explicada pela alta afinidade do Co com espécies de oxigênio, importantes para a oxidação das espécies CH<sub>x</sub> (KAMBOLIS *et al.*, 2010). Apenas os promotores Co e Sn apresentaram boa dispersão na superfície catalítica, sendo justamente eles os que apresentaram capacidade de inibir a formação de C<sub>β</sub>, indicando que a distribuição dos promotores é crucial na melhora da estabilidade catalítica.

Promotores metálicos também têm sido aplicados em suportes mesoporosos, (LIU *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2012). Liu *et al.* (2009) estudaram a influência dos promotores Ti, Mn e Zr no catalisador Ni/MCM-41, sendo obtida alta dispersão metálica através da incorporação de cátions de  $Zr^{+4}$ . Já nas incorporações de Ti e Mn obteve-se uma baixa dispersão. No tocante à atividade catalítica, os catalisadores modificados com Ti e Mn apresentaram menor desempenho que o catalisador não modificado, já os catalisadores modificados com Zr exibiram maior atividade catalítica e estabilidade do que o catalisador não modificado, justificada pela maior dispersão das partículas de Ni bem como a habilidade das espécies de  $Zr^{4+}$  de ativar o  $CO_2$ . Outro ponto a ser mencionado é o menor tamanho das partícula do catalisador modificado com Zr (15,4nm) em comparação com os modificados com Mn (33,0nm) e Ti (49,8nm).

Huang *et al.* (2012) estudaram a influência da utilização de  $CeO_2$  como promotor do catalisador Ni/Mo/SBA-15 na reação de reforma seca do metano. Foi constatado que a adição de  $CeO_2$  trouxe efeitos positivos na estabilidade e atividade catalítica do catalisador Ni/Mo/SBA-15. As conversões iniciais de  $CH_4$  e  $CO_2$  no catalisador Ni/Mo/SBA-15 foram de 87,6% e 96% respectivamente, mantendo-se a conversão de  $CO_2$  estável após 100h de reação e havendo uma redução para 86% na conversão de  $CH_4$ . Já para o catalisador Ce/Ni/Mo/SBA-15, as conversões iniciais de  $CH_4$  e  $CO_2$  foram de 90% e 98% respectivamente, sendo ambas mantidas estáveis após 100h de reação. O melhor desempenho do catalisador modificado com  $CeO_2$  foi justificado pelo fato da adição de  $CeO_2$  ter auxiliado na dispersão das partículas de Ni na superfície do suporte, ajudando também no aumento da redutibilidade do catalisador e adsorção de  $CO_2$  durante a reação.

#### **2.1.4 Efeito do método de preparação**

A escolha do método a ser aplicado na preparação de um catalisador é de fundamental importância no seu desempenho catalítico e propriedades físico-químicas. Diversos autores têm estudado o efeito da metodologia de adição do metal ativo, da temperatura de calcinação, das condições de redução e de outros parâmetros associados à síntese dos catalisadores aplicados à RSM, visando melhoras na atividade catalítica e estabilidade destes materiais (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; JEONG *et al.*, 2013; MENEGAZZO *et al.*, 2012; ZHENG *et al.*, 2014).

### 2.1.4.1 Metodologia de adição do metal ativo

Na Tabela 3 estão presentes dados relativos à influência do método de adição do metal ativo em catalisadores de níquel segundo diversos autores.

Tabela 3 – Influência da metodologia de adição do metal ativo no desempenho de catalisadores com níquel suportado, aplicados na RSM.

Metal ativo	Suporte	M.P.	M (%)	T (°C)	Conversão		Referência
					CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
Ni	CeO <sub>2</sub>	IMP	5	700	17,0	40,0	Odedairo; Chen & Zhu (2013)
		IMPTP			37,0	70,0	
Ni	MgO	IMP	10	700	20,0	30,0	Hua <i>et al.</i> (2010)
		IMPTP			49,0	54,0	
Ni	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IMP	10	700	44,0	48,0	Jin <i>et al.</i> (2014)
		IMPTP			52,0	59,0	
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SLMB	10	800	92,0	95,0	Khang <i>et al.</i> (2011)
		CP			81,0	65,0	
LaNiO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	IMP	10	200	81,82	68,9	Zheng <i>et al.</i> (2014)
		ME			88,31	77,7	

Fonte: Usman; Daud & Abbas (2015).

M = Metal ativo; T = Temperatura de reação; IMP = Impregnação; IMPTP = Impregnação com tratamento a plasma; CP = co-precipitação; ME = Microemulsão; SLMB = Sonoluminescência de multibolhas.

Usman; Daud & Abbas (2015) compararam o desempenho de diversos catalisadores reportados na literatura, preparados pelo método de impregnação (IMP) e impregnação com tratamento a plasma (IMPTP) e concluíram que os catalisadores tratados com plasma apresentaram maior atividade catalítica e estabilidade, o que pode ser exemplificado pelos trabalhos de Odedairo; Chen & Zhu (2013), Hua *et al.* (2010) e Jin *et al.* (2014), presentes na Tabela 3. Os autores também citam que o tratamento com plasma produz catalisadores com uma interface metal-suporte limpa, alta dispersão dos metais ativos, maior resistência ao coque, maior quantidade de sítios básicos e menores tamanhos de partícula. A desvantagem do método IMPTP reside no alto consumo de energia e alto custo dos equipamentos necessários

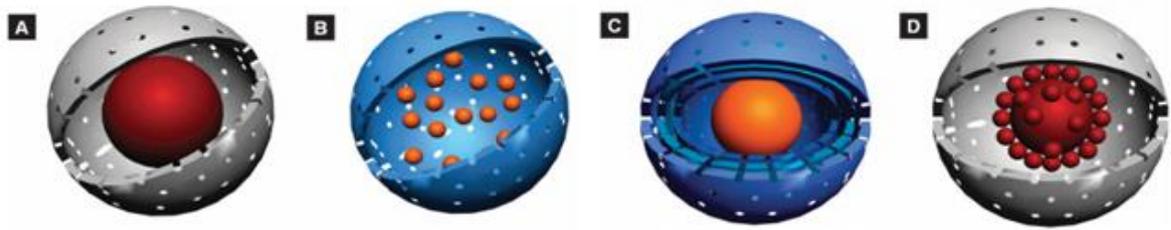
Jeong *et al.* (2013) estudaram o efeito do método de adição do metal ativo no catalisador Ni-Ce<sub>0,8</sub>Zr<sub>0,2</sub>O<sub>2</sub> modificado com o promotor MgO, na RSM. Os catalisadores foram preparados

pelo método de co-impregnação, impregnação sequencial e pelo método de co-precipitação. Características como área superficial, dispersão e diâmetro dos cristalitos de níquel tiveram variação significativa entre os catalisadores produzidos pelos diferentes métodos. O catalisador produzido através do método de co-precipitação (CP) apresentou maior área superficial, maior dispersão de Ni e menor diâmetro de cristalito das partículas de Ni, seguido dos catalisadores produzidos pelo método de co-impregnação (CI) e impregnação sequencial (IS), respectivamente. Tais características impactaram na atividade catalítica dos materiais, que seguiu a ordem CP > CI > IS.

Outro método de adição do metal ativo é a microemulsão (ME), que consiste na mistura de água, óleo e surfactantes. Além da estabilidade termodinâmica, este método apresenta certas vantagens em comparação com demais métodos, como impregnação, co-precipitação, sol-gel, etc., tendo em vista a possibilidade de obter nanopartículas em temperatura ambiente e melhor controle sobre a composição de catalisadores bimetálicos, o que contribuiu para a obtenção de partículas menores, em contrapartida às maiores partículas obtidas pelos outros métodos devidos a necessidade da utilização de altas temperaturas (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015). Através do método ME uma nova classe de nano-catalisadores tem sido desenvolvida, com aplicação na RSM, denominada de *yolk-shells*, ou “casca de gema”. A estrutura destes catalisadores é formada por um núcleo catalítico e uma casca protetora, criando um efeito de confinamento, conforme ilustrado na Figura 1 (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; DAHLBERG & SCHWANK, 2012; LIU *et al.*, 2011a).

A estrutura das *yolk-shell* contribui para o aumento das interações eletrônicas entre o metal ativo e o suporte, auxiliando em suas características redox. Além disso, quando comparada às estruturas convencionais, as *yolk-shell* podem facilitar o acúmulo de reagentes, intermediários e produtos junto às partículas de metal ativo, podendo potencializar a seletividade das reações. Também é reportado que estes catalisadores apresentam maior resistência à sinterização e perda de área superficial (DAHLBERG & SCHWANK, 2012). Um exemplo é o trabalho reportado por Zheng *et al.* (2014) (Tabela 3), onde através do método ME produziu-se catalisadores com estrutura *yolk-shell* com maior atividade catalítica e resistência ao coqueamento, em comparação com os catalisadores produzidos pelo método de impregnação.

Figura 1 - Ilustração de diferentes estruturas de nanopartículas *yolk-shell*: (A) com único núcleo; (B) com múltiplos núcleos; (C) com múltiplas cascas; (D) com núcleo estilo “framboesa”.



Fonte: Liu *et al.* (2011a).

#### 2.1.4.2 Condições de calcinação

Além da decomposição dos sais precursores, os métodos de ativação/calcinação têm influência sobre a estabilidade e reatividade dos catalisadores, além de exercer influência sobre o tamanho das partículas de metal ativo na superfície do suporte catalítico. Também é dito que a calcinação pode levar a transformações específicas, como mudanças na área superficial do catalisador e reações em fase sólida entre o óxido do metal ativo e o suporte (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; SONG *et al.*, 2014). Na Tabela 4 estão presentes dados de trabalhos da literatura apontando para a influência da temperatura de calcinação na catálise da RSM.

Tabela 4 – Influência da temperatura de calcinação, utilizando atmosfera de ar sintético, no desempenho de catalisadores com níquel suportado, aplicados na RSM.

Metal ativo	Suporte	Cond. Calcinação		Cond. Reação		Conversão		Referência
		T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
Ni	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	2	500	9	9,3	12,6	Al-Fatesh & Fakeeha (2012)
		900				11,2	12,3	
		600		700		68,0	66,4	
		900				73,0	80,1	
Co	SiO <sub>2</sub>	300	6	850	25	12	31	Song <i>et al.</i> (2014)
		400				22	46	
		500				2	8	
		600				21	44	
		700				16	40	
		900				2	9	

Fonte: Usman; Daud & Abbas (2015).

Al-Fatesh & Fakeeha (2012) reportaram que o aumento na temperatura de calcinação do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoveu um aumento na conversão de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> durante a reação de reforma seca. Semelhantemente, Yu *et al.* (2011) reportaram que a melhor atividade catalítica do catalisador CaO-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtida através de uma temperatura de calcinação de 800°C, e o menor desempenho foi observado no material calcinado a 600°C. Entretanto, estudos mostram que há um valor limite a partir do qual maiores temperaturas de calcinação não irão promover uma maior atividade catalítica e estabilidade, como foi reportado no próprio trabalho de Yu *et al.* (2011), onde observou-se que a calcinação a 900°C levou a uma atividade catalítica e estabilidade menores do que as observadas a 800°C. A conclusão de diversos trabalhos é de que o aumento da temperatura de calcinação promove perda de área superficial, mas gera materiais com estrutura mais estável, o que justifica a existência de uma temperatura ótima de calcinação (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015).

Song *et al.* (2014) investigaram o efeito da temperatura de calcinação nas características texturais, atividade catalítica de catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub> aplicados na RSM, utilizando uma larga faixa de temperaturas (300-900°C), conforme demonstrado na Tabela 4. Os autores reportaram a ocorrência de sinterização a 500°C sob o suporte devido a agregação de partículas metálicas, e transformação de espécies de metal óxido em silicato metálico a 900°C, o que provocou baixas conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. A 600°C foi observada uma re-dispersão das partículas metálicas, reduzindo seus tamanhos de partículas, sendo então possível observar um aumento da atividade catalítica em relação ao obtido a 500°C, mas ainda pouco inferior ao observado a 400°C. Com base nisto, os autores propuseram que a temperatura de 400°C seria a temperatura ótima, tendo em vista obter maior atividade catalítica e estabilidade, sem alterar as características do suporte.

Outro parâmetro de grande importância no processo de calcinação é a atmosfera gasosa utilizada. Zhu *et al.* (2013) estudou a influência de diferentes atmosferas gasosas na atividade catalítica do catalisador Ni-Ce/SiO<sub>2</sub> aplicado na RSM onde observou que a calcinação em atmosfera de argônio levou a uma maior atividade catalítica e estabilidade, conforme exposto na Tabela 5.

Também é reportada na literatura a ocorrência de diferentes efeitos das condições de calcinação quando variados os teores de metal ativo no suporte catalítico. Tais observações colaboram para a argumentação de que as condições de calcinação têm papel fundamental na atividade catalítica. (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015).

Tabela 5 – Influência da atmosfera de calcinação no desempenho do catalisador de Ni-Ce/SiO<sub>2</sub> aplicado na RSM.

Meio	Conversão (%); t = 1h		Conversão (%); t = 30h		Estabilidade
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
Ar	91,3	95,6	89,3	94,6	0,98
CO <sub>2</sub>	89,5	93,8	85,1	91,4	0,95
O <sub>2</sub>	89,9	94,2	87,3	92,4	0,97
H <sub>2</sub>	89,3	94,6	81,4	87,5	0,91

Fonte: Zhu *et al.* (2013).

#### 2.1.4.3 Condições de redução durante a síntese do catalisador

O pré-tratamento tem papel fundamental na atividade catalítica, tendo em vista sua importância na formação dos sítios ativos do catalisador. Asencios & Assaf (2013) indicaram que a redução do óxido de níquel através de H<sub>2</sub> resulta na formação de níquel metálico, fase considerada mais ativa na RSM.

Várias outras atmosferas de redução também já foram investigadas, quanto a sua influência na atividade catalítica de catalisadores utilizados na RSM, dentre elas estão Co, CH<sub>4</sub>, He, H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-He, etc. Na Tabela 6 estão presentes os dados reportados por Liu *et al.* (2012) acerca da influência da atmosfera de redução sob a atividade do catalisador Ni /ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, onde constata-se o melhor desempenho da atmosfera de He e H<sub>2</sub>.

Tabela 6 – Influência da atmosfera de redução no desempenho do catalisador de Ni /ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> aplicado na RSM.

Meio <sup>a</sup>	Conversão de CH <sub>4</sub> <sup>b</sup>
H <sub>2</sub>	79,0
CH <sub>4</sub>	52,0
CO	26,0
He	84,0

Fonte: Liu *et al.* (2012, *apud* Usman; Daud & Abbas, 2015).

<sup>a</sup> Condições de redução: T = 750°C por 2h;

<sup>b</sup> Condições de reação: T = 750°C por 4h.

Usman; Daud & Abbas (2015) revisaram diversos estudos presentes na literatura e indicaram que, no que diz respeito à atividade catalítica e estabilidade, os agentes redutores seguem, aproximadamente, a seguinte ordem de efetividade: CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> > He~H<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>-He. Além disto, os autores concluíram que altas temperaturas aliadas a misturas de agentes

redutores são o caminho para se obter melhor atividade e estabilidade catalítica na reforma seca do metano.

### 2.1.5 Estudos recentes da aplicação de catalisadores com níquel suportado na reforma seca do metano

Pesquisas têm sido feitas com o intuito de desenvolver catalisadores a base de níquel com alta atividade catalítica, seletividade, estabilidade, bom custo benefício e alta resistência ao coqueamento e sinterização. Neste sentido, autores têm explorado a influência do suporte e promotores em catalisadores a base de níquel (ABDULLAH; GHANI; VO, 2017). Na Tabela 7 estão presentes dados reportados por Abdullah; Ghani & Vo (2017) acerca de recentes trabalhos envolvendo a formulação de catalisadores de níquel aplicados na RSM.

Tabela 7 – Catalisadores aplicados na RSM recentemente.

Catalisador	GHSV (L/g.h)	T (°C)	Conversão (%)		Coque (% wt)	Referência
			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
15%Ni/ZrO <sub>2</sub>	24	700	>85	>88	--*	Zhang <i>et al.</i> (2015)
10%Ni/CeO <sub>2</sub>	13,4	760	67-83	80-90	--*	Yu <i>et al.</i> (2015)
5%Ni/ZrO <sub>2</sub> -C	--*	800	24	34	14	Mustu <i>et al.</i> (2015)
Ni/Mg(Al)O	8	800	95	98	--*	Li <i>et al.</i> (2015)
10%Ni- 7%CeO <sub>2</sub> /MgO	12	700	≈ 45	≈ 89	--*	Khajenoori <i>et al.</i> (2015)
2,33%Ni- 4,66%Co/ZSM5	60	700	≈ 56	≈ 63	--*	Estephane <i>et al.</i> (2015)
1,2%Ni- 1,8%Co/CeZr	--*	750	78	84	0,24	Djinovic <i>et al.</i> (2015)
15%NiCeMgAl	48	800	≈ 98	≈ 82,5	--*	Bao <i>et al.</i> (2015)
3%(CoNi)/SiC- CeZrO <sub>2</sub>	--*	750	66	75	04	Aw <i>et al.</i> (2015)

Fonte: Abdullah; Ghani & Vo (2017).

T = Temperatura de reação; \* Não Especificado.

A partir dos dados da Tabela 7, conclui-se que a composição do catalisador, bem como seu método de preparação e temperatura de operação, impacta consideravelmente na conversão de reagentes, estando em consonância com o discutido até aqui e com outros trabalhos

reportados na literatura (SOKOLOV *et al.*, 2012; NEIVA *et al.*, 2012; FAKEEHA *et al.*, 2017; MORADI; HEMMATI; RAHMANZADEH, 2013).

Sokolov *et al.* (2012) prepararam catalisadores a base de níquel com diversos tipos de suportes como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  e óxidos de misturas metálicas, denominados de Siral10 PuralMG30. A atividade catalítica dos catalisadores foi investigada na reforma seca do metano a uma temperatura de  $400^\circ\text{C}$ . Os autores reportaram que a atividade dos catalisadores seguiu a seguinte ordem:  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 > \text{Ni/ZrO}_2 > \text{Ni/PuralMG30} > \text{Ni/Siral 10} > \text{Ni/TiO}_2 > \text{Ni/MgO} > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/SiO}_2$ .

Neiva *et al.* (2012) desenvolveram catalisadores de níquel, através do método de impregnação por via úmida, suportados em  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopada com ferro, zinco, zircônio ou cério. Os autores relatam que, dentre todos os catalisadores estudados, o suporte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopado com zinco e impregnado com 1,5% de Ni foi o que apresentou maior atividade catalítica em termos de conversão de metano.

Moradi; Hemmati & Rahmanzadeh (2013) prepararam catalisadores de  $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , através de uma combinação do método sol-gel com o de impregnação. Foram preparados catalisadores com diferentes quantidades de níquel (10-25%). Os autores relataram que o catalisador preparado com 20% de níquel foi o que apresentou melhor desempenho catalítico e estabilidade durante as 75 horas de reação a  $800^\circ\text{C}$ .

Fakeeha *et al.* (2017) sintetizaram o catalisador  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , utilizando diferentes quantidade de irídio (Ir) como promotor, e estudaram sua atividade na reforma seca do metano. Os autores relataram um aumento de 20% na conversão do metano para teores de Ir menores que 1% (g/g), além de uma diminuição nos depósitos de coque bem como aumento da redutibilidade dos metais ativos do catalisador.

## 2.2 DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO

A desidroaromatização não oxidativa do metano (DAM), utilizando o catalisador Mo/H-ZSM5 em reator de leito fixo, foi primeiramente reportada por Wang *et al.* (1993) e ainda é tida como uma alternativa promissora na produção de compostos aromáticos, tendo em vista que o processo se dá de forma direta e apenas necessita do CH<sub>4</sub> como reagente (BRADY; MURPHY; XU, 2017). Apesar de muito progresso ter sido obtido nos últimos 25 anos, as limitações termodinâmicas ainda são o principal empecilho para a viabilidade comercial da DAM. Mesmo os catalisadores mais eficientes exigem um frequente processo de regeneração pois estão sujeitos a rápida desativação, além do que, apesar do processo ser desenvolvido a altas temperaturas (973K-1073K) a conversão em benzeno a 973K dificilmente chega a 13%, tendo em vista que a conversão de equilíbrio da reação, a esta temperatura, é de aproximadamente 14% (KARAKAYA; ZHU; KEE, 2015; BRADY; MURPHY; XU, 2017).

A DAM é geralmente processada à pressão atmosférica pois a representação simplificada da reação pela Equação 8 mostra que, considerando o princípio de Le Chatelier, o aumento da pressão conduz a uma redução da conversão, visto que para 6 moles de reagente, 10 moles de produtos são gerados (KARAKAYA; ZHU; KEE, 2015; KEE *et al.*, 2017).



Apesar da representação simples da Equação 8, a DAM apresenta um mecanismo complexo com a formação de diversos subprodutos, entre eles aromáticos mais pesados, como uma grande quantidade de naftaleno (KEE *et al.*, 2017). Durante os últimos anos diversos autores têm buscado formular mecanismos que expliquem as diversas reações envolvidas na DAM. Recentemente, Karakaya *et al.* (2016) reportaram um mecanismo de 54 etapas envolvendo o catalisador Mo/HZSM-5, conforme mostra a Tabela 8 (WONG *et al.*, 2012; KARAKAYA; ZHU; KEE, 2015; KARAKAYA *et al.*, 2016).

Tabela 8 – Mecanismo reacional da DAM no catalisador Mo/HZSM-5.

Sítio do Molibdênio	
1.	$\text{CH}_4 + \text{Mo}_2\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}-\text{CH}_4(\text{s})$
2.	$\text{Mo}_2\text{C}-\text{CH}_4(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Mo}_2\text{C}(\text{s})$
3.	$\text{Mo}_2\text{C}-\text{CH}_4(\text{s}) \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}-\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}_2$
4.	$\text{Mo}_2\text{C}-\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}-\text{CH}_4(\text{s})$
5.	$\text{Mo}_2\text{C}-\text{CH}_2(\text{s}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6(\text{s})$
6.	$\text{Mo}_2\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6(\text{s}) \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}-\text{CH}_2(\text{s}) + \text{CH}_4$
7.	$\text{Mo}_2\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6(\text{s}) \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$
8.	$\text{Mo}_2\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}-\text{C}_2\text{H}_6(\text{s})$
Sítio da Zeólita	
9.	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5(\text{s})$
10.	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H-ZSM}(\text{s})$
11.	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9(\text{s})$
12.	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_4$
13.	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{13}(\text{s})$
14.	$\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_4$
15.	$\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H-ZSM}(\text{s})$
16.	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{s}) + \text{H}_2$
17.	$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{s}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{H-ZSM}(\text{s})$
18.	$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_6$
19.	$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{s})$
20.	$\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11(\text{cyc})}(\text{s})$
21.	$\text{C}_6\text{H}_{11(\text{cyc})}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}(\text{s})$
22.	$\text{C}_6\text{H}_{11(\text{cyc})}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{H-ZSM}(\text{s})$
23.	$\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11(\text{cyc})}(\text{s})$
24.	$\text{C}_4\text{H}_9(\text{s}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H-ZSM}(\text{s})$
25.	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9(\text{s})$
26.	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{13}(\text{s})$
27.	$\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{s})$
28.	$\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7(\text{s}) + \text{H}_2$
29.	$\text{C}_4\text{H}_7(\text{s}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 + \text{H-ZSM}(\text{s})$
30.	$\text{C}_6\text{H}_{10} + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9(\text{s}) + \text{H}_2$
31.	$\text{C}_6\text{H}_9(\text{s}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{H-ZSM}(\text{s})$
32.	$\text{C}_6\text{H}_9(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7(\text{s}) + \text{H}_2$
33.	$\text{C}_6\text{H}_7(\text{s}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_9(\text{s})$
34.	$\text{C}_6\text{H}_7(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H-ZSM}(\text{s})$
35.	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7(\text{s})$
36.	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_7(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{s})$
37.	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_7(\text{s})$
38.	$\text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12} + \text{H-ZSM}(\text{s})$
39.	$\text{C}_{10}\text{H}_{12} + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{13}(\text{s})$
40.	$\text{C}_{10}\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{11} + \text{H-ZSM}(\text{s})$
41.	$\text{C}_{10}\text{H}_{11} + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{12}$
42.	$\text{C}_{10}\text{H}_{11} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{10} + \text{H-ZSM}(\text{s})$
43.	$\text{C}_{10}\text{H}_{10} + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{11}(\text{s})$
44.	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_9(\text{s}) + \text{H}_2$
45.	$\text{C}_{10}\text{H}_9(\text{s}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{10} + \text{H-ZSM}(\text{s})$
46.	$\text{C}_{10}\text{H}_9(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{H-ZSM}(\text{s})$
47.	$\text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_9(\text{s})$
48.	$\text{CH}_4 + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{H}_2$
49.	$\text{CH}_3(\text{s}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H-ZSM}(\text{s})$
50.	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3(\text{s}) \rightarrow \text{C}_7\text{H}_9(\text{s})$
51.	$\text{C}_7\text{H}_9(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3(\text{s})$
52.	$\text{C}_7\text{H}_9(\text{s}) \rightarrow \text{C}_7\text{H}_8 + \text{H-ZSM}(\text{s})$
53.	$\text{C}_7\text{H}_8 + \text{H-ZSM}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_7\text{H}_9(\text{s})$
54.	$\text{C}_6\text{H}_9(\text{s}) \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7(\text{s}) + \text{H}_2$

Fonte: Karakaya *et al.* (2016).

Apesar da alta seletividade de catalisadores como o Mo/HZSM-5, a exigência de altas temperaturas para operação da DAM faz com que o catalisador sofra com a perda de molibdênio, falta de estabilidade e formação de coque, levando a uma rápida desativação, em um espaço de poucas horas (MAJHI *et al.*, 2013; BRADY; MURPHY; XU, 2017). Tendo em vista minimizar estes problemas e contornar as limitações termodinâmicas, além de extensivos

trabalhos envolvendo a influência do suporte catalítico, promotores e método de preparo dos catalisadores, algumas tecnologias foram desenvolvidas ao longo dos anos. Algumas delas são a adição de CO e CO<sub>2</sub> na alimentação, visando suprimir a formação de coque e estabilizar o catalisador, ou também a reativação do catalisador, afetado pelo coqueamento, por meio do uso de uma corrente de H<sub>2</sub> (XU *et al.*, 2011). Já outra alternativa, visando atingir conversões acima do equilíbrio termodinâmico, é a utilização de reatores com membranas permeáveis a H<sub>2</sub> (KEE *et al.*, 2017; KARAKAYA; KEE, 2016).

### 2.2.1 Efeito do suporte catalítico

O primeiro catalisador empregado na desidroaromatização não oxidativa do metano, para formação de benzeno e hidrogênio, foi a zeólita HZSM-5 impregnada com íons metálicos de transição. Entre os catalisadores estudados, o catalisador Mo/HZSM-5 com uma razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50 foi o que promoveu a maior conversão de metano (7,2%), juntamente com uma alta seletividade ao benzeno, a uma temperatura de 700°C (WANG *et al.*, 1993).

Desde 1993 muito se estudou sobre a aplicação de suportes catalíticos com metais dispersos na conversão direta do metano via DAM (MA *et al.*, 2013). Entretanto, as zeólitas permanecem como o suporte catalítico mais eficiente em termos de conversão de metano e seletividade ao benzeno, sendo sua utilização em pesquisas envolvendo à DAM já bem consolidada (SUN *et al.*, 2018), assim como já indicava o estudo de Pinglian *et al.* (1997), conforme mostra a Tabela 9.

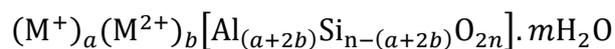
Tabela 9 - Desidroaromatização do CH<sub>4</sub> sob diferentes suportes a 700°C e velocidade espacial dos gases de 1600 mL/g.h.

Catalisador	Conversão CH <sub>4</sub> (%)	Seletividade (%)	
		Coque	Benzeno
Mo/HZSM-5	6,30	3,1	91,6
Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,15	1,6	54,3
Mo/ZrO <sub>2</sub>	0,81	--	--
Mo/SiO <sub>2</sub>	0,31	--	--
Mo/MgO	0,24	--	--

Fonte: Pinglian *et al.* (1997).

Zeólitas são aluminossilicatos sólidos, microporosos e cristalinos, cuja origem pode ser tanto natural, derivada de atividades vulcânicas, como sintética. Elas foram descritas primeiramente pelo mineralogista sueco Axel F. Cronstedt, em 1756, que observou que ao ser aquecido o mineral aparentava ferver. Devido a esta característica peculiar ele atribuiu o termo zeólita, ou “pedras que ferverem” (do grego: ζέω – ferver e λίθος – pedra) (VOGT *et al.*, 2015). No geral, as zeólitas possuem as seguintes características (ČEJKA; MORRIS; NACHTIGALL, 2017):

1. São compostas por um arranjo tridimensional de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$  e  $[\text{AlO}_4]$ ;
2. Apresentam canais e/ou jaulas uniformes com dimensões que variam de acordo com o tipo de zeólita, mas geralmente na faixa de 3 a  $12\text{\AA}$ ;
3. A presença dos tetraedros  $[\text{AlO}_4]$  gera cargas negativas que são compensadas por cátions alcalinos (Na, K, ...) e/ou alcalino-terrosos (Mg, Ca, ...), que estão presentes nos microporos da zeólita, sendo estes facilmente substituídos por outros cátions devido a sua fraca ligação com a estrutura do material;
4. Possuem água em seus microporos, que pode ser removida através de tratamentos térmicos amenos;
5. Apresentam a seguinte composição química:

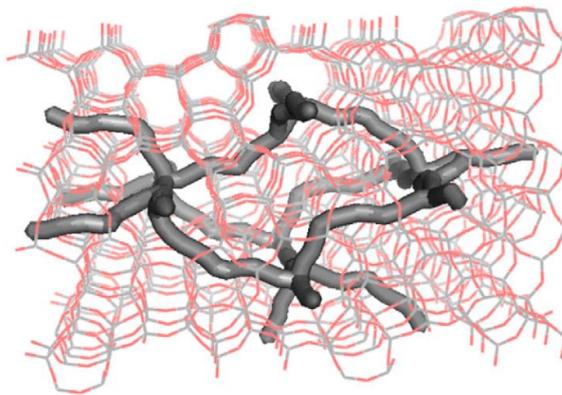


Dentre todas as características descritas, vale-se destacar que o fato das zeólitas possuírem poros e canais com dimensão molecular e uniforme faz delas alternativas promissoras como suportes catalíticos pois as dimensões de sua estrutura podem servir como forma de controle, através de restrições estéricas, para a promoção de uma alta seletividade à compostos de interesse (VOGT *et al.*, 2015, WONG *et al.*, 2012). Devido a isto, estes materiais possuem um grande gama de aplicações comerciais sendo a catálise a segunda maior área de aplicação de zeólitas sintéticas, estando apenas atrás da utilização na troca iônica para remoção de cálcio e magnésio da “água dura”. Um exemplo de aplicação industrial de zeólitas é o craqueamento catalítico fluido (FCC) em plantas petroquímicas (VOGT *et al.*, 2015).

Estudos apontam para a forte influência do tipo de zeólita, utilizada como suporte, na conversão do  $\text{CH}_4$  e produção de benzeno na DAM. Dentre diversos catalisadores já testados, a

zeólita HZSM-5 impregnada com molibdênio (Mo/HZSM-5) é o catalisador o mais amplamente utilizado, seguido do Mo/HMCM-22, pois são tidos como os mais seletivos na produção de benzeno, com uma seletividade que varia de 50% a 80%, explicada pelo fato destas zeólitas, em suas estruturas, possuírem canais com diâmetro próximo ao diâmetro cinético do  $C_6H_6$  (KARAKAYA; ZHU; KEE, 2015; WONG *et al.*, 2012). A zeólita HZSM-5 é composta por um canal reto formado por anéis de 10 membros com diâmetros entre 0,53 e 0,56nm e um outro canal, também com 10 membros, em forma de ziguezague com diâmetros entre 0,51 e 0,55 nm como mostra a Figura 2 (WONG *et al.*, 2012).

Figura 2 – Estrutura da zeólita ZSM-5



Fonte: Wong *et al.* (2012).

No que diz respeito aos primeiros trabalhos explorando a influência do tipo de zeólita impregnada com Mo na DAM, dois trabalhos se destacam pelo grande número de suportes testados (MA *et al.*, 2013). Zang *et al.* (1998) investigaram a eficiência catalítica de catalisadores a base de zeólitas, com um teor de 3% de molibdênio, a 700°C e pressão atmosférica. Foram testados diversos tipos de suporte: HZSM-5 (SAR=25 e 50), H-ZSM-8 (SAR=50), H-ZSM-11 (SAR=25 e 50), H-b (SAR=50), H-MCM-41 (SAR=50), H-MOR, H-X, H-Y, H-SAPO-5 H-SAPO-11 e H-SAPO-34. Os estudos indicaram que as zeólitas ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11 e H-β, que possuem estruturas de poros bidimensionais com diâmetros próximos ao diâmetro dinâmico do benzeno (~6Å), se mostraram bons suportes para a conversão de  $CH_4$  em aromáticos, o que se justifica pelo fato de zeólitas com diâmetro de poros nesta faixa serem mais susceptíveis a saída, por difusão, do benzeno que se forma em seus canais. Já os catalisadores HMCM-41 e H-SAPO-43, exibiram baixa atividade catalítica, enquanto os catalisadores H-MOR, H-X e H-Y, apesar de não promoverem a formação de benzeno, promoveram a formação de traços de hidrocarbonetos  $C_2$ .

Liu *et al.* (1999) também compararam o desempenho de diversos suportes impregnados com molibdênio, entre eles a HZSM-5, FSM-16, USY e o MOR. Os autores verificaram que o catalisador que apresentou maior atividade catalítica e seletividade ao benzeno foi o 3%Mo/HZSM-5, com uma conversão de 9,4% e seletividade ao benzeno de 62,8%. Já os testes desenvolvidos nas zeólitas FSM-16, USY, e MOR apontaram para uma baixa seletividade ao benzeno (< 20%), bem como uma rápida desativação devido a formação de coque (MA *et al.*, 2013).

Após os estudos da Zang *et al.* (1998) e Liu *et al.* (1999), outras zeólitas foram desenvolvidas, estudadas e aplicadas como suporte catalítico ao Mo na DAM, dentre elas: HMCM-22, HMCM-49, HMCM-36, NU-87, HZRP-1, ITQ- 2, ITQ-13; HZ5@S1 e HMCM-56 (SUN *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2015a; HU *et al.*, 2015b; MA *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2011b).

Na Tabela 10 está demonstrada a influência de suportes zeolíticos na conversão de CH<sub>4</sub> e seletividade à aromáticos, com base no desempenho observado em alguns estudos recentes.

Tabela 10 – Desempenho de diferentes tipos de zeólitas impregnadas com Mo na catálise da DAM a T = 973K.

Zeólita	Velocidade espacial (mL/g.h)	Conversão de CH <sub>4</sub> (%)	Seletividade (%)			Referência
			C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Coque	
HZSM-5	1500	11,5	54,9	7,21	32,7	Hu <i>et al.</i> (2015b)
HMCM-22	1500	13,1	61,1	4,2	31,6	Hu <i>et al.</i> (2015a)
HZ5@S1	1500	8,6	63,1	16,9	11,3	Jin <i>et al.</i> (2013)
ITQ-13	1500	2,0	72,0	12,0	–	Xu <i>et al.</i> (2010)
HMCM-56	1320	6,5	52,0	–	30,0	Xing <i>et al.</i> (2008)
IM-5	1500	12,4	73,4	25,0	6,0	Liu <i>et al.</i> (2013)
TNU-9	1500	11,3	81,2	16,6	–	Liu <i>et al.</i> (2011b)

Fonte: O autor (2019).

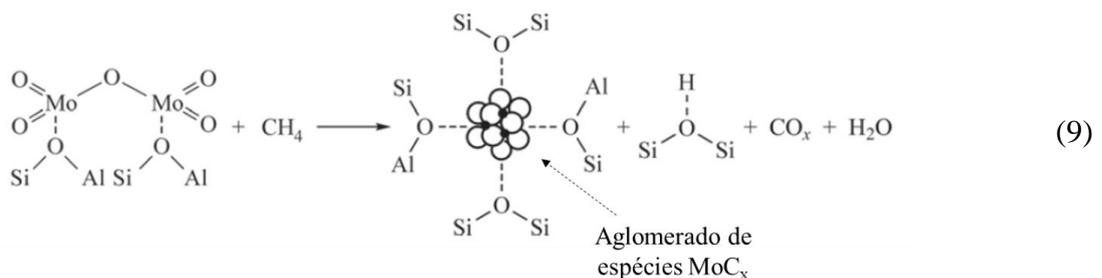
Através da Tabela 10 é possível afirmar que as zeólias HZSM-5, HMCM-22, IM-5 e TNU-9 são bons suportes, quando impregnados com molibdênio, na conversão de CH<sub>4</sub> em aromáticos. O catalisador HMCM-22 apresentara maior seletividade ao benzeno, maior resistência ao coqueamento, bem como uma atividade catalítica similar, em termos de conversão, quando comparado à HZSM-5 (MA *et al.*, 2013). Devido a arquitetura de seus poros,

a zeólita HMCM-22 é um suporte que tem sido base de atenção em diversos trabalhos na literatura. Ela possui dois sistemas de poros independentes. O menor deles é um sistema sinoidal e bidimensional formado por 10 anéis ( $4,1 \times 5,1\text{Å}$ ), já o maior é um sistema tridimensional, formado por uma “super gaiola” de 12 anéis interconectada por 10 anéis ( $4,0 \times 5,5\text{Å}$ ). Devido a isto, e, principalmente a presença destas “super gaiolas”, sua estrutura proporciona uma maior capacidade de acomodação do coque, proporcionando a este suporte uma maior vida útil, no que diz respeito a sua atividade catalítica até a desativação. Além disto, este suporte apresenta uma alta seletividade à formação de benzeno (MA *et al.*, 2013).

Apesar dos dados relativos ao processo de coqueamento da zeólita TNU-9 não estarem disponíveis na referência da Tabela 10, os dados do trabalho de Liu *et al.* (2011b) mostram que este suporte apresenta alta atividade catalítica e seletividade ao benzeno. Os autores sintetizaram catalisadores impregnados com molibdênio a base de TNU-9 com diferentes quantidades de PTEOS (trimethoxyphenylsilane). Os catalisadores Mo/TNU-9 apresentaram maior poder de conversão de metano ou seletividade ao benzeno que alguns catalisadores Mo/HZSM-5 sintetizados por outros autores (MA *et al.*, 2013), o que pode ser explicado pelo modelo estrutural do material, composto por uma estrutura 3D com 10 anéis. Sendo assim, é possível afirmar que, junto a zeólita ZSM-5, suportes como o TNU-9 e a HMCM-22 são promissores para o estudo da DAM (SUN *et al.*, 2018).

### 2.2.2 Efeito da acidez

Assim como demonstrado na Equação 9, já é de grande aceitação na literatura que, para zeólitas impregnadas com molibdênio, as espécies compostas por Mo são responsáveis pela ativação do metano durante a DAM. Já os sítios ácidos, como os ácidos de Brønsted nos canais da zeólita, são responsáveis pela oligomerização dos intermediários para formação de aromáticos na DAM (MA *et al.*, 2013). É com base nesta interação que se afirma que a razão Si/Al<sub>2</sub>, ou a acidez da zeólita, tem papel fundamental na reação de desidroaromatização do metano.



Diversos autores afirmam a existência de uma razão ótima de Si/Al<sub>2</sub> na qual cada suporte apresenta melhor atividade catalítica e estabilidade, sendo amplamente aceito que baixas razões Si/Al<sub>2</sub> favorecem a DAM sobre catalisadores como o Mo/HZSM-5 e a Mo/HMCM-22 (LIM *et al.*, 2018; TEMPLERMAN *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 2006). Também é dito que os sítios ácidos de Brönsted são uma espécie de “força motriz” na migração de espécies Mo para os canais da zeólita e que altas razões Si/Al<sub>2</sub> podem impossibilitar a migração destas espécies, afetando fortemente a atividade catalítica durante a DAM (SU; XU; BAO, 2002).

A Tabela 11 contém dados reportados por Liu *et al.* (1999) e Liu *et al.* (2006), acerca do efeito da razão Si/Al<sub>2</sub> nos catalisadores Mo/HZSM-5 e Mo/HMCM-22, respectivamente. Recentemente, Lim *et al.* (2018) também reportaram o efeito da razão Si/Al<sub>2</sub> na formação de coque em catalisadores Mo/HMCM-22, onde, dentre as razões testadas, o catalisador contendo uma razão Si/Al<sub>2</sub> = 21 foi o que apresentou menor formação de coque.

Tabela 11 - Efeito da razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no desempenho da DAM sobre Mo/HZSM-5 e Mo/HMCM-22.

Catalisador	Si/Al <sub>2</sub>	Conversão (%)	Seletividade (%)				
			Coque	C <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
Mo/HZSM-5 (LIU <i>et al.</i> , 1999)	23,8	8,8	41,6	4,7	65,4	3,4	26,5
	26,0	8,0	43,6	5,6	67	3,7	23,4
	39,5	10,2	35,3	3,9	59,4	3,1	33,2
	53,0	7,2	47,3	7,3	62,9	3,3	26,3
	73,4	8,3	60,9	7,1	66,5	3,5	22,8
	216	7,5	79,3	21,5	59,0	4,0	14,5
	800	5,1	61,4	18,3	64,0	3,6	13,5
1900	6,3	76,9	26,9	57,0	4,2	10,6	
Mo/HMCM-22 (LIU <i>et al.</i> , 2006)	19	8,0	44,8	3,8	44,1	1,8	4,8
	25	12,5	42,5	2,2	48,0	1,9	5,4
	35	9,1	46,4	3,2	43,1	1,8	5,5
	43	8,4	49,8	3,6	39,0	1,7	5,9
	65	7,9	53,8	3,8	35,7	1,6	5,2

Fontes: Liu *et al.* (1999) e Liu *et al.* (2006).

Também ligada à acidez, uma metodologia utilizada, de forma efetiva, no aperfeiçoamento dos suportes zeolíticos é a desaluminação (LU *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2003; MA *et al.*, 2002). O efeito do pré-tratamento utilizando uma corrente de Ar/H<sub>2</sub>O para desaluminação do catalisador, pode ser observado nos dados da Tabela 12, reportados por Wang *et al.* (2003). Observa-se que todos os catalisadores pré-tratados promoveram maior conversão e produção de benzeno do que o catalisador original.

Tabela 12 – Comportamento catalítico do catalisador 6Mo/HZSM-5 submetido a diferentes tempos de pré-tratamento para desaluminação.

Catalisador	Si/Al <sub>2</sub>	Conversão (%)	Coque (%)	Taxa de formação (nmol.g <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )			
				C <sub>2</sub> <sup>-</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
6Mo/HZSM-5	12,1	11,5	27,1	---	1110	58,5	316
STAI-0,5h	20,2	13,6	22,8	61,4	1427	72,5	387
STAI-1h	25,4	13,1	26,8	65,1	1302	70,7	337
STAI-2h	27,8	12,1	24,3	42,8	1295	12,5	290
STAI-3h	34,4	12,1	29,4	20,5	1218	68,8	283

Fonte: Wang *et al.* (2003).

Este processo, utilizado como pré-tratamento do catalisador, visa reduzir o excesso de sítios de ácidos Brønsted bem como sua força. Visto que apenas um pequeno número de sítios ácidos de Brønsted é necessário para a efetivação da reação da DAM, o excesso destes sítios apenas contribui para a retenção de precursores do coque nos canais internos da zeólita, que posteriormente são polimerizados, formando depósitos carbonáceos. Ou seja, a remoção do excesso de sítios ácidos de Brønsted, via desaluminação, ajuda na supressão da formação de espécies de coque aromáticos (MA *et al.*, 2013).

Lu *et al.* (2001) e Ma *et al.* (2002) demonstraram que um pré-tratamento apropriado da zeólita HZSM-5 resulta em uma maior atividade catalítica, produção de benzeno bem como estabilidade do catalisador durante a DAM. Os autores relataram que, quando feita a comparação com o catalisador sem pré-tratamento, a desaluminação promoveu um aumento de 32% na produção de benzeno e uma redução de 20% para 8% na formação de coque.

### 2.2.3 Efeito do metal ativo

O Mo é o metal impregnado mais utilizado na zeólita HZSM-5, pois apresenta a melhor seletividade ao benzeno. Seu teor nestes catalisadores varia na faixa de 1-15% (MAJHI *et al.*, 2013). Para chegar a esta conclusão, dès do primeiro trabalho de Wang *et al.* (1993), utilizando Mo como metal impregnado, vários outros metais foram testados, dentre eles Zn, W, Re, Cu, Mn, Ni, Cr, V, Ga, etc. (DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2019; LAI & VESER 2016a,b; TSHABALALA; COVILLE; SCURRELL, 2016; HU *et al.*, 2015b; MA *et al.*, 2013; WECKHUYSEN *et al.*, 1998).

Na Tabela 13 é possível constatar que catalisadores a base de Mo proporcionam maior atividade catalítica em termos de conversão de metano em aromáticos, também podendo-se destacar os catalisadores a base de W e Mn. Nota-se também que a natureza do metal impregnado também afeta fortemente a seletividade ao benzeno, sendo os metais com características moderadamente desidrogenantes os que alcançam os melhores resultados na DAM (CAVALCANTI FILHO, 2007).

Tabela 13 - Comparação do desempenho de diversos metais suportados na zeólita HZSM-5, aplicados na DAM.

Metal	T (°C)	V. espacial (mL/g.h)	Conversão de CH <sub>4</sub> (%)	Seletividade (%)		Referência
				C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	
Mo	700	1500	11,5	54,9	7,21	Hu <i>et al.</i> (2015b)
Zn	700	3750	1,2	53,9	– <sup>b</sup>	Lai & Vesper (2016a)
Pt-Sn	700	2520	0,3	~4,0	~25,0	Gerceker <i>et al.</i> (2017)
Fe	750	3000	4,1	45,3	– <sup>b</sup>	Denardin & Perez-Lopez (2019)
W	800	1500	9,0	>80%	– <sup>b</sup>	Toosi <i>et al.</i> (2010)
Mn	800	1600	5,6	53,7	7,9	Tshabalala; Coville & Scurrrell (2016)
V	750	800 <sup>a</sup>	3,2	32,6	6,3	Weckhuysen <i>et al.</i> (1998)
Cr	750	800 <sup>a</sup>	1,1	72,0	3,7	Weckhuysen <i>et al.</i> (1998)

Fonte: O autor (2019).

<sup>a</sup> GSVH/h<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> não especificado.

#### 2.2.4 Efeito da adição de metais promotores

Com objetivo de aumentar o poder catalítico de catalisadores impregnados com molibdênio, diversos metais foram estudados como promotores na DAM. Na Figura 3 estão presentes uma grande gama de metais testados como promotores em catalisadores de Mo suportado em zeólitas e seus efeitos sob a DAM, incluindo Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cr, Ag, In, Pd, Ir, Zr, Al, W, P, Li, V, B, Pt, Ru, Mg, Ce, La e Re (MA *et al.*, 2013).

Figura 3 – Desempenho de diversos metais utilizados como promotores em catalisadores de Mo suportado em zeólita.

1																				2					
Li	4																			B	6	7	8	9	10
11	Mg																			Al	14	P	16	17	18
19	20	21	22	V	Cr	25	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	32	33	34	35	36								
37	38	39	Zr	41	42	43	Ru	45	Pd	Ag	48	In	50	51	52	53	54								
55	56	La	72	73	W	Re	76	Ir	Pt	79	80	81	82	83	84	85	86								
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110																

Ce	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
90	91	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

Fonte: Ma *et al.* (2013).

Através da Figura 3, tem-se que de todos os metais testados, apenas Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cr, Ag e In promoveram melhoria tanto na atividade catalítica, como na seletividade ao benzeno e estabilidade catalítica. Entretanto, alguns trabalhos da literatura apresentam divergências quanto a influência de certos metais, como é o exemplo do rutênio (MA *et al.*, 2013).

Diferentemente do trabalho citado por Ma *et al.* (2013), Shu *et al.* (1997) reportaram que além de promover um aumento na produção do benzeno e estabilidade em catalisadores Mo/HZSM-5, a adição de Ru, como segundo metal promotor, também promoveu um aumento na atividade catalítica. Entretanto, os autores constataram que o efeito da adição do Ru depende fortemente razão Mo/Ru utilizada, conforme mostra a Tabela 14. Para determinadas razões, o Ru promove efeitos positivos nos sítios ácidos e na redução das espécies de Mo, já para maiores razões o efeito sobre a atividade catalítica pode ser negativo pois ocorre uma modificação nos cristalitos de MoO<sub>3</sub>, que atuam como precursores dos sítios ativos para desidrogenação, gerando uma perda de efetividade do Mo como promotor.

Tabela 14 – Desempenho de catalisadores com diferentes razões Mo/Ru, aplicados na DAM, a 973K e velocidade espacial de 1500 h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>.

Catalisador	Razão	Taxa de reação do	Taxa de formação (nmol <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )		
	Mo/Ru	CH <sub>4</sub> (nmol <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	Benzeno	Tolueno	Aromáticos
2Mo/HZSM-5	---	10,17	1,42	0,10	1,52
2Mo-0,1Ru/HZSM-5	21,3	9,61	1,30	0,09	1,39
2Mo-0,3Ru/HZSM-5	7,0	14,94	2,11	0,17	2,28
2Mo-0,5Ru/HZSM-5	4,2	14,37	2,03	0,15	2,18
2Mo-0,7Ru/HZSM-5	3,0	14,42	2,07	0,14	2,21
2Mo-1,0Ru/HZSM-5	2,1	10,26	1,30	0,19	1,49

Fonte: Shu *et al.* (1997).

### 2.3 APLICAÇÃO DOS CATALISADORES Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E Ru-Mo/HZSM-5 NAS REAÇÕES DE REFORMA SECA E DESIDROAROMARIZAÇÃO DO METANO

Como já exposto até aqui, catalisadores a base de níquel, como o Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, possuem ampla aplicação na RSM, já catalisadores derivados do Mo/HZSM-5, como o Ru-Mo/HZSM-5, são os mais aplicados na DAM. A seguir estão expostos alguns trabalhos nos quais os catalisadores Ru-Mo/HZSM-5 e Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram aplicados nas reações DAM e RSM.

Maciel (2012) sintetizou e aplicou os catalisadores Ru-Mo/HZSM-5 e Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação combinada DAM/RSM em um reator de leito fixo utilizando um processo isotérmico, em pressão atmosférica e temperaturas na faixa de 525-575°C, sendo a alimentação composta por uma razão molar de Ar:CH<sub>4</sub> = 0,5 até 750 minutos de reação, e Ar:CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 0,5:0,27:0,16 após 750 minutos de reação. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação por via úmida, sendo utilizada impregnação consecutiva no catalisador Ru-Mo/HZSM-5. No que diz respeito à avaliação do processo DAM/RSM no reator de leito fixo, o consumo de CH<sub>4</sub> permaneceu estável durante a operação sem CO<sub>2</sub>, ocorrendo um aumento acentuado na conversão após a injeção do CO<sub>2</sub>, bem como um aumento na produção de acetileno. O autor conclui que a fase Mo<sub>2</sub>C deve ter sido a fase ativa na DAM devido à alta formação de acetileno, tendo-se também concluído que o acetileno é o principal produto do processo combinado DAM/RSM em reator de leito fixo nas condições estudadas.

Cavalcanti Filho (2007) utilizou o catalisador 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5, sintetizado pelo método de co-impregnação por via úmida, na reação de desidroaromatização do metano em reator de leito fixo. Foi utilizada alimentação de Ar:CH<sub>4</sub> na proporção de 0,5:0,5 (v/v%), temperatura de 700°C e pressão atmosférica no estudo da influência do tempo espacial, que foi variado na faixa de 2639-5629 g.h/m<sup>3</sup>. Adicionalmente, também foi feito o estudo da influência da fração de metano na alimentação, que variou na faixa de 0,2-0,8 (v/v%). Foi relatado que no início da reação existe um período de indução, no qual há acentuada formação de coque devido à formação de carbetos e oxicarbeto promovida pela redução do óxido de molibdênio. Após este período, o aumento do tempo espacial bem como da fração molar de metano na alimentação promoveu aumento na conversão de CH<sub>4</sub>, redução na seletividade ao benzeno e aumento na seletividade ao naftaleno e ao coque. Já a razão H<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> foi beneficiada por um menor tempo espacial e por uma maior fração de metano na alimentação.

Souza (2013) estudou a aplicação dos catalisadores Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de reforma seca do metano em um minirreator de leito fixo e em microrreatores do tipo monólitos, em temperaturas de 973K a 1123K, e alimentação composta por N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, com razão CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:5. Com o aumento da vazão de alimentação obteve-se maior atividade catalítica, efeito este também observado com o aumento da temperatura, para ambos os catalisadores utilizados. O aumento da temperatura também favoreceu o aumento da fração molar de H<sub>2</sub> nos produtos, sendo a razão H<sub>2</sub>/CO maior nos testes em minirreator de leito fixo do que em monólitos. Quando comparados os dois catalisadores, o catalisador Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou melhor desempenho que o catalisador Ni-Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quanto ao tipo de reator, o catalisador Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teve melhor desempenho no minirreator de leito fixo, já o catalisador Ni-Ce/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou melhor desempenho nos monólitos.

Silva (2013) avaliou a aplicação do catalisador Ni(4,9%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de reforma seca do metano, para produção de gás de síntese, em reator de leito fluidizado a 1073K. Foi obtido um aumento de 68% para 74% na conversão do CH<sub>4</sub>, e de 76,5% para 81% ao variar-se o tempo espacial de 17,60 a 21,40 (gcat.s/cm<sup>3</sup>). O autor também estudou o efeito da razão molar de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na alimentação, onde observou-se que o aumento da razão promoveu uma redução na conversão de CO<sub>2</sub> e aumento na conversão de CH<sub>4</sub>. Utilizando-se uma razão molar igual a 3,5, as conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram de 58% e 88%, respectivamente. O autor também realizou um teste de desativação, após 5000 minutos de reação, onde aumentou-se gradativamente a fração de CH<sub>4</sub>. Verificou-se que, nas condições estudadas, em uma razão molar igual a 0,7 o catalisador desativa.

Santos (2002) estudou a aplicação do catalisador Ni(5%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado pelo método de impregnação por via úmida, na reação de reforma seca do metano em reator de leito fixo, utilizando alimentação de 100 cm<sup>3</sup>/min com razão CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar = 0,1:0,15:0,75, a 850°C e pressão atmosférica. O autor constatou que tanto o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, não impregnado, quanto o catalisador Ni(5%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram atividade catalítica nas reações envolvidas na RSM, mas foi o catalisador Ni(5%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quem promoveu as maiores conversões de reagentes. O catalisador impregnado apresentou menor atividade catalítica para a reação *water-gás-shift*, em comparação com o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fato este evidenciado pela razão H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Também observou-se que o catalisador Ni(5%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi mais atacado pelo coqueamento, porém esse efeito foi bastante minimizado pela presença do CO<sub>2</sub>. A conversão de metano durante a RSM operada com o catalisador Ni(5%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chegou a 80%, em um tempo de reação inferior a 1 hora, apresentando estabilidade durante as 92 horas de reação.

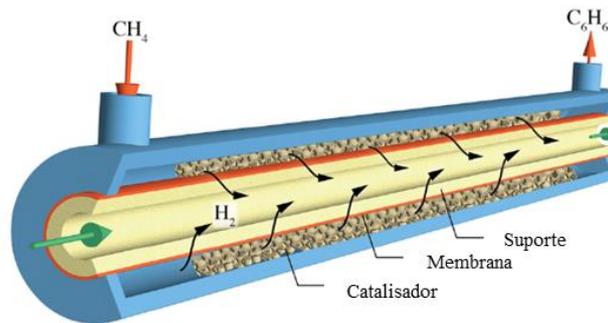
## 2.4 MEMBRANAS E REATORES DE MEMBRANA

A aplicação efetiva de membranas na separação de hidrogênio teve início na década de 1970, na separação de hidrogênio contido em correntes de amônia. Desde então, a utilização de reatores com membranas permeáveis, seletivas a hidrogênio, se tornou comum em diversos processos industriais, como os de reforma. Em comparação com reatores convencionais, reatores com membrana apresentam a vantagem de proporcionar altas conversões para reações limitadas termodinamicamente, além de possibilitarem a redução de custos por unirem o processo de síntese com o de separação (RAHIMPOUR *et al.*, 2017).

A ampla aplicação de membranas na separação de hidrogênio justifica-se pela alta difusividade da molécula de H<sub>2</sub> em comparação com todas outras moléculas, à exceção do He. Com isso, o H<sub>2</sub> pode ser facilmente separado de misturas com gases altamente supercríticos, como o CO e CH<sub>4</sub>, presentes em processo como a reforma seca e a desidroaromatização do metano (RAHIMPOUR *et al.*, 2017). Além disso, princípios termodinâmicos relacionados à estequiometria dessas reações incentivam a utilização de membranas seletivas à hidrogênio. De acordo com o princípio de Le Chatelier, analisando as reações referentes aos processos de reforma e desidroaromatização do metano (Equações 1 a 4 e Equação 8), pode-se afirmar que a retirada contínua de H<sub>2</sub>, por meio de uma membrana seletiva, pode aumentar a conversão do CH<sub>4</sub> pois o equilíbrio termodinâmico é deslocado no sentido da formação de produtos (KEE *et al.*, 2017).

A Figura 4 mostra um exemplo de reator de leito fixo com membrana para processamento da DAM onde o leito catalítico é disposto na região anular e a membrana localiza-se em um cilindro interno ao leito. O hidrogênio produzido é transportado por dentro do canal da membrana e os produtos da DAM saem por outra corrente (KEE *et al.*, 2017).

Figura 4 - Reator de leito fixo com membrana.



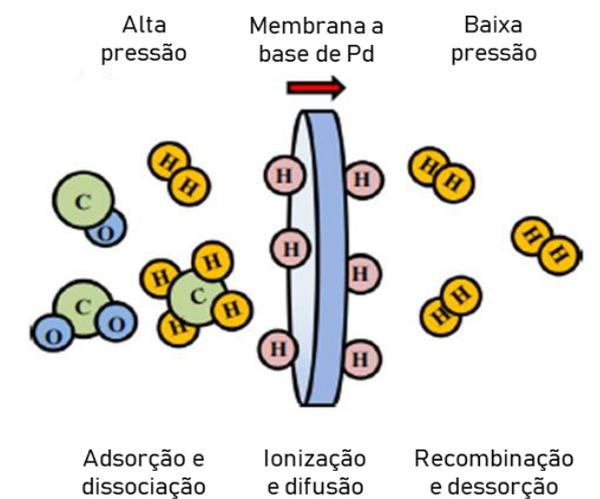
Fonte: Kee *et al.* (2017).

Apesar dos benefícios de deslocar o equilíbrio para se obter uma maior conversão de metano em hidrogênio, a retirada de  $\text{H}_2$  por meio de membranas permeáveis favorece a formação de espécies deficientes em hidrogênio, promovendo um aumento na formação e deposição de coque e, conseqüentemente, uma diminuição na vida útil do catalisador, diminuindo também a seletividade na formação do benzeno. Entretanto, Kee *et al.* (2017) demonstraram que a remoção moderada de  $\text{H}_2$ , associada a moderadas velocidades espaciais horárias dos gases ( $6000 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), pode levar a um aumento da produção de benzeno sem, contudo, promover um aumento significativo na formação de coque.

Quanto aos materiais que compõem as membranas aplicadas aos processos de reforma e desidroaromatização do metano, é vital que eles proporcionem resistência ao envenenamento e estabilidade a altas temperaturas, além de uma alta permeabilidade e seletividade ao  $\text{H}_2$ . Neste sentido membranas metálicas, em especial constituídas por paládio (Pd), assumem vantagem frente às poliméricas. Membranas a base de paládio apresentam alta permeabilidade e seletividade na difusão de hidrogênio monoatômico, podendo produzir  $\text{H}_2$  de alta pureza ( $>99,9999\% \text{ vol.}$ ). Tais características tem incentivado uma grande gama de estudos relativos a aplicação dessas membranas na purificação do hidrogênio. Entretanto, devido ao alto custo comercial do Pd cria-se a necessidade do uso e desenvolvimento de membranas com quantidades mínimas deste metal, sem que isso comprometa a sua alta eficiência (AL-MUFACHI; REES; STEINBERGER-WILKENS, 2015; RAHIMPOUR *et al.*, 2017; SUMRUNRONNASAK *et al.*, 2016).

Em relação aos parâmetros promotores da separação, a força impulsora da separação de  $H_2$  por membranas metálicas, como à base de Pd, é o gradiente de pressão. A alta pressão parcial do hidrogênio na região de reação promove o início de um mecanismo de transporte de massa por onde o  $H_2$  migra através da membrana, deixando a mistura gasosa. Para membranas à base de paládio, o mecanismo de separação inclui o transporte do  $H_2$  até a camada de gás vizinha à superfície da membrana a alta pressão; adsorção dissociativa; ionização seguida de difusão através do sólido até a superfície à baixa pressão e, por fim, recombinação e dessorção como mostra a Figura 5 (AL-MUFACHI; REES; STEINBERGER-WILKENS, 2015).

Figura 5 – Representação do processo de separação do  $H_2$  através de uma membrana de Pd.



Fonte: Al-Mufachi; Rees & Steinberger-Wilkens (2015).

Com base neste conceito de transferência de massa, quando a difusão atômica do  $H_2$  através da membrana metálica é a etapa controladora do processo, o fluxo de hidrogênio obedece a Equação 10, conhecida como lei de Sievert (RAHIMPOUR *et al.*, 2017):

$$J_{H_2} = \pi_{H_2} \left( \sqrt{P_{H_2}^r} - \sqrt{P_{H_2}^p} \right) \quad (10)$$

Sendo  $P_{H_2}^r$  a pressão parcial do hidrogênio no lado da reação e  $P_{H_2}^p$  a pressão parcial do no lado da permeação. Já  $\pi_{H_2}$  é o fator de proporcionalidade que pode ser estimado pela lei de Arrhenius, para o caso específico de altas temperaturas, segundo a Equação 11:

$$\pi_{H_2} = \pi_{H_2}^{(0)} \exp(-E_A/RT) \quad (11)$$

Sendo  $R$  e  $T$  a constante universal dos gases e a temperatura absoluta, respectivamente. Já  $\pi_{\text{H}_2}^{(0)}$  e  $E_A$ , que representam o fator pré-exponencial e a energia de ativação aparente da difusividade, respectivamente, são fatores determinados experimentalmente, característicos de cada membrana.

Devido a possibilidade de aumento da produção de hidrogênio e hidrocarbonetos, com conversões acima do equilíbrio termodinâmico, a utilização de reatores com membrana em reações de reforma seca e desidroaromatização do metano tem sido alvo de diversos estudos na literatura.

Bosko *et al.* (2010) estudaram o uso de um reator de leito fixo na produção de hidrogênio de alta pureza através da reforma seca do metano utilizando o catalisador  $\text{Rh/La}_2\text{O}_3$  e membranas produzidas com filmes de Pd ou com uma liga de Pd-Ag revestidos em aço poroso modificado. Os experimentos resultaram em conversões acima do equilíbrio termodinâmico. A membrana de Pd apresentou a maior conversão, sendo esta 97% e 53% maior que a conversão de equilíbrio termodinâmico a 450°C e 500°C respectivamente. Além disso, a membrana de Pd apresentou maior seletividade na produção e no fluxo de permeação do  $\text{H}_2$ .

Coronel *et al.* (2011) reportaram o uso de um reator de leito fixo com membrana de Pd-Ag na reação de reforma seca do metano utilizando os catalisadores  $\text{Rh/La}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Rh/La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Com base nos resultados obtidos e em um modelo matemático desenvolvido, concluiu-se que uma alta produção de hidrogênio pode ser obtida em operações de único estágio utilizando um reator de membrana ao invés de um processo de dois estágios, contando com um reator convencional seguido de uma separação por membranas. Também se conclui que a pressão parcial do hidrogênio, no lado da permeação, é a etapa limitante na conversão do  $\text{CH}_4$ .

García-García *et al.* (2013) estudaram a performance e viabilidade de um reator de leito fixo com membrana de fibra oca (HFMR) constituída de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  revestida de paládio, em comparação com um reator tubular de membrana a base de Pd (TMR) e um reator de leito fixo convencional (FBR) na reforma seca do metano. Os resultados obtidos a 450°C mostraram que, mesmo com uma quantidade 15 vezes menor de Pd, a conversão de metano no HFMR foi semelhante a obtida no TMR. Além disso, sua conversão foi 72% superior à obtida no reator de leito fixo convencional e 34% superior ao equilíbrio termodinâmico.

Natesakhawat *et al.* (2015) investigaram a eficiência de reatores de leito fixo com membranas a base de Pd na reação de desidroaromatização do metano, a pressão atmosférica, utilizando o catalisador  $\text{Mo/HZSM-5}$ . A principal variável estudada foi a velocidade espacial

horária de massa (WHSV). Os autores observaram que a conversão de  $\text{CH}_4$  e a produção de aromáticos diminuí com o aumento da WHSV. O  $\text{C}_6\text{H}_6$  foi o principal hidrocarboneto produzido a velocidades iguais ou menores a  $3000\text{cm}^3\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ , já a velocidades maiores o principal produto obtido foi o  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Os autores também concluíram que existe uma relação entre atividade catalítica e recuperação do  $\text{H}_2$  levando a existência de uma velocidade ótima onde a maior concentração de  $\text{H}_2$  se localiza no fluxo de retenção (lado da reação), ajudando a reduzir a formação de coque no catalisador.

Silva, Benachour & Abreu (2015) avaliaram a produção de *Syngas* através da reforma seca de um biogás, com razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 2,85, e um reator de leito fixo com membrana de Pd-Ag e catalisador Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. Na operação a 873K a conversão de metano, com permeação de hidrogênio, foi aproximadamente 83% superior à operação sem permeação e a produção de  $\text{H}_2$  foi 113% maior.

Sumrunronnasak *et al.* (2016) estudaram a reforma seca do metano em um reator de leito fixo com catalisador Ni(5%)/ $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  e com membrana catalítica formada por uma liga de  $\text{Pd}_{76}\text{Ag}_{19}\text{Cu}_2$ . Os autores constataram que, em comparação com um reator sem membrana, a conversão do  $\text{CH}_4$  e do  $\text{CO}_2$  foi 115% e 50% superior, respectivamente. A produção de  $\text{H}_2$  aumentou cerca de 3,5 vezes e sua seletividade, 10%. Os autores também observaram que a razão de conversão do  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  subiu de 0,6 para 1, sendo esta uma razão próxima à da alimentação. Com base nisto, foi teorizado que reações competitivas a base de  $\text{CO}_2$  foram desfavorecidas, como a reação *water-gas-shift*, devido à baixa quantidade de  $\text{H}_2$  no meio.

Kee *et al.* (2017) utilizaram simulações computacionais no estudo da reação de desidroaromatização do  $\text{CH}_4$  em reatores de leito fixo com membranas seletivas a  $\text{H}_2$ , tendo por base modelos cinéticos sobre o catalisador Mo/HZSM-5. Os resultados revelaram que a utilização da membrana aumenta significativamente a conversão do  $\text{CH}_4$ , diminui a seletividade ao benzeno e aumenta produção de compostos como o naftaleno. Também foi demonstrando que a razão benzeno/naftaleno depende fortemente da remoção de  $\text{H}_2$  e é favorecida por altas velocidades espaciais horárias dos gases. Quanto a pressão, em reator de leito fixo convencional, seu aumento reduz a conversão e a seletividade ao benzeno e aumenta a formação de coque. Entretanto os autores observaram que a associação de uma alta pressão com a utilização de membranas permeáveis a  $\text{H}_2$  favorece o aumento da conversão, e também da produção de benzeno, devido ao aumento da pressão parcial do  $\text{H}_2$  no lado da reação, favorecendo assim seu mecanismo de transporte pela membrana. Contudo, o aumento da remoção de  $\text{H}_2$  também favorece a formação de espécies de carbono formadoras de coque.

## 2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

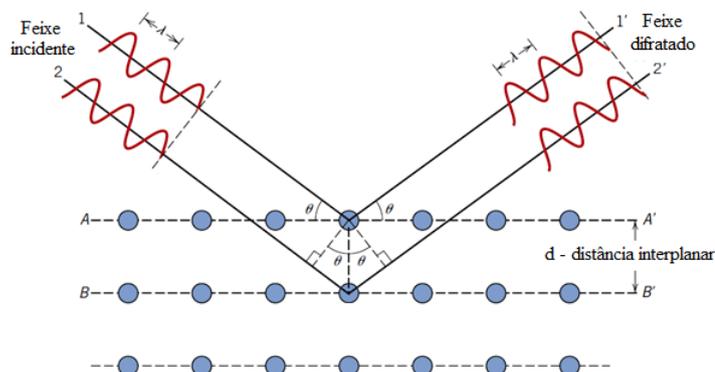
A caracterização é etapa fundamental na avaliação de um catalisador. A seguir estão descritos os fundamentos das técnicas empregadas na caracterização dos catalisadores estudados neste trabalho.

### 2.5.1 Difração de Raios X

A técnica mais utilizada na identificação das fases cristalinas de um material é a difração de raios X (DRX). Através desta técnica é possível estimar o tamanho do cristalito do material, bem como a geometria da célula unitária, por meio das posições angulares dos picos de difração. Além disto, também associa-se o arranjo dos átomos no interior da célula unitária às intensidades relativas dos picos de difração (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Quando uma onda interage com os elétrons do material que ela está atravessando, gera-se um espalhamento. O fenômeno da difração ocorre quando o material em questão é um cristal ordenado, que além da capacidade de espalhar a onda possui espaçamento interplanar compatível, em magnitude, com o comprimento de onda. Neste caso, quando há equivalência entre o comprimento de onda da radiação e a distância entre os centros de espalhamento, ocorrem interferências entre os raios espalhados, gerando-se a difração, conforme esquematizado na Figura 6. Sendo assim, é necessário que os átomos estejam dispostos de forma ordenada para que a determinação das fases cristalinas seja possível (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016; CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

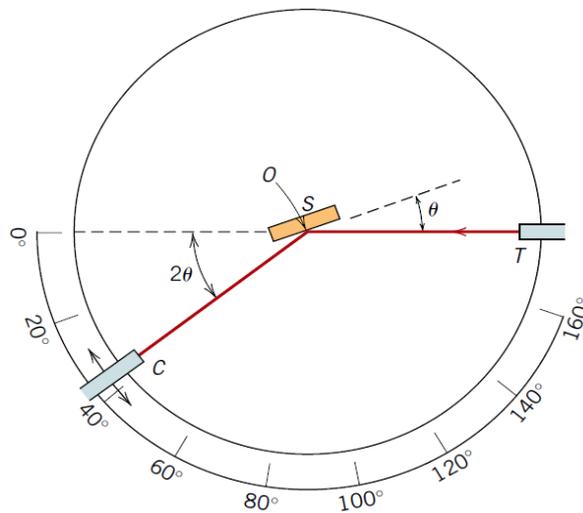
Figura 6 – Difração de raios X por planos de átomos.



Fonte: Callister & Rethwisch (2012).

A técnica de caracterização por difração mais utilizada consiste na utilização de uma amostra pulverizada, a qual é exposta a uma radiação X monocromática em um goniômetro, esquematizado na Figura 7, utilizado na determinação dos ângulos nos quais as difrações ocorrem. A amostra  $S$  é posicionada sobre o eixo  $O$ , de forma que sejam possíveis rotações. No ponto  $T$  está o feixe monocromático de raios X e as intensidades dos feixes difratados são detectadas pelo contador  $C$ , que está montado sobre uma plataforma móvel, que também pode ser girada em torno do eixo  $O$ . Na medida que a amostra é rotacionada em um ângulo  $\theta$ , o contador é acompanhada por uma rotação em  $2\theta$ , fazendo com que seja mantida equivalência entre os ângulos incidente e de reflexão (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

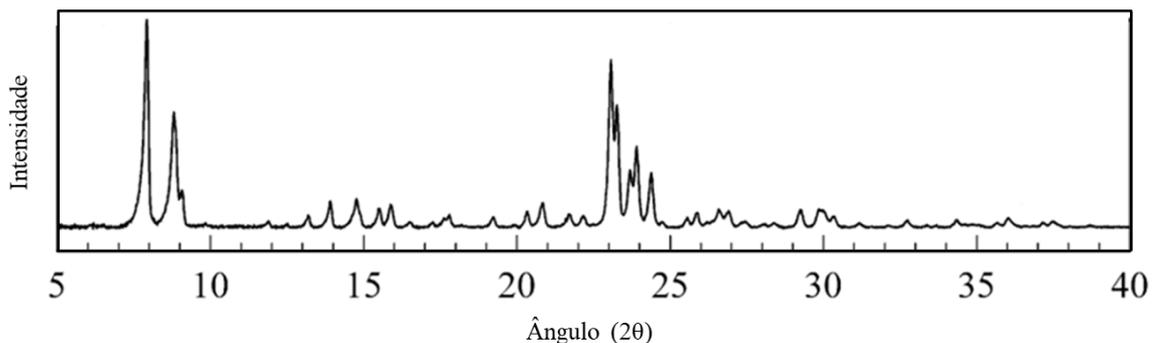
Figura 7 – Ilustração de um goniômetro.



Fonte: Callister & Rethwisch (2012).

Ao passo que o contador se move, a uma velocidade angular constante, um registrador relaciona a intensidade do feixe de difração em função de  $2\theta$  na forma de um gráfico chamado de difratograma, conforme exemplificado na Figura 8. O ângulo  $2\theta$  é chamado de ângulo de difração.

Figura 8 – Difratograma de uma amostra de zeólita ZSM-5



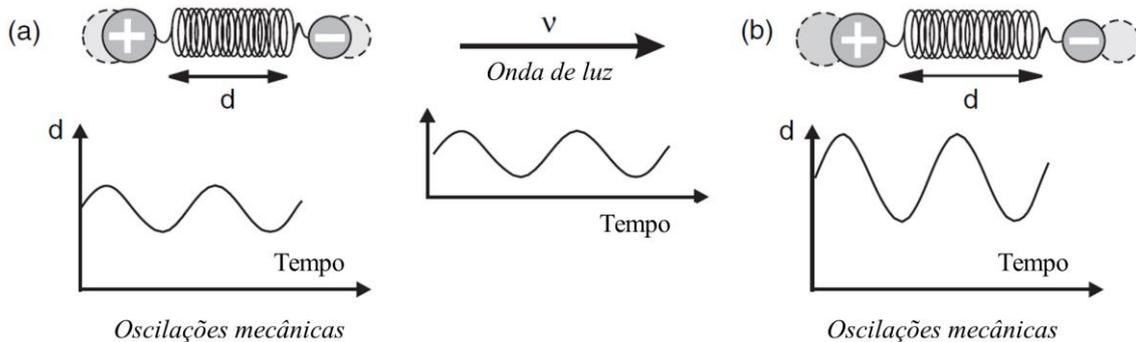
Fonte: Adaptado de Ni *et al.* (2011).

### 2.5.2 Espectroscopia no Infravermelho

Os métodos analíticos utilizando o infravermelho (IV) se baseiam na absorção ou reflexão de radiação eletromagnética na região do infravermelho, com comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1-1000  $\mu\text{m}$ . Este método está intimamente ligado às vibrações de átomos e moléculas, sendo uma das técnicas de espectroscopia mais utilizadas na identificação de compostos (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016; ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A., 2007).

Quando os átomos situados em dois extremos de uma ligação químicas são diferentes, tem-se a existência de um dipolo elétrico que oscila em determinada frequência. Sendo assim, quando uma fonte de luz monocromática irradia esta ligação assimétrica, com frequência semelhante àquela do dipolo, uma interação ocorre conforme visto na Figura 9. Isto explica o motivo de compostos como  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{Cl}_2$ , que não apresentam momento dipolo, serem tidos como “transparentes” no infravermelho médio (ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A., 2007).

Figura 9 - Interação entre uma onda de luz e uma ligação polar.



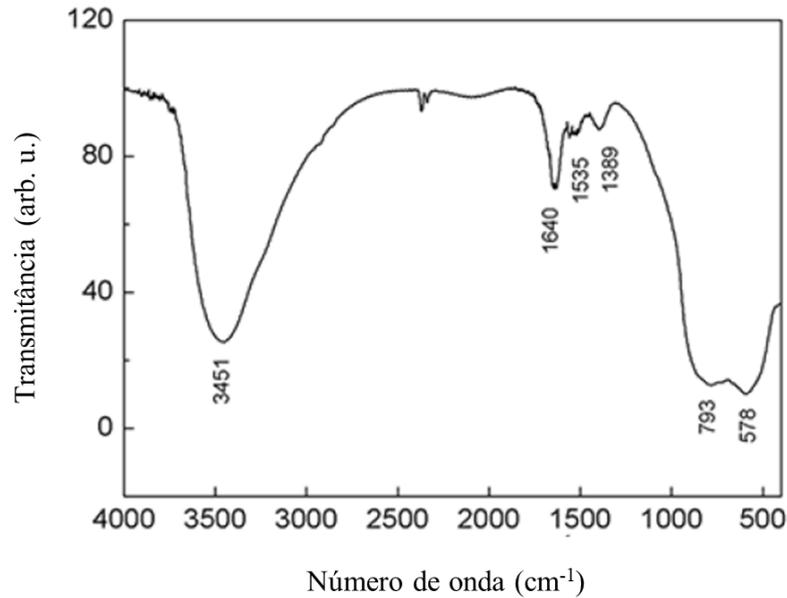
Fonte: Rouessac, F. & Rouessac, A. (2007).

Em geral a faixa do espectro de radiação IV pode ser subdividida em: infravermelho curto (1-2,5  $\mu\text{m}$ ), utilizada em análises quantitativas; infravermelho médio (2,5–50  $\mu\text{m}$ ), referente a um número de onda ( $1/\lambda$ ) de 4000-200 $\text{cm}^{-1}$ , sendo utilizado na identificação de compostos orgânicos e grupos funcionais devido ao fato de prover informações sobre a estrutura dos compostos, e infravermelho longo (50-1000  $\mu\text{m}$ , utilizado em tratamentos médicos.

Existe uma ampla gama de instrumentos aplicados na análise de compostos por espectroscopia no infravermelho, desde espectrômetros por transformada de Fourier até analisadores específicos para determinados compostos, como gases e vapores. Os espectrômetros por transformada de Fourier podem ser aplicados na análise de micro amostras estruturadas (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016; ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A., 2007).

As informações da absorção no infravermelho são geralmente representadas na forma de espectro, conforme exemplificado na Figura 10.

Figura 10 - Espectro no infravermelho da alumina  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



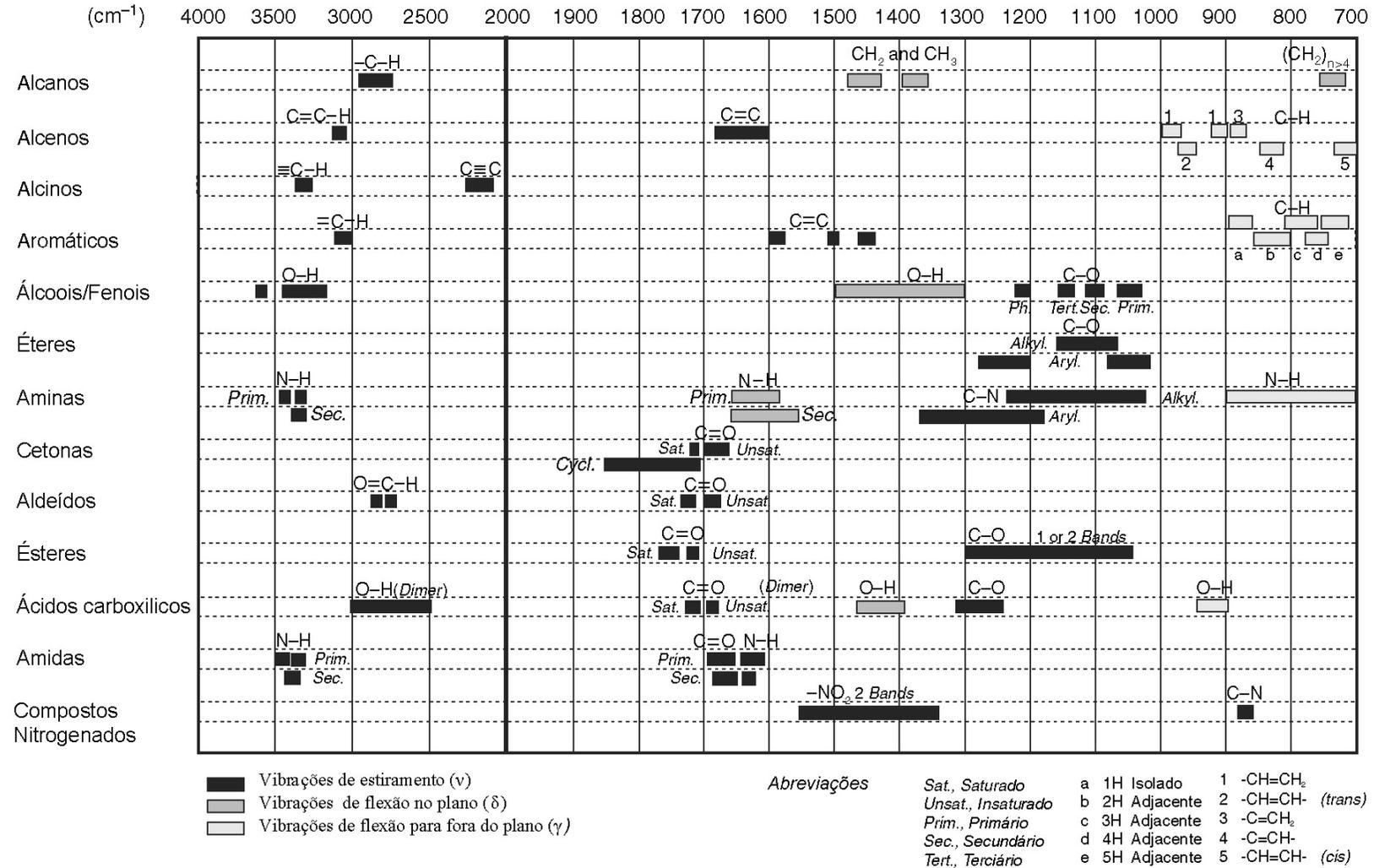
Fonte: Segal *et al.* (2018).

Na ordenada do gráfico se encontra a transmitância, definida como a razão entre a intensidade de luz transmitida e a intensidade incidente sobre a amostra, calculada para cada ponto da abscissa. Na abscissa do gráfico se tornou apropriada a substituição dos valores do comprimento de onda por um equivalente chamado de número de onda, cuja unidade é  $\text{cm}^{-1}$ , que nada mais é do que o inverso do comprimento de onda. A utilização do número de onda ( $\bar{\nu}$ ) se justifica pelo fato dele ser diretamente proporcional à frequência ( $\nu$ ), conforme a Equação 12, onde  $c$  é a velocidade da luz (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016).

$$\bar{\nu} = \frac{\nu \text{ (Hz)}}{c \text{ (cm/s)}} \quad (12)$$

Como a frequência da radiação absorvida se refere a frequência vibracional de determinada molécula, responsável pelo processo de absorção, empiricamente é observada uma correlação entre a posição dos pontos máximos de certas bandas e a presença de grupo funcionais, bem como características estruturais das moléculas. Na Figura 11 estão descritas as faixas de excitação dos grupos funcionais no infravermelho médio (ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A., 2007).

Figura 11 - Faixas de excitação dos grupos funcionais geradas por radiação infravermelha média.



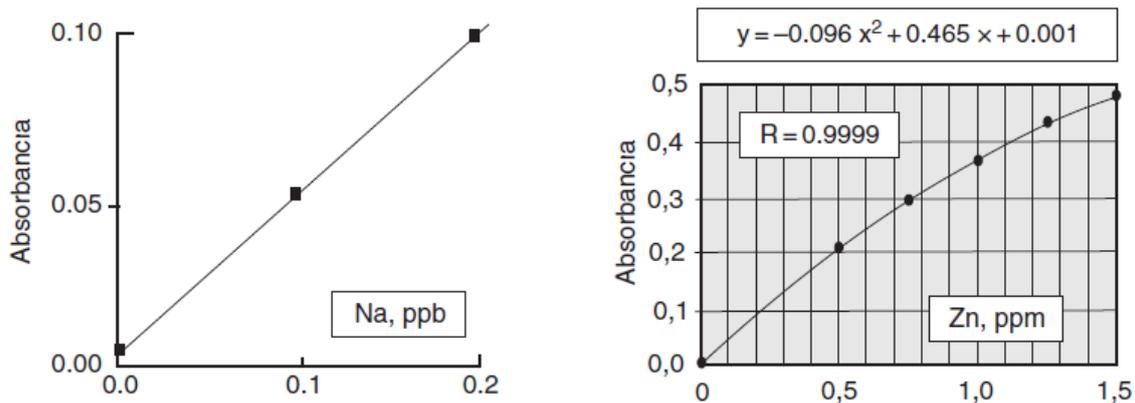
Fonte: Rouessac F. & Rouessac, A. (2007).

### 2.5.3 Espectrometria por Absorção Atômica

A espectrometria por absorção atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS), é um método analítico de medição que tem por base os processos de excitação e emissão, sendo um método de análise quantitativa utilizado na medição de mais de sessenta metais ou elementos metaloides, bem como não metais. O método tem importância especial dada sua capacidade de medição de baixas concentrações de metais bem como pelo fato de muitos elementos não-metálicos apresentarem linhas de ressonância em comprimentos de onda inferiores a 200 nm, impedindo sua medição por meio de espectrofotômetros convencionais (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016; ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A., 2007).

Na AAS, a concentração de determinado elemento pode ser calculada através da medição da absorção de luz pelos átomos que permanecem no estado fundamental após serem irradiados por uma fonte apropriada de excitação. Parte-se então do princípio de que existe uma relação entre a concentração e a intensidade da absorção de luz, sendo assim os equipamentos utilizados fazem uso de curvas de calibração obtidas a partir de soluções padrões, conforme exemplificado na Figura 12. Conforme pode ser observado, geralmente só é obtida linearidade em baixas concentrações (ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A., 2007).

Figura 12 – Exemplos de curvas de calibração para AAS.



Fonte: Rouessac, F. & Rouessac, A. (2007).

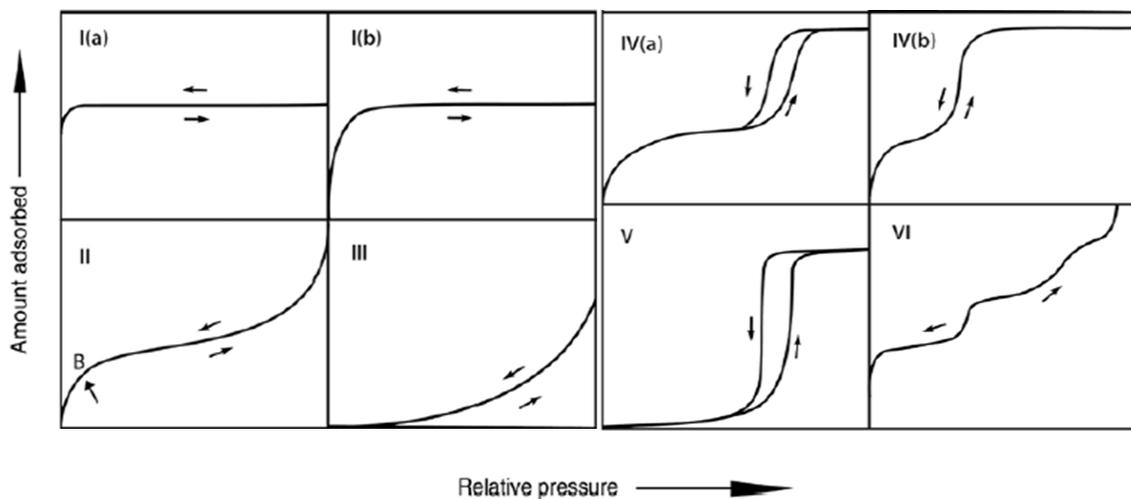
### 2.5.4 Análise de Área Superficial e Porosidade

A adsorção gasosa é a ferramenta mais bem estabelecida na literatura para a caracterização textural de sólidos porosos e pós finos. Os métodos de quantificação de área superficial, bem como da porosidade, envolvem a utilização de equipamentos que quantificam a absorção de gases como  $N_2$  e Ar, gerando-se isotermas de fisissorção (ou adsorção/dessorção).

### 2.5.4.1 Isotermas de fisissorção

Em 2015 a classificação das isotermas de fisissorção e histereses foram atualizadas, conforme mostram a Figura 13 e Figura 14, tendo por base os 6 tipos de isotermas classificados pela IUPAC em 1985 e os novos tipos de isotermas identificadas nos últimos anos. Os perfis das isotermas têm forte ligação com a estrutura porosa dos materiais. As setas indicam o caminho da adsorção e dessorção do adsorbato (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 13 – Classificação das isotermas de fisissorção.



Fonte: Thommes *et al.* (2015).

No contexto da fisissorção, a IUPAC costuma classificar os materiais em:

- (1) Macroporosos - materiais com poros de largura acima de 50 nm.
- (2) Mesoporosos - materiais com poros de largura entre 2 nm e 50 nm.
- (3) Microporosos - materiais com poros de largura menor do que 2nm.

As isotermas do tipo I são características a sólidos microporosos com pequena área superficial, como alguns carvões ativados. Na adsorção de nitrogênio a 77K, as isotermas do tipo Ia são obtidas em materiais com grande presença de microporos estreitos (< 1 nm), já as isotermas do tipo Ib são obtidas em materiais com poros distribuídos em uma faixa maior de diâmetros, incluindo microporos mais largos e mesoporos estreitos (< 2,5 nm) (THOMMES *et al.*, 2015).

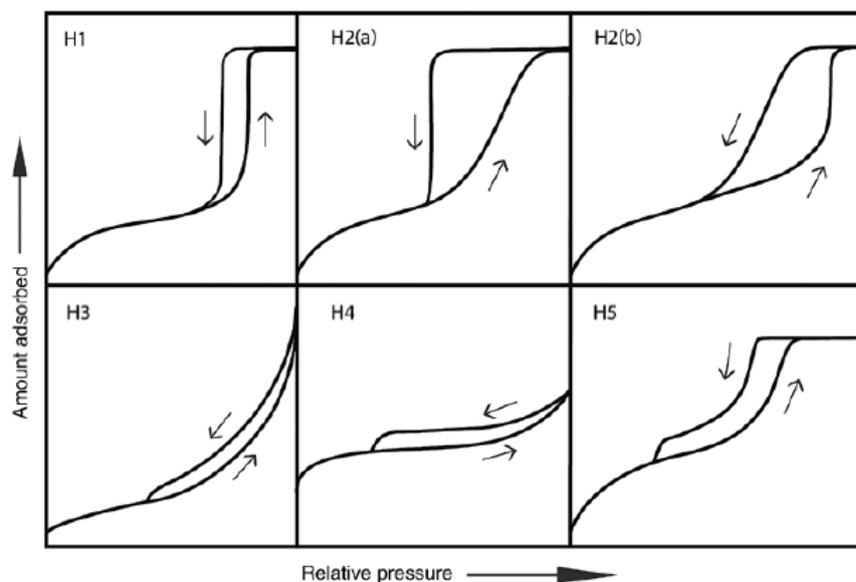
As isotermas do tipo II e tipo III são características à adsorventes não porosos ou macroporosos. A forma da isoterma do tipo II é resultado da não existência de limite na mono/multicamada para altas razões  $p/p_0$ . O ponto B se refere à cobertura da monocamada. Nas

isotermas do tipo III, em comparação com o tipo II, além do não aparecimento do ponto B, a quantidade de adsorbato permanece finita na pressão de saturação (THOMMES *et al.*, 2015).

Isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos. Nestas isotermas, a formação da mono/multicamada segue o perfil das isotermas do tipo II, sendo acompanhada pela condensação de poros no material. Este fenômeno ocorre quando um gás condensa em um poro a uma pressão menor que a pressão de saturação do líquido. Em isotermas do tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada de histerese, que ocorre quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem. Isso ocorre quando o diâmetro de poros excede determinado limite. Na adsorção de N<sub>2</sub> a 77K, por exemplo, isto ocorre em diâmetros superiores a 4 nm, aproximadamente. Para materiais com mesoporos mais estreitos, isotermas do tipo IVb, completamente reversíveis, são observadas. No que diz respeito às histereses, diferentes tipos são reportados na literatura, podendo-se classificá-las segundo a Figura 14 (THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas do tipo V são observadas na adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos e seu perfil em baixas razões  $p/p_0$  é atribuído à fraca interação adsorvente-adsorbato. Já isotermas do tipo VI são características de superfícies não porosas altamente uniformes (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 14 – Classificação das histereses em isotermas de fisissorção.



Fonte: Thommes *et al.* (2015).

A histerese do tipo H1 é observada em materiais como zeólitas (MCM-41, MCM-48, SBA-15, etc.), vidros porosos e carbonos mesoporosos. Perfis do tipo H2 são obtidos em

estruturas porosas mais complexas, sendo o tipo H2a observados em sílicas gel, vidros porosos, e materiais mesoporosos ordenados. O tipo H2b é característico às sílicas mesocelulares e em certas sílicas após tratamento hidrotermal. Perfis do tipo H3 são obtidos em agregados não rígidos de partículas em formato de placas, já os do tipo H4 são característicos à cristais de zeólita agregados, como zeólitas mesoporosas, bem como carbonos micro/mesoporosos. Já a histerese do tipo H5, apesar de não ser comum, é características à algumas sílicas hexagonais modeladas (THOMMES *et al.*, 2015).

#### 2.5.4.2 Método Brunauer–Emmett–Teller (BET) para determinação de área superficial

Brunauer; Emmett & Teller (1938) ampliaram a teoria cinética de Langmuir para o caso da adsorção em multicamada. A teoria desenvolvida pelos autores assume que as moléculas externas do aglomerado adsorvido estão em equilíbrio dinâmico com o vapor e ao passo que cada camada de adsorbato se forma, o número de moléculas por camada se mantém constante (LOWELL *et al.*, 2004). Apesar da simplicidade teórica, o método BET ainda se configura como o método mais utilizado na determinação da área superficial de materiais porosos (THOMMES *et al.*, 2015).

A equação resultante do modelo BET é costumeiramente utilizada em sua forma linearizada, conforme Equação 13, onde  $n$  é o volume total de gás adsorvido,  $n_m$  é o volume de gás adsorvido por uma monocamada,  $C$  é a constante de BET, e  $p_0$  e  $p$  pressões iniciais e no equilíbrio, respectivamente.

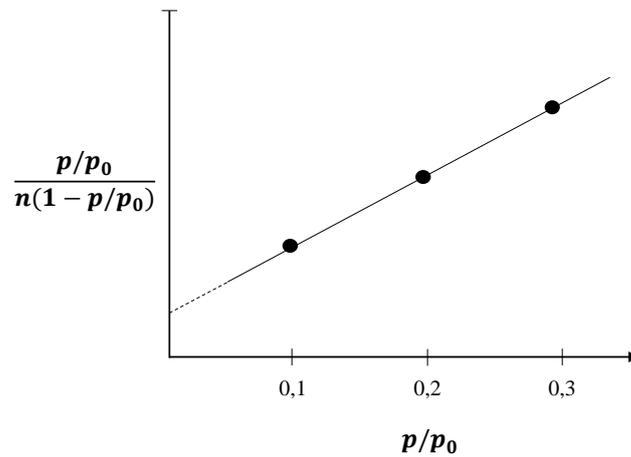
$$\frac{p/p_0}{n(1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} (p/p_0) \quad (13)$$

Pode-se dividir a aplicação do método BET em dois estágios. Primeiro é necessário transformar os dados de fisissorção, obtidos durante a caracterização, em um gráfico tendo por base a relação linear da Equação 13, visando obter o valor da capacidade de adsorção de uma monocamada,  $n_m$ . No segundo estágio, a área BET é então calculada a partir de  $n_m$ , utilizando o valor adequado da área transversal molecular do adsorbato.

Sendo assim, para o cálculo de  $n_m$  através da equação BET utiliza-se a relação linear entre  $(p/p_0)/[n(1 - p/p_0)]$  e  $p/p_0$ . A linearidade no gráfico BET geralmente é observada em valores de  $p/p_0$  na faixa de 0,05 - 0,3, em isotermas do tipo II e IVa, ou seja, é restrita a uma parte da isoterma, conforme ilustrado na Figura 15. No que diz respeito a isotermas do tipo IVb,

é necessária atenção devido à possibilidade de condensação nos poros do material analisado, em baixas razões  $p/p_0$ . A faixa de ajuste linear é também influenciada pela energia de adsorção, que apresenta altos valores para superfícies cristalinas, fazendo com que a faixa de linearidade se desloque para valores menores da razão  $p/p_0$  (THOMMES *et al.*, 2015; LOWELL *et al.*, 2004).

Figura 15 – Gráfico típico do método BET.



Fonte: Adaptado de Lowell *et al.* (2004).

Através da Equação 13, tem-se que o coeficiente angular  $a$  e o coeficiente linear  $b$  da reta são dados pelas Equações 14 e 15:

$$a = \frac{C - 1}{n_m C} \quad (14)$$

$$b = \frac{1}{n_m C} \quad (15)$$

Somando essas duas equações, têm-se que a massa adsorvida em uma monocamada é dada pela Equação 16:

$$n_m = \frac{1}{a + b} \quad (16)$$

De posse deste valor é possível calcular a área superficial total através da Equação 17:

$$a_s(BET) = n_m \bar{N} A_x / M \quad (17)$$

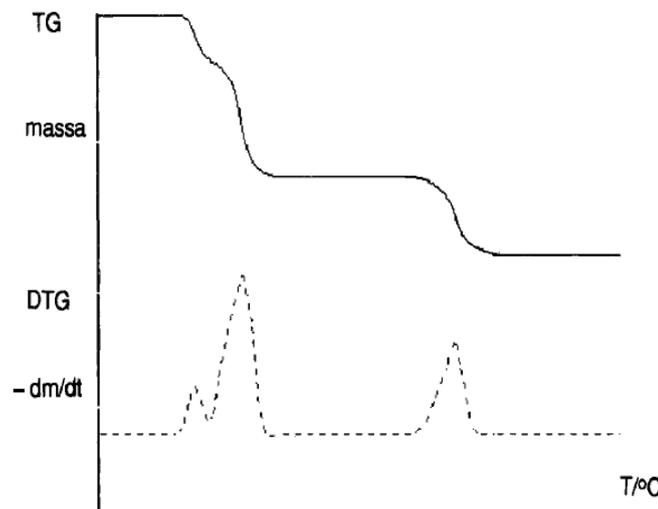
Onde  $\bar{N}$  é o número de Avogadro e  $A_x$  e  $M$  são a área de seção transversal e massa molecular do adsorbato, respectivamente. A área superficial específica ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) pode ser calculada pela divisão da área total pela massa da amostra utilizada (LOWELL *et al.*, 2004).

### 2.5.5 Análise Termogravimétrica

Termogravimetria (TG) é a técnica na qual a massa de uma amostra é monitorada em função do tempo ou temperatura, em uma atmosfera controlada, enquanto a temperatura da amostra aumenta, conforme programação prévia. O método é também muitas vezes chamado de análise termogravimétrica (TGA). Objetivando uma melhor visualização, por meio de uma ampliação, dos eventos de perda de massa observados em uma curva termogravimétrica, a termogravimetria derivada (DTG) é também frequente utilizada, sendo definida como a taxa de mudança de massa em função do tempo ( $dm/dt$ ). Na Figura 16 estão exemplificadas as curvas TG e DTG obtidas através da análise termogravimétrica (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016; HAINES, 1995).

Os equipamentos comerciais aplicados em análises termogravimétricas são constituídos de: uma microbalança, denominada de termobalança; um forno; um sistema de gás e um computador para controlar o equipamento e fazer o tratamento de dados.

Figura 16 – Curvas TG e DTG.



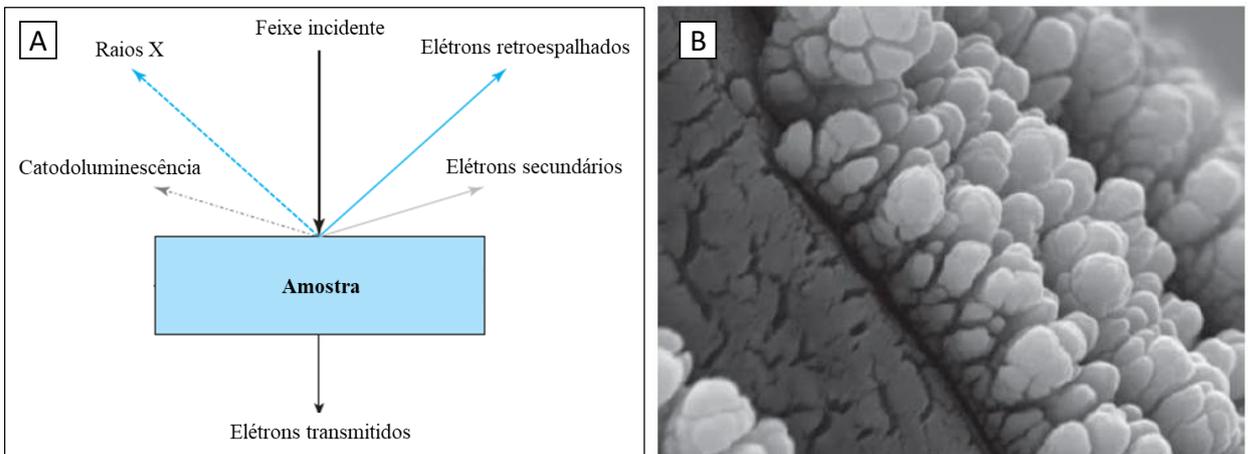
Fonte: Adaptado de Haines (1995).

### 2.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Durante muitos anos o principal método de obtenção de informações detalhadas das características físicas de superfícies foi a microscopia ótica, entretanto este método, apesar de ainda muito importante, apresenta limitações quanto a resolução e profundidade de campo das imagens obtidas. Imagens com resolução maior são obtidas através de técnicas de microscopia eletrônica, com é o caso da microscopia eletrônica de transmissão e da microscopia eletrônica de varredura (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016).

Em especial, na microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza-se um feixe de elétrons focado na superfície de amostra, produzindo-se diversos tipos de sinais como fótons de fluorescência de raios X, elétrons retroespalhados, secundários e Augers, conforme ilustrado no diagrama da Figura 17A. Todos esses sinais podem ser utilizados no estudo da superfície da amostra. No microscópio eletrônico de varredura, a construção das imagens se dá por meio da detecção dos elétrons retroespalhados e secundários, gerando-se imagens semelhantes à da Figura 17B (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2016).

Figura 17 – (A) Diagrama com alguns dos sinais gerado em um MEV; (B) Dendritos de níquel em folha de cobre com aumento de 7463x.



Fonte: Skoog; Holler & Crouch (2016).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Seguem abaixo os materiais e métodos utilizados na síntese e caracterização dos catalisadores produzidos neste trabalho.

#### 3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Tendo como objetivo a produção de hidrogênio, via processamento do metano por meio do processo combinado de desidroaromatização e reforma seca, foram sintetizados os catalisadores de molibdênio e rutênio suportados na zeólita HZSM-5 (0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5) e níquel suportado sobre alumina [Ni(1,5%)/ $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] para serem aplicados na DAM e RSM, respectivamente.

##### 3.1.1 Materiais e reagentes

Para síntese dos catalisadores, os seguintes reagentes foram utilizados:

- Heptamolibdato de Amônio tetrahidratado [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>.O<sub>24</sub>4H<sub>2</sub>O]
- Cloreto de Rutênio hidratado (RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O), contendo 30-45% de Rutênio.
- Zeólita ZSM-5 calcinada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6,6; SiO<sub>2</sub> = 92,6 ; Na<sub>2</sub>O = 0,05).
- H<sub>2</sub>, Ar e Ar Sintético.
- Alumina  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [diâmetro médio de partícula ( $\phi$ ) = 1,8mm]
- Nitrado de níquel hexahidratado [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O].
- Soluções de hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 0,25M.

##### 3.1.2 Síntese do catalisador Ni (1,5%)/ $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O catalisador de níquel Ni(1,5%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparado pela impregnação de Ni no suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\phi$  = 1,8mm), por meio do método de impregnação por via úmida. Os métodos empregados para a preparação do catalisador tiveram base no trabalho de Silva, Benachour & Abreu (2015).

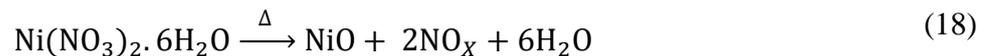
Inicialmente foi feito um pré-tratamento térmico, em atmosfera controlada, do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tendo em vista minimizar possíveis perdas de sítios receptores do metal a ser impregnado devido a presença de materiais voláteis na temperatura da reação, que poderiam causar redução da atividade catalítica. O tratamento foi conduzido em atmosfera de ar sintético, a uma vazão de 50 cm<sup>3</sup>/min, por 1 hora, a 900°C, conforme mostra a Tabela 15.

Tabela 15 – Condições do pré-tratamento da alumina  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Condições	Valores
Temperatura (°C)	900
Pressão (atm)	1
Composição	Ar sintético
Vazão volumétrica (cm <sup>3</sup> /min)	50
Tipo de Fluxo	Ascendente
Rampa de aquecimento (°C/min)	8
Tempo de duração (h)	1

Fonte: Adaptado de Maciel (2012).

Após o pré-tratamento foi preparada uma solução de 500 mL contendo 5,84 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, previamente seco em um dessecador, para impregnação de 20 g do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O pH da solução formada pelo sal precursor, onde foi adicionado o suporte, foi ajustado para aproximadamente 7, com soluções de NH<sub>4</sub>OH e HNO<sub>3</sub> 1M. Em seguida, a solução foi levada para um rotaevaporador, em banho térmico, e feita impregnação por 3 horas e 30 minutos na temperatura de 80°C e rotação constante de 50 rpm. Após o período de impregnação, a temperatura do banho foi elevada para 100°C visando a secagem do material, por 3 horas e 30 minutos. Em seguida, o material foi submetido a nova secagem, em estufa, por 24 h e calcinado por 5 horas, a 600°C, sob atmosfera de argônio com fluxo de 50 cm<sup>3</sup>/min, visando a decomposição do nitrato, conforme Equação 18.



Após este tempo, o material foi reduzido através de um fluxo de 50 cm<sup>3</sup>/min de hidrogênio, a 575°C, por 2 horas, conforme mostrado na Tabela 16, objetivando-se a formação de níquel metálico segundo a Equação 19 para se obter o catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Tabela 16 – Condições de calcinação e redução do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Condições	Valores	
	Calcinação	Redução
Temperatura (°C)	600	575
Pressão (atm)	1	1
Composição	Argônio	Hidrogênio
Vazão volumétrica (cm <sup>3</sup> /min)	50	50
Tipo de Fluxo	Ascendente	Ascendente
Rampa de aquecimento (°C/min)	8	8
Tempo de duração (h)	5	2

Fonte: Adaptado de Maciel (2012).

### 3.1.3 Síntese do catalisador 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5

O catalisador foi preparado através do método de impregnação sucessiva por via úmida com excesso de solvente. Para tal, foi utilizada uma proporção de 0,0641 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>H<sub>2</sub>O e 0,0145 g de RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (35-45% de Ru), sendo já incluído excesso de 12% nesses valores, para a impregnação de cada 1 g da zeólita HZSM-5, previamente calcinada. Foram utilizadas 15 g de zeólita HZSM-5, previamente seca em estufa a 60°C por 24 h. A escolha deste catalisador e dos métodos empregados na sua preparação foi o resultado da análise do desempenho de catalisadores reportados na literatura (CAVALCANTI FILHO, 2007; LIU *et al.*, 2005; MACIEL, 2012; WONG *et al.*; 2012).

Inicialmente, foram preparadas soluções separadas com 0,9611 g de heptamolibdato de amônio e 0,2176 g de cloreto de rutênio, em 100 mL de água destilada. A massa de zeólita calcinada (15 g) foi adicionada a um béquer, juntamente a uma pequena quantidade de água destilada, e deixada sob agitação por 30 min. A utilização da zeólita previamente calcinada se justifica pela importância de sua utilização na forma ácida, gerada conforme a seguinte reação:



Em seguida, verteu-se a solução contendo o molibdênio no béquer contendo a zeólita. A solução resultante foi mantida sob agitação mecânica por 4hrs. Em seguida o catalisador impregnado foi submetido à lavagem e filtração a vácuo, com água destilada, objetivando a retirada dos íons molibdato (MoO<sub>4</sub>)<sup>-2</sup>. O pó filtrado foi submetido à secagem em estufa a 60°C

por 24 h com posterior calcinação a 600°C sob fluxo de argônio (50 cm<sup>3</sup>/min) e uma taxa de aquecimento de 8°C/min por 12 h, conforme mostra a Tabela 17, visando a decomposição do sal percussor, segundo a reação da Equação 21. O tempo total de calcinação tem base no trabalho de Liu *et al.* (2005), tendo em vista a promoção da difusão, migração e fixação das espécies metálicas pelos sítios ácidos de Brönsted.

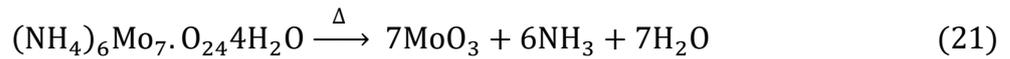


Tabela 17 – Condições de calcinação do catalisador Mo/HZSM-5.

Condições	Valores
Temperatura (°C)	600
Pressão (atm)	1
Composição	Argônio
Vazão volumétrica (cm <sup>3</sup> /min)	50
Tipo de Fluxo	Ascendente
Rampa de aquecimento (°C/min)	8
Tempo de duração (h)	12

Fonte: Adaptado de Maciel (2012).

O material obtido foi submetido a uma nova impregnação, por via úmida, desta vez com rutênio, onde a solução contendo rutênio foi vertida em um béquer contendo o Mo/HZSM-5 sintetizado, que foi previamente submetido a agitação com uma pequena quantidade de água destilada por 30 min. A solução obtida foi mantida sob agitação por 4h. Após isto, o catalisador impregnado foi filtrado a vácuo, seco em estufa a 60°C por 24h e então submetido a um processo de redução a 575°C, sob fluxo de H<sub>2</sub> (50 cm<sup>3</sup>/min), e uma rampa de aquecimento de 8°C/min por 2h, sob as mesmas condições da Tabela 16, onde além da decomposição do cloreto presente no sal percussor de rutênio, seguiu-se também as reações das Equações 22 e 23, formando-se o catalisador Ru-Mo/HZSM-5.



## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX); espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR); análise termogravimétrica e termogravimetria derivada (TGA/DTG); microscopia eletrônica de varredura (MEV); Espectrometria por Absorção atômica (AAS) e por Análise de Porosidade e Área Superficial (BET). No Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), localizado em Recife –PE, foram efetuadas as análises de área BET. As análises TGA/DTG e FTIR foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM), já as análises de AAS foram realizadas no Laboratório de Análise Mineral, Solos e Água (LAMSA), ambos do Departamento de Engenharia Química (DEQ/CTG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O DRX foi feito Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), do Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN), e o MEV no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Centro de Tecnologia (CT), ambos localizados na Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

### 3.2.1 Difração de Raios X

De maneira geral, a identificação das fases cristalinas foi realizada a partir da difratometria de raios X, no equipamento com marca Bruker (D8 Advance). As análises foram realizadas com radiação Cu-K $\alpha$ , voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e velocidade de varredura de 1°/min, no intervalo angular de 5 a 80° para todas as amostras. As fases cristalinas foram identificadas por comparação com os padrões do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

### 3.2.2 Análise de área superficial e porosidade

As análises para determinar a área superficial específica e a porosidade dos materiais foram realizadas através do processo de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, com o analisador Micromeritics (ASAP 2440). O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi utilizado para determinar a área superficial. O volume e tamanho médio dos poros foi obtido pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH), utilizando as isotermas de adsorção.

### 3.2.3 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas (TGA/DTG) foram realizadas em uma balança termogravimétrica Perkin Elmer Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 6000. Foram pesadas 10 mg de cada amostra em cadinhos de alumina. Utilizou-se rampa de aquecimento de 10

°C/min, partindo-se de 30°C até uma temperatura final de 900 °C, com atmosfera de ar sintético e fluxo de 20 mL.min<sup>-1</sup>.

### **3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier**

Os espectros de absorção das amostras foram obtidos na região do infravermelho médio, na faixa de 4000 - 400 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 1% em massa. As pastilhas de KBr obtidas foram encaminhadas a um espectrômetro Brucker, modelo Tensor 27, com ATR (*Attenuated Total Reflectance*), utilizando 32 varreduras por amostra.

### **3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento LEO-ZEISS 1430, sendo as amostras previamente metalizadas em um equipamento EMITECH K550X. As análises morfológicas foram feitas sob alto vácuo, em uma pressão de 0,9 torr (0,0012 bar) com voltagem entre 20 e 30 kV. Foram empregados detectores de elétrons retroespalhados (BSD) e secundários (SE).

### **3.2.6 Espectrometria por Absorção atômica**

As análises de espectrometria por absorção atômica (AAS) foram desenvolvidas em um equipamento CG AA 7000, com faixa de detecção de 1,5 a 8 ppm, sendo as amostras previamente pesadas (0,2g), em duplicata, e digeridas em solução de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados os resultados obtidos por diferentes técnicas de caracterização dos catalisadores Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru-Mo/HZSM-5, através das quais foram analisadas as fases cristalinas dos materiais, características texturais bem como influência dos processos térmicos e de impregnação metálica nos materiais obtidos.

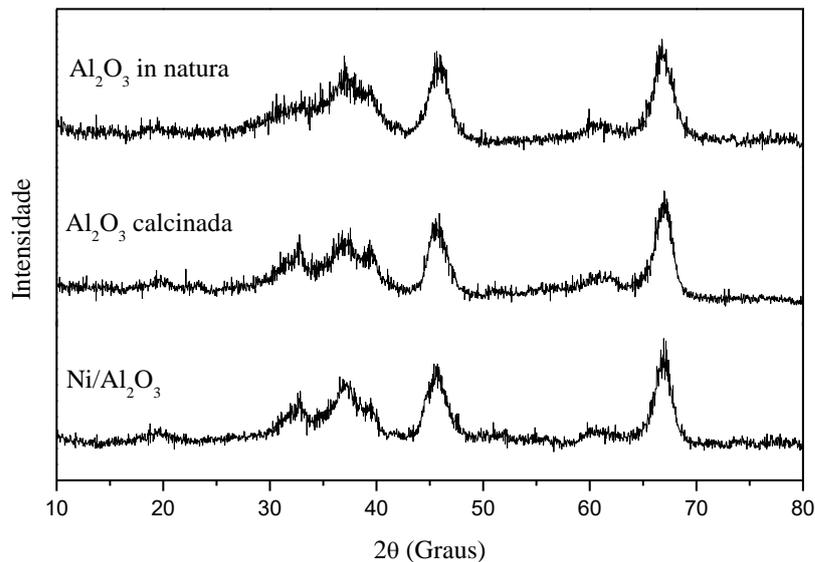
### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Seguem abaixo os resultados da caracterização do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzido.

#### 4.1.1 Análises por DRX

Os difratogramas do suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in natura* e calcinado, bem como do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são mostrados na Figura 18.

Figura 18 – DRX das amostras de alumina *in natura*, calcinada e após impregnação com nitrato de níquel.



Fonte: O autor (2019).

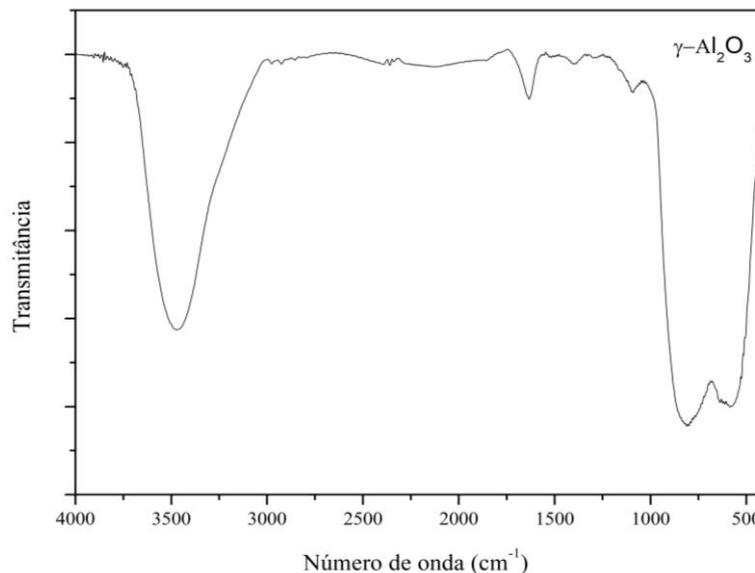
É possível constatar, em todos os difratogramas, que a fase predominante é a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS: 29-0063), o que é evidenciado pelos picos majoritários presentes em  $2\theta = 37,15^\circ$ ;  $39,3^\circ$ ;  $45,7^\circ$  e  $67,0^\circ$ . A manutenção da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após o tratamento térmico a 900°C e impregnação seguida de calcinação a 600°C era esperada, visto que após tratamentos térmicos

em temperaturas na faixa e 800-900°C a alumina apresenta algumas fases de transição, sendo, neste caso, a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a principal delas (SALEM; CHINELATTO; CHINELATTO, 2014). Também é possível observar, em todos os difratogramas, a presença de um pico de baixa intensidade referente a fase  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS: 35 -0121), em  $2\theta = 19,50^\circ$ . A única mudança, relativa às fases da alumina, observada após o tratamento térmico foi o aumento da intensidade de um pico referente a fase  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 88-1609), em  $2\theta = 32,83^\circ$ , o que pode ser explicado pelo fato de, na temperatura de calcinação utilizada, ser comum o aparecimento de fases de transição. Entretanto, de forma geral, é possível afirmar que a mudança estrutural durante o processo de produção do catalisador foi sutil, mantendo-se uma relativa estabilidade das fases presentes, de maneira semelhante ao relatado por Santos (2002), que utilizou metodologia semelhante de tratamento térmico do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.1.2 Análises por FTIR

Os espectros de absorção da região do infravermelho (4000-400 cm<sup>-1</sup>) das amostras do suporte comercial  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in natura* e do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado estão presentes nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Espectro de absorção na região infravermelho do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: O autor (2019).

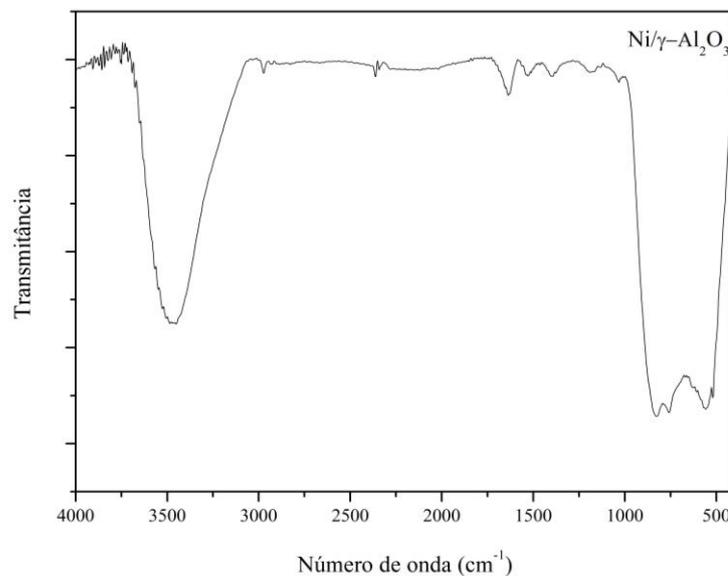
As bandas encontradas entre 1000-400 cm<sup>-1</sup> são características da alumina, correspondentes a vibrações Al-O em tetraedros (Al-O<sub>4</sub><sup>-</sup>) e octaedros (Al-O<sub>6</sub><sup>3-</sup>) (REYES et al.,

2013; HOSSEIN; NIAEI; SALARI, 2011). As bandas evidenciam características de uma fase pouco ordenada, característica à  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , visto que quando estas bandas são muito largas, diz-se que as características são de uma fase desordenada (BARATON & QUINTARD, 1982).

A banda centralizada em  $3420\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $1634\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de água de cristalização e pontes de hidrogênio. Duas pequenas bandas localizadas em  $2918\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento H-C. As pequenas bandas localizadas entre  $1500$  e  $1400\text{ cm}^{-1}$  se referem a impurezas quimicamente adsorvidas como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_3$  ou  $\text{HCO}_3$ . Já as bandas localizadas em  $1383\text{ cm}^{-1}$  e  $826\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de nitratos (MACIEL, 2012).

Após a impregnação metálica e calcinação (Figura 20), é possível observar uma maior distinção das bandas na faixa de  $1000$ - $400\text{ cm}^{-1}$ , assim como observado por Souza (2013). Este fenômeno está em consonância com o maior ordenamento esperado após calcinação a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (BARATON & QUINTARD, 1982).

Figura 20 – Espectro de absorção na região infravermelho do catalisador  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: O autor (2019).

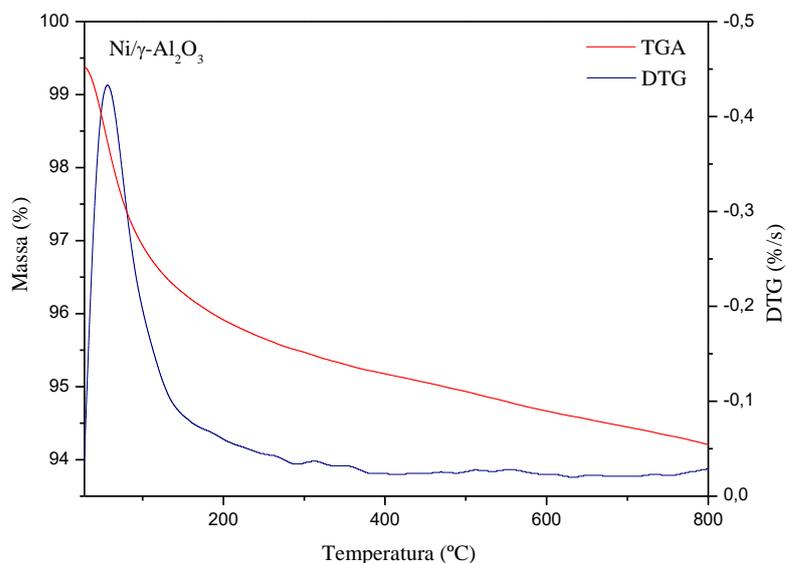
Na Figura 20 também é possível observar algumas bandas referentes às impurezas, de baixa intensidade, e uma pequena redução na banda relacionada à água ( $1634\text{ cm}^{-1}$ ). Nota-se igualmente, pouca variação nas bandas do  $\text{CO}_2$  quimicamente adsorvido ( $1500$ - $1400\text{ cm}^{-1}$ ) e nas dos nitratos ( $1383\text{ cm}^{-1}$  e  $826\text{ cm}^{-1}$ ), quando comparados com a Figura 19. Este fato mostra que apesar do método de impregnação envolver a utilização de um nitrato, a calcinação do catalisador impregnado manteve um baixo teor deste composto no catalisador. Observações semelhantes foram feitas por Maciel (2012).

Com base nas análises por FTIR, bem como por DRX, é possível prever determinadas tendências do comportamento do catalisador na reforma seca do metano, tendo por base os trabalhos de Maciel (2012) e Santos (2002). A predominância da fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no suporte catalítico e sua maior ordenação após as etapas de tratamento térmico possibilita uma maior estabilidade e resistência ao coqueamento durante a RSM. Nos trabalhos citados foram identificados baixos teores de carbono no catalisador  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mesmo após longos períodos de reação. Além disto, o suporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  já teve atividade catalítica na RSM comprovada pelo trabalho de Santos (2002); atividade esta que foi potencializada pela impregnação com níquel.

#### 4.1.3 Análises Termogravimétricas

O catalisador sintetizado através da impregnação do suporte catalítico, pelo sal precursor de níquel, foi caracterizado por Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG), como demonstrado na Figura 21, visando a constatação da eficiência do procedimento de calcinação quanto a remoção de  $\text{NO}_2$  ou impurezas originadas do sal precursor e do processo de impregnação metálica.

Figura 21 – Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) do catalisador  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: O autor (2019).

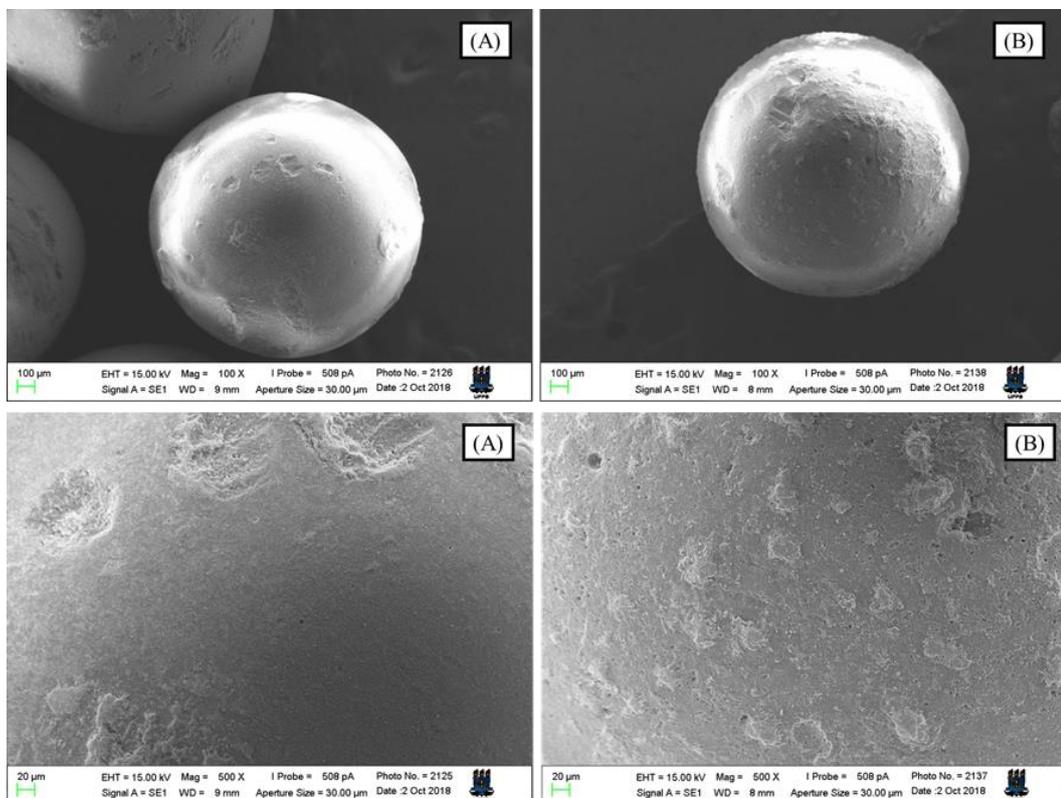
Como é possível constatar, não se identifica perda de massa referente à decomposição de nitrato, que acontece até uma temperatura máxima de aproximadamente  $540^\circ\text{C}$ , sendo apenas identificada perda de água adsorvida a  $57^\circ\text{C}$ , podendo-se então concluir que as etapas de

tratamento térmico do suporte catalítico, bem como a de calcinação do catalisador sintetizado, foram efetivas na remoção de NO<sub>2</sub> e impurezas.

#### 4.1.4 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

Estão presentes na Figuras 22 e 23 as microscopias eletrônicas de varredura do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in natura* e do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na Figura 23, com ampliação de 100 vezes, constata-se a morfologia esférica do suporte utilizado, cujo diâmetro das partículas apresentou valor médio de 1,56  $\mu$ m, com pouca variação entre as partículas analisadas, não sendo também observada variação notável após o tratamento térmico e impregnação metálica. Também cabe observar na Figura 22, com ampliação de 500 vezes que a superfície do catalisador impregnado apresentou mais rugosidades e protuberâncias que a do suporte *in natura*, podendo estas protuberâncias serem explicadas pela impregnação de níquel na superfície do suporte.

Figura 22 – Microscopia eletrônica de varredura do (A) suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial e do (B) catalisador impregnado com níquel.

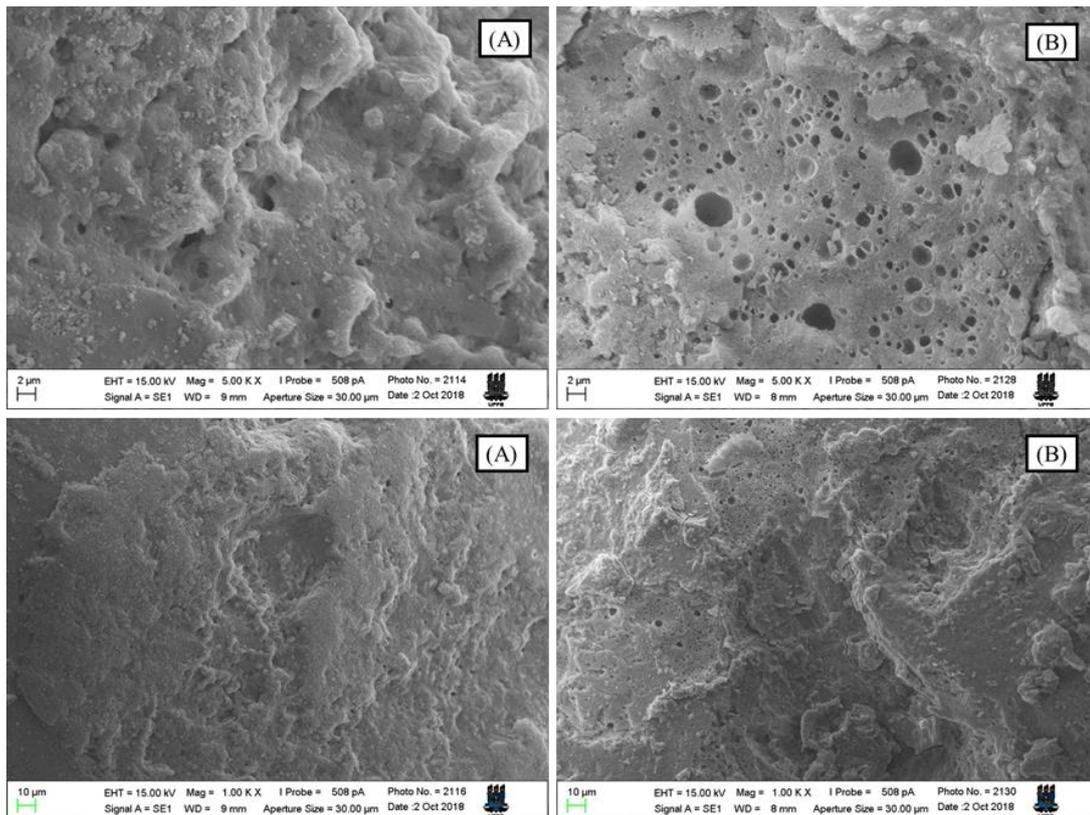


Fonte: O autor (2019).

Na Figura 23, com ampliação de 1000 e 5000 vezes, é possível observar melhor as características das regiões de não uniformidade da superfície do suporte catalítico, antes e

depois da impregnação. Nessas regiões é possível notar a existência de superfícies com altas concentrações de poros e rugosidades que podem ter servido de sítios para deposição de níquel. Observa-se também a ocorrência de poros de maior diâmetro após o tratamento térmico e impregnação (Figura 23B), em comparação com a alumina *in natura* (Figura 23A).

Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura das regiões de rugosidade do (A) suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial e do (B) catalisador impregnado com níquel.



Fonte: O autor (2019).

A Figura 23B com ampliação de 5.000 vezes também mostra que o tratamento térmico e impregnação metálica do suporte catalítico gerou uma superfície muito semelhante a obtida por Maciel (2012), sendo possível prever a tendência de que o catalisador não apresente filamentos de carbono em sua superfície após a aplicação na RSM, assim como relatado pelo referido autor, tendo por base também a estabilidade prevista pelos resultados do DRX e FTIR.

#### 4.1.5 Análises de área superficial e porosidade

Os resultados da análise de área superficial específica (BET) e porosidade da alumina *in natura* e do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzido, após calcinação e redução, são apresentados na Tabela 18. As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> estão apresentadas na Figura 24.

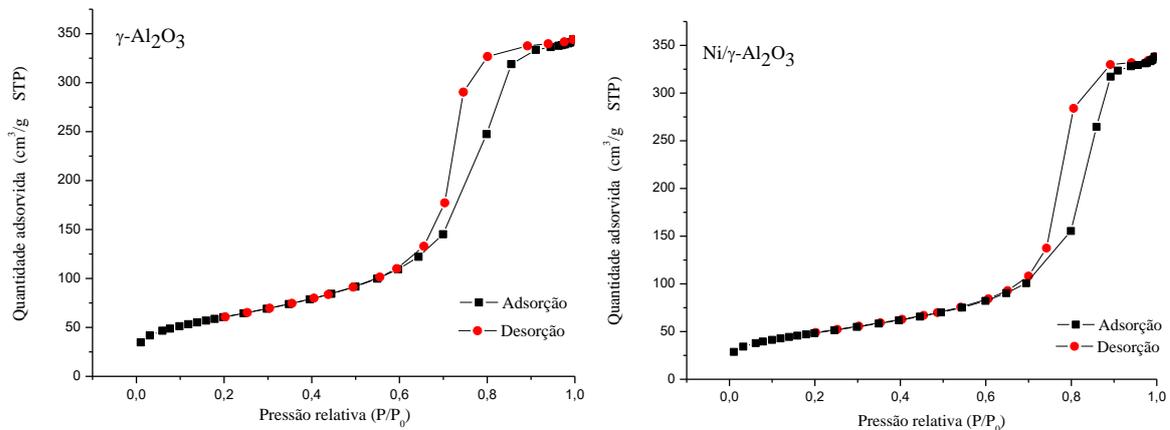
Tabela 18 - Resultados da análise textural (BET) da alumina *in natura* e do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzido.

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio dos poros (Å)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>in natura</i>	218,87	42,40
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174,20	55,45

Fonte: O autor (2019).

É observada uma redução de 20,4% na área superficial específica após o tratamento térmico da alumina e impregnação com Ni, o que pode ser explicado pela deposição do metal no suporte e obstrução dos poros. Também é possível observar um aumento no diâmetro médio dos poros, assim como observado no MEV da Figura 23, o que indica que o pré tratamento térmico, seguido da impregnação e calcinação, conduz a alterações no tamanho dos poros.

Figura 24 – Isotermas de adsorção/dessorção (BET-N<sub>2</sub>) do suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: O autor (2019).

As isotermas de adsorção/dessorção do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de seu suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *in natura* (Figura 24) são ditas do tipo IV, de acordo com o IUPAC. Estas isotermas são características de materiais mesoporosos (2-50 nm), o que se confirma pelos dados da Tabela 18, visto que o suporte *in natura* e o catalisador calcinado apresentaram diâmetros de poro de aproximadamente 4,2 e 5,5 nm, respectivamente. Ambas as isotermas apresentaram ciclo de histerese do tipo H1, característico de materiais com uma estreita faixa de mesoporos uniformes. Comportamentos semelhantes foram obtidos por Vittenet *et al.* (2015) para o suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.1.6 Análise por Espectrometria Absorção Atômica

Foi feita a quantificação da concentração de níquel no catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado, via análise de AAS em duplicata, onde obteve-se uma concentração média de 1,49% de Ni no catalisador. O valor obtido foi inferior ao calculado para a impregnação, podendo este fato ser explicado por perdas durante o processo de síntese. Neiva *et al.* (2012) obtiveram atividade catalítica satisfatória na reforma do metano através do catalisador 1,5%Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O dopado com diferentes metais promotores.

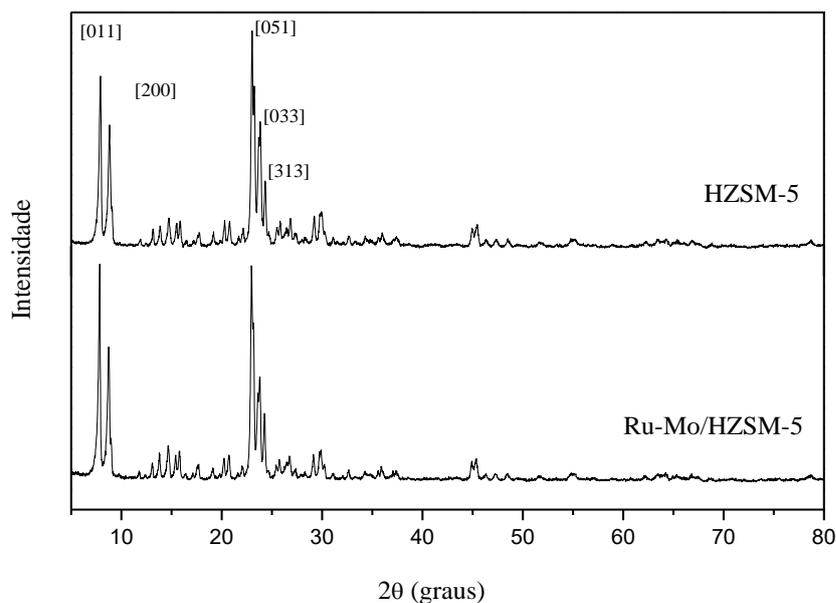
#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Ru-Mo/HZSM-5

Seguem abaixo os resultados da caracterização do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzido.

##### 4.2.1 Análises por DRX

Os difratogramas das amostras referentes ao suporte comercial (HZSM-5) e do catalisador impregnado com Molibdênio e Rutênio estão ilustrados na Figura 25.

Figura 25 – Difratogramas da zeólita HZSM-5 comercial e do catalisador Ru-Mo/HZSM-5 sintetizado.

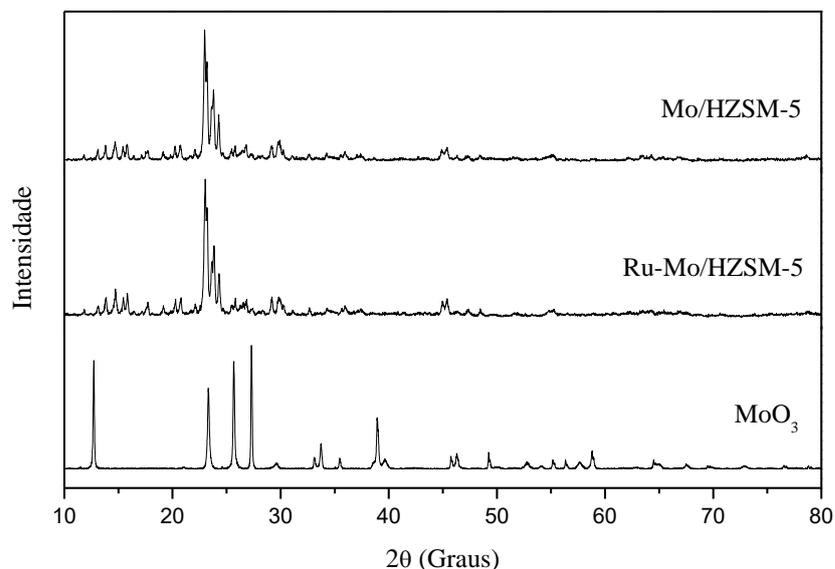


Fonte: O autor (2019).

No que diz respeito aos difratogramas das amostras da zeólita antes e depois das impregnações metálicas, os picos observados são característicos da zeólita HZSM-5, como evidenciado pelos picos de baixo ângulo ( $7,92^\circ$  e  $8,8^\circ$ ), referentes aos planos de reflexão [0 1 1] e [2 0 0] da referida zeólita (AL-DUGHATHER; DE LASA, 2014). Constata-se também, que a impregnação dos metais não resultou em alterações notáveis na estrutura cristalina do material, sendo apenas observado aumento na intensidade dos picos de baixo ângulo ( $2\theta < 10^\circ$ ), como também obtido por Maciel (2012). Tal aumento pode ser um indicativo da presença de espécies metálicas, neste caso os metais Mo e Ru, visto que, segundo Li *et al.* (2006), a intensidade destes picos no DRX da HZSM-5 é sensível à presença de metais dentro dos canais da zeólita. Também é possível notar a ausência de picos relativos aos metais impregnados (Mo e Ru), estando esta observação de acordo a literatura (CHEN *et al.*, 1995; LI *et al.* 2006).

Tendo em vista uma melhor visualização, na Figura 26 os difratogramas do catalisador após a impregnação consecutiva do Molibdênio (Mo/HZSM-5) e do Rutênio (Ru-Mo/HZSM-5) são comparados com o difratograma do óxido de molibdênio, que é o produto da calcinação do Heptamolibdato de Amônio, utilizado como percussor na impregnação, visto que este metal foi o de maior concentração utilizada (3%).

Figura 26 – Difratogramas das amostras de Mo/HZSM-5 e Ru-Mo/HZSM-5 comparadas ao óxido  $\text{MoO}_3$ .



Fonte: O autor (2019).

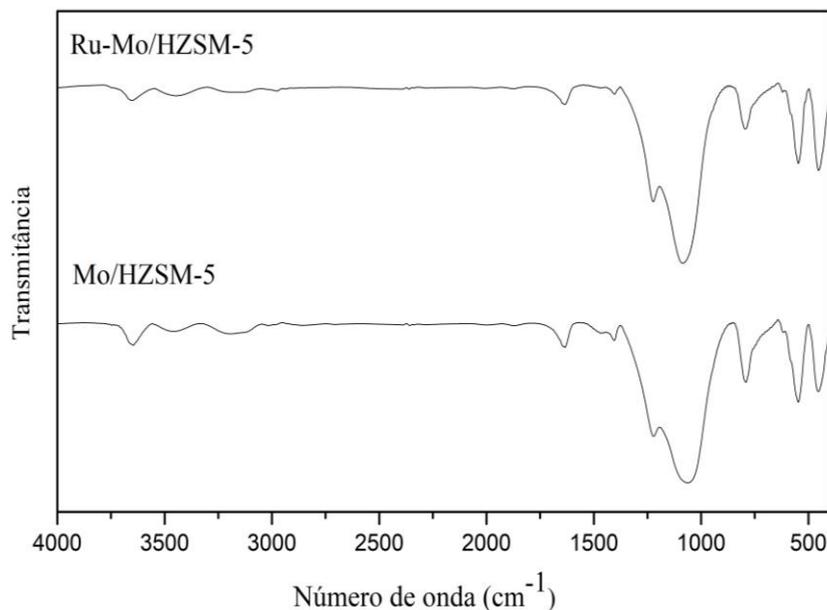
Observa-se mais claramente a total ausência dos picos característicos ao molibdênio; também sendo possível aferir que a estrutura cristalina do suporte permaneceu praticamente inalterada durante todo o processo de impregnação consecutiva dos metais Mo e Ru. Com base

nisto, e no fenômeno de alteração da intensidade dos picos de baixo ângulo (Figura 25), sugere-se que o molibdênio e o rutênio podem ter migrado para dentro dos canais da zeólita, conforme já discutido por outros autores na literatura (CAVALCANTI FILHO, 2007; LIU *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2006). Outra possibilidade é também a presença desses metais de forma dispersa na superfície do suporte, em forma de partículas menores que 3 nm, indetectáveis por DRX (LI *et al.*, 2006), tendo em vista os baixos teores dos metais utilizados (3% de Mo e 0,5% de Ru).

#### 4.2.2 Análises por FTIR

Estão presentes na Figura 27 os espectros de absorção na região do infravermelho (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) do catalisador produzido (Ru-Mo/HZSM-5) e do catalisador intermediário (Mo/HZSM-5). A identificação dos picos observados na faixa de 2000-400  $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com a comparação com dados presentes na literatura, se encontra descrita na Tabela 19.

Figura 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho do catalisador Ru-Mo/HZSM-5, e do intermediário Mo/HZSM-5.



Fonte: O autor (2019).

Através dos dados da Tabela 19, constata-se que todas as bandas reportadas na literatura, associadas a zeólita HZSM-5, encontram-se presentes na amostra do catalisador produzido, sendo esta mais uma evidência de que a impregnação com os metais não promoveu alteração significativa na estrutura do suporte. Os espectros também mostram uma baixa intensidade da banda associada ao íon  $\text{NH}_4^+$ , o que indica que a calcinação do catalisador foi efetiva e a zeólita

utilizada estava presente em sua forma ácida. Ademais, não foi observada nenhuma alteração significativa entre os espectros do intermediário Mo/HZSM-5 e do catalisador Ru-Mo/HZSM-5, bem como entre o catalisador produzido e os dados reportados na literatura.

Tabela 19 – Bandas características da zeólita HZSM-5 em comparação com os dados obtidos na análise do catalisador Ru-Mo/HZSM-5 produzido.

Referência	Tipo de vibração	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	
		Dados da literatura	Resultados obtidos (Ru-Mo/HZSM-5)
<b>Interna aos tetraedros HZSM-5</b>			
Chu <i>et al.</i> (2009)	Estiramento Assimétrico	1150-1050	1064
	Estiramento Simétrico	---	---
	Flexão (T-O)	455	453
<b>Externa aos tetraedros HZSM-5</b>			
Maciel (2012)	Estiramento Assimétrico	1222	1217
	Estiramento Ssimétrico	795	792
	Anel duplo de 5 membros	550	543
	Deformação angular NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1401	1402
Cavalcanti Filho (2007)	Interação com a superfície H <sub>2</sub> O	1624	1629

Fonte: O autor (2019).

Na Tabela 20 encontram-se as bandas de absorção referentes ao trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>), reportadas na literatura. Quando feita a comparação com os espectros do Mo/HZSM-5 e Ru-Mo/HZSM-5 (Figura 27), nota-se que o espectro obtido não aponta para a existência de bandas relacionados aos metais impregnados no catalisador calcinado. Semelhante ao discutido por CHEN *et al.*, (1995), o não aparecimento de bandas relativas ao molibdênio pode ser associada ao baixo teor do metal utilizado (3%).

Tabela 20 – Bandas de absorção no infravermelho do trióxido de molibdênio.

Composto	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Trióxido de molibdênio (MoO <sub>3</sub> )	996
	869
	824
	564

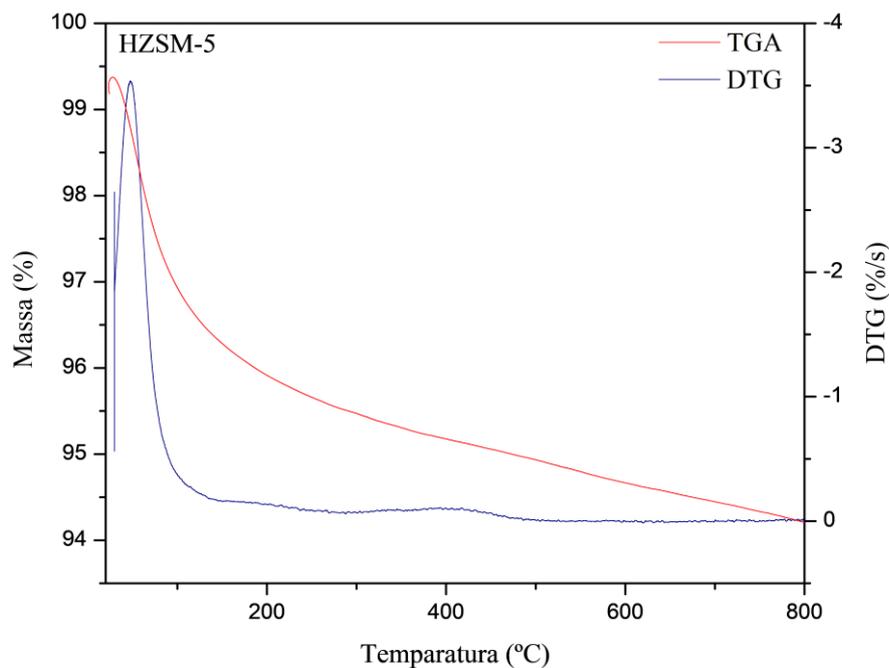
Fonte: Chen *et al.* (1995).

Em seu trabalho, CHEN *et al.*, (1995) apenas observaram bandas relativas ao Mo para concentrações acima de 5%. Esta conclusão também é válida para o rutênio, cujo teor utilizado neste trabalho foi de 0,5%. Além disto, semelhante ao discutido nos DRX, é possível que os metais impregnados tenham migrado para dentro dos canais da zeólita, o que serve também de explicação para a dificuldade de identificação de bandas características a eles via análises de FTIR. Resultados semelhantes foram descritos por Maciel (2012) e Cavalcanti Filho (2007).

#### 4.2.3 Análises Termogravimétricas

As curvas TGA e DTG do suporte comercial e do catalisador sintetizado estão apresentadas nas Figuras 28 e 29. No que diz respeito à zeólita HZSM-5 comercial (Figura 28), se fez necessária caracterização tendo em vista a constatação de sua natureza ácida. O primeiro evento, a 50°C, refere-se a perda de água intracristalina. Além disto, observa-se um pequeno evento a 400°C, provavelmente referente a resquícios de água adsorvida quimicamente, não sendo assim observada decomposição de  $\text{NH}_4$ , o que indica que a zeólita utilizada como suporte estava em sua forma ácida.

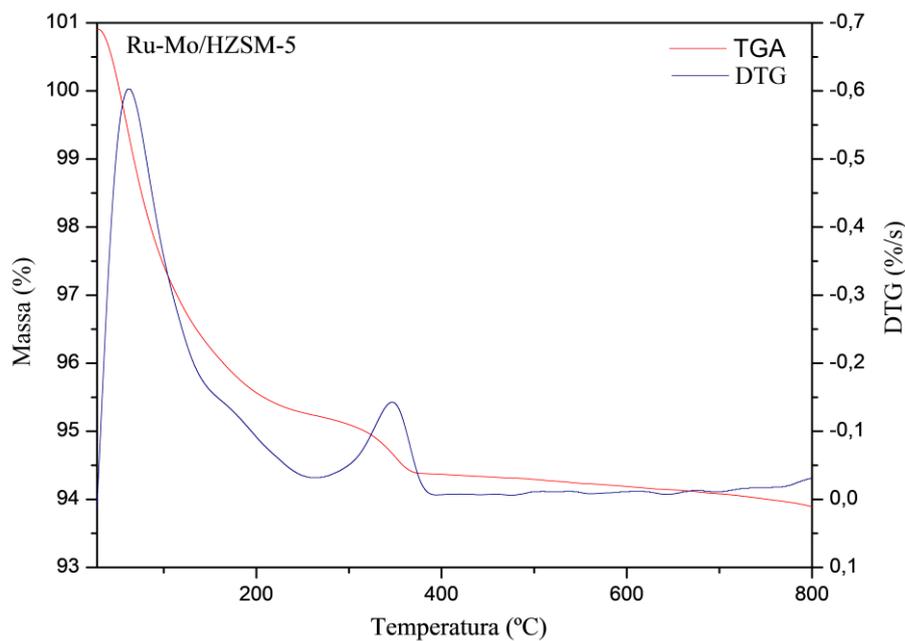
Figura 28 – Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) do suporte zeolítico comercial HZSM-5.



Fonte: O autor (2019).

Na análise do catalisador sintetizado (Figura 29), além da perda de água intracristalina a 63°C, é possível observar uma perda de massa a 345°C, possivelmente referente a água adsorvida quimicamente. A água restante, presente no catalisador, pode ainda ser removida *in situ* no reator de processamento da DAM/RSM, durante o processo de aquecimento, no qual são atingidas temperaturas superiores à 400°C utilizando-se gás inerte, anteriormente à adição dos reagentes.

Figura 29 – Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) do catalisador sintetizado Ru-Mo/HZSM-5.



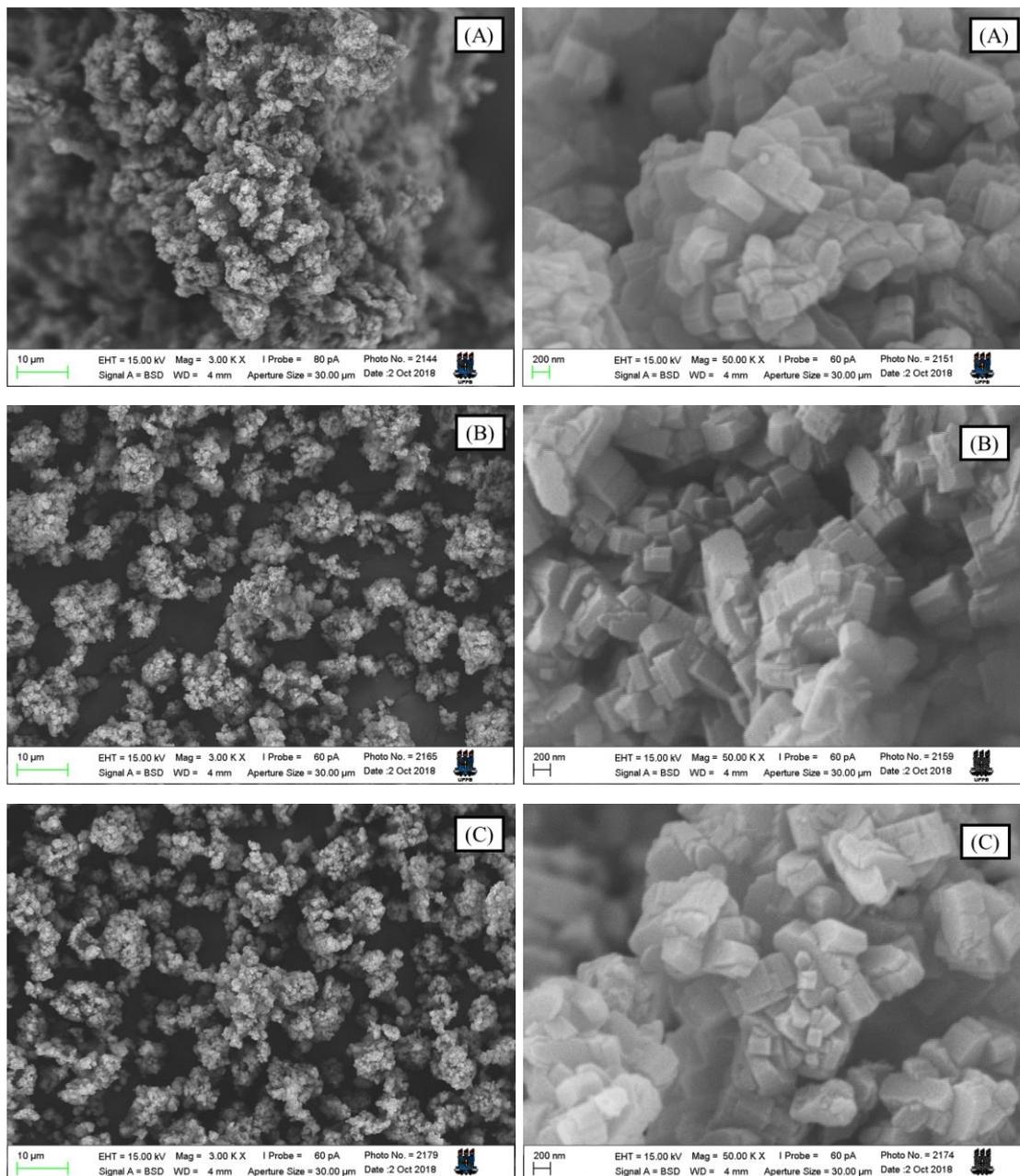
Fonte: O autor (2019).

#### 4.2.4 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figura 30 e 31 são mostradas as micrografias eletrônicas da zeólita HZSM-5, do intermediário Mo/HZSM-5 e do catalisador Ru-Mo/HZSM-5.

No que diz respeito à morfologia e tamanho de partícula dos materiais, não é possível notar diferenças significativas durante o processo de impregnação consecutiva dos metais Mo e Ru, exceto pela maior aglomeração das partículas do suporte não impregnado, sendo o catalisador final de morfologia muito semelhante ao suporte comercial não impregnado, o que também é válido para o intermediário Mo/HZSM-5.

Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura do (A) suporte HZSM-5 comercial; do (B) intermediário Mo/HZSM-5 e do (C) catalisador Ru-Mo/HZSM-5.

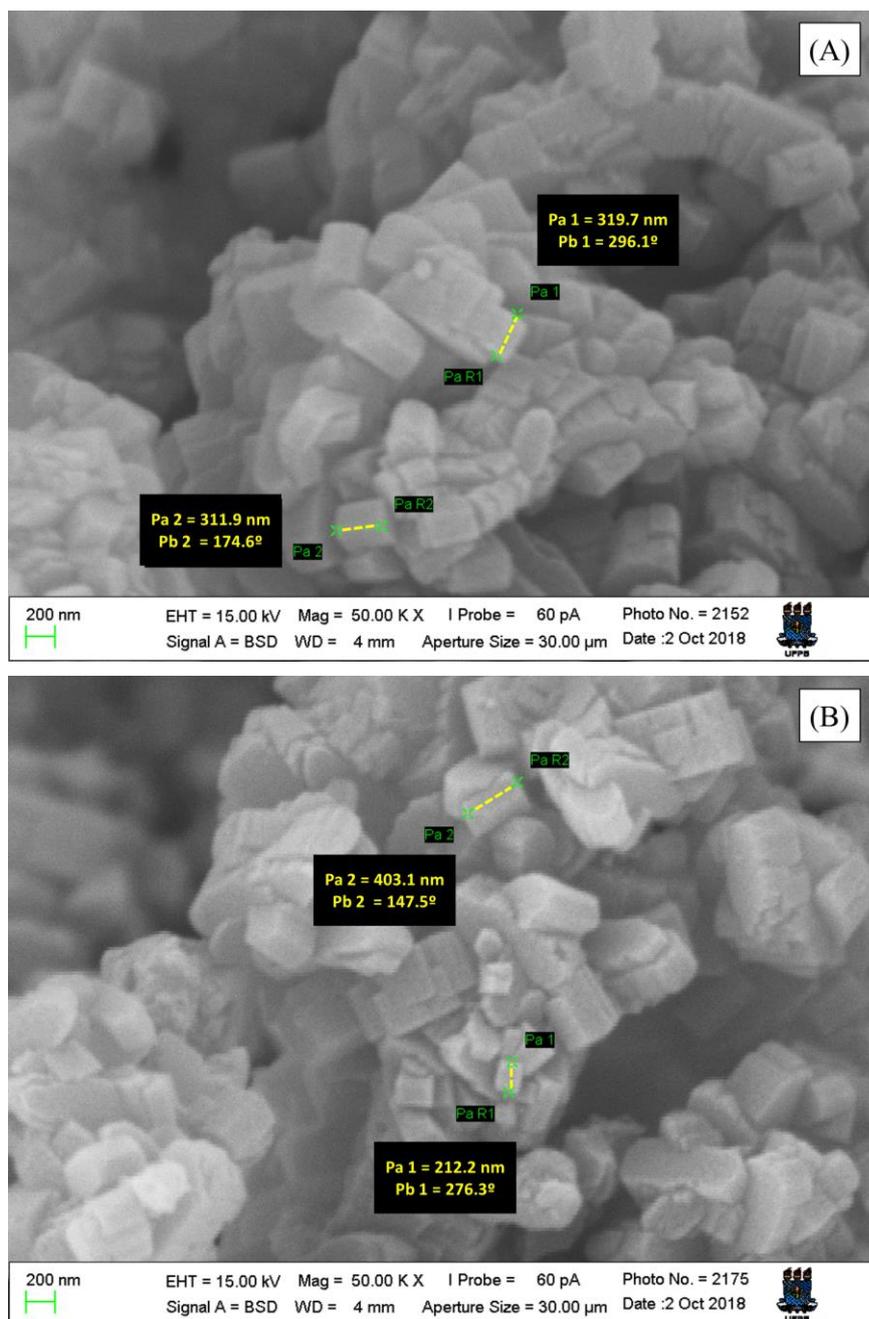


Fonte: O autor (2019).

Nas micrografias com ampliação de 3.000 vezes (Figura 30) é possível observar que o suporte zeolítico do catalisador tende a formar desde pequenos aglomerados com diâmetros menores que 2 µm, até grandes aglomerados com diâmetros superiores a 100 µm. Quando feita uma ampliação de 50.000 vezes as micrografias mostram que o catalisador é formado por aglomerados de pequenas partículas em formatos semelhantes a cubos ou prismas, cujo

diâmetro varia, em média, na faixa de 200 a 400 nm, como mostrado nas medições feitas através do software do equipamento de microscopia na Figura 31.

Figura 31 – Medições do diâmetro de partículas na microscopia eletrônica de varredura das amostras do (A) suporte HZSM-5 comercial e do (B) catalisador Ru-Mo/HZSM-5.



Fonte: O autor (2019).

A morfologia identificada se assemelha a dos materiais obtidos por Maciel (2012) e Cavalcanti Filho (2007). Além disto, o conjunto de informações levantadas através das demais

técnicas de caracterização do catalisador Ru-Mo/HZSM-5 produzido mostra que foi obtido um material com características semelhantes às de outros catalisadores Ru-Mo/HZSM-5 reportados na literatura, com comprovada atividade catalítica na DAM (MACIEL, 2012; CAVALCANTI FILHO, 2007), como é o caso do fenômeno de alteração na intensidade relativa dos picos de difração de baixo ângulo da zeólita HZSM-5, tidas como evidência da possível impregnação dos metais Mo e Ru, que aponta para a tendência de que o catalisador produzido apresente atividade catalítica na conversão direta do metano em aromáticos. Já a alta cristalinidade, bem como a estabilidade durante os processos de tratamento térmico a qual foi submetido, mostram uma tendência de resistência a variações na estrutura do suporte em caso de aplicação a elevadas temperaturas na DAM. Entretanto, diferentemente do discutido para o catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a morfologia da zeólita utilizada, bem como o fato da DAM promover uma rápida desativação catalítica, aponta para a tendência de formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador, afetando sua atividade catalítica ao longo do processo reacional, assim como relatado por Maciel (2012), havendo então a necessidade de otimização dos parâmetros reacionais, como a fração de CO<sub>2</sub> utilizada, a fim de manter-se atividade catalítica satisfatória por maiores períodos de tempo.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Tendo em vista o desenvolvimento de catalisadores a serem aplicados na reação combinada de reforma seca e desidroaromatização do metano (DAM/RSM), foram sintetizados os catalisadores Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru-Mo/HZSM-5.

### 5.1 CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos por meio de diferentes técnicas de caracterização conduziu as seguintes conclusões acerca dos catalisadores preparados:

- As análises por espectroscopia IV do catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apontaram para uma maior estabilidade e organização das fases do suporte catalítico após o tratamento térmico a 900°C, sendo predominante a presença da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, também identificada como majoritária através das análises por difração de raios X. Através da análise de espectrometria por absorção atômica também se indicou a presença de níquel impregnado no suporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com teor de 1,49%, podendo-se concluir que o método de impregnação por via úmida foi efetivo quanto à incorporação de Ni no suporte utilizado.

- As análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura, bem como a análise de área superficial e porosidade, indicaram que o catalisador Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um material com mesoporos uniformes de 5,5 nm de diâmetro médio, evidenciados também pelo perfil da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> que aponta para um tipo IV com ciclo de histerese do tipo H1.

- Através das análises do catalisador Ru-Mo/HZSM-5, foi observada a influência do processo de impregnação de molibdênio e rutênio no difratograma de raios X do catalisador sintetizado, onde ocorreram mudanças na intensidade de picos sensíveis à presença de metais nos poros do material, indicando a possibilidade de efetiva impregnação metálica, apesar de não terem sido observados picos relativos aos metais impregnados devido aos baixos teores utilizados. As análises por DRX, FTIR e MEV também evidenciaram que os processos de impregnação metálica, calcinação e redução não promoveram mudanças significativas na estrutura do suporte utilizado, o que indica que a estrutura do material obtido é estável.

- As evidências de efetiva impregnação metálica nos suportes comerciais, bem como as características cristalinas observadas, evidenciam que foram obtidos catalisadores ativos para o processo combinado DAM/RSM.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a produção de hidrogênio de alta pureza com estabilidade dos catalisadores Ru-Mo/HZSM-5 e Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudar diferentes arranjos dos catalisadores Ru-Mo/HZSM-5(DAM) e Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(RSM) no leito catalítico de um reator de leito fixo convencional buscando-se obter a configuração ótima para o processo combinado DAM/RSM;

- Utilizar a configuração ótima do leito catalítico no estudo do processo combinado DAM/RSM em reator de leito fixo com membrana permeável a hidrogênio, comparando-o com o processo desenvolvido em reator de leito fixo convencional;

- Quantificar o efeito de diversos parâmetros operacionais sobre a produção de H<sub>2</sub>, como a proporção entre os catalisadores Ru-Mo/HZSM-5 e Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Temperatura; Vazão de alimentação da fase gasosa e a fração CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> alimentada;

- Identificar as condições operacionais ótimas de produção de H<sub>2</sub> e estabilidade dos catalisadores.

## REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, B.; GHANI, N. A. A., VO, D. V. N. Recent Advances in Dry Reforming of Methane over Ni-based Catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 170-185, 2017.
- AL-DUGHAITHER, A.; DE LASA, H. HZSM-5 Zeolites with Different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratios. Characterization and NH<sub>3</sub> Desorption Kinetics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 40, p. 15303-15316, 2014
- AL-FATESH, A. S., FAKEEHA, A. H.; ABASAEED, A. E. Effects of Selected Promoters on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Performance in Methane Dry Reforming. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 9-10, p. 1604-1609, 2011.
- AL-FATESH, A.; FAKEEHA, A. Effects of calcination and activation temperature on dry reforming catalysts. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 16, n. 1, p. 55-61, 2012.
- AL-MUFACHI, N.; REES, N.V.; STEINBERGER-WILKENS, R. Hydrogen selective membranes: a review of palladium-based dense metal membranes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 47, p. 540-551, 2015.
- AW, M.S; ZORKO, M.; OSOJNIK ČRNIVEC, I. G.; PINTAR, A. Progress in the Synthesis of Catalyst Supports: synergistic effects of nanocomposites for attaining long-term stable activity in CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> dry reforming. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 15, p. 3775-3787, 2015.
- BAO, Z.; LU, Y.; HAN, J.; LI, Y.; YU, F. Highly active and stable Ni-based bimodal pore catalyst for dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: general**, v. 491, p. 116-126, 2015.
- BARATON, M.; OUINTARD, P. Infrared evidence of order-disorder phase transitions ( $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \alpha$ ) in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Molecular Structure**, v. 79, p. 337-340, 1982.
- BOSKO, M.L.; MÚNERA, J.F.; LOMBARDO, E.A.; CORNAGLIA, L.M. Dry reforming of methane in membrane reactors using Pd and Pd-Ag composite membranes on a NaA zeolite modified porous stainless steel support. **Journal of Membrane Science**, v. 364, n. 1-2, p. 17-26, 2010.

BRADY, C.; MURPHY, B.; XU, B. Enhanced Methane Dehydroaromatization via Coupling with Chemical Looping. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 6, p. 3924-3928, 2017.

CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAVALCANTI FILHO, Valdério de Oliveira. **Estudo da desidroaromatização não oxidativa do metano em reator de leito fixo diferencial com uso de catalisadores suportados em zéolita ZSM-5**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2007.

CEJKA, J.; MORRIS, R.E.; NACHTIGALL, P. **Zeolites in Catalysis: properties and applications**. Londres: The Royal Society of Chemistry, 2017.

CHEN, L.; LIN, L.; XU, Z.; LI, X.; ZHANG, T. Dehydro-Oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 157, p.190-200, 1995.

CHENG, Z.; ZHAO, X.; LI, J.; ZHU, Q. Role of support in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over a Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis A: general**, v. 205, n. 1-2, p. 31-36, 2001.

CHU, N.; YANG J.; LI, C.; CUI, J.; ZHAO, Q.; YIN, X.; LU, J.; WANG, J. An unusual hierarchical ZSM-5 microsphere with good catalytic performance in methane dehydroaromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 118, p. 169–175, 2009.

CORONEL, L.; MÚNERA, J.F.; LOMBARDO, E.A.; CORNAGLIA, L.M. Pd based membrane reactor for ultra pure hydrogen production through the dry reforming of methane. Experimental and modeling studies. **Applied Catalysis A: general**, v. 400, n. 1-2, p. 185-194, 2011.

DAHLBERG, K.A.; SCHWANK, J.W. Synthesis of Ni@SiO<sub>2</sub> Nanotube Particles in a Water-in-Oil Microemulsion Template. **Chemistry of Materials**, v. 24, n. 14, p. 2635-2644, 2012.

DENARDIN, F.; PEREZ-LOPEZ, O. Tuning the acidity and reducibility of Fe/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. **Fuel**, v. 236, p. 1293-1300, 2019.

DJINOVIĆ, P., ČRNIVEC, I. G. O., BATISTA, J., LEVEC, J.; PINTAR, A. Catalytic syngas production from greenhouse gasses: performance comparison of Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh-CeO<sub>2</sub>

catalysts. **Chemical Engineering and Processing: process intensification**, v. 50, n. 10, p. 1054-1062, 2011.

DJINOVIĆ, P.; ČRNIVEC, I.G.O.; PINTAR, A. Biogas to syngas conversion without carbonaceous deposits via the dry reforming reaction using transition metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 253, p. 155-162, 2015.

ESTEPHANE, J., AOUAD, S., HANY, S., EL KHOURY, B., GENNEQUIN, C., EL ZAKHEM, H., EL NAKAT, J., ABOUKAÏS, A.; ABI AAD, E. CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 30, p. 9201-9208, 2015.

FAKEEHA, A.; IBRAHIM, A.; ARAFAT, Y. et al. Iridium promoted Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for dry reforming of methane. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 4, p. 955-960, 2017.

FAN, J.; ZHU, L.; JIANG, P.; LI, L.; LIU, H. Comparative exergy analysis of chemical looping combustion thermally coupled and conventional steam methane reforming for hydrogen production. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 247-258, 2016.

FERNÁNDEZ, F.; BERRÍOS, C.; GARRIDO-RAMÍREZ, E.; ESCALONA, N.; GUTIÉRREZ, C.; URETA-ZAÑARTU, M. S. Electrooxidation of 2-chlorophenol and 2,4,6-chlorophenol on glassy carbon electrodes modified with graphite-zeolite mixtures. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.44, p.1295-1306, 2014.

GARCÍA-GARCÍA, F.R.; SORIA, M.A.; MATEOS-PEDRERO, C.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; LI, K. Dry reforming of methane using Pd-based membrane reactors fabricated from different substrates. **Journal of Membrane Science**, v. 435, p. 218-225, 2013.

GERCEKER, D., MOTAGAMWALA, A. H., RIVERA-DONES, K. R., MILLER, J. B., HUBER, G. W., MAVRIKAKIS, M.; DUMESIC, J. A. Methane Conversion to Ethylene and Aromatics on PtSn Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 3, p. 2088-2100, 2017.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis: principles, applications and problems**. Dordrecht: Springer Science+Business Media, 1995.

HOSSEINI, S.; NIAEI, A.; SALARI, D. Production of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from Kaolin. **Open Journal of Physical Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 23-27, 2011.

HU, J.; WU, S.; LI, Z.; PENG, L.; FU, X.; WANG, X.; GUAN, J.; KAN, Q. Nano-MoO<sub>3</sub>-modified MCM-22 for methane dehydroaromatization. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 638-645, 2015a.

HU, J.; WU, S.; MA, Y.; YANG, X.; LI, Z.; LIU, H.; HUO, Q.; GUAN, J.; KAN, Q. Effect of the particle size of MoO<sub>3</sub> on the catalytic activity of Mo/ZSM-5 in methane non-oxidative aromatization. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 7, p. 5459-5469, 2015b.

HUA, W.; JIN, L.; HE, X.; LIU, J.; HU, H. Preparation of Ni/MgO catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane by dielectric-barrier discharge plasma. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 11, p. 968-972, 2010.

HUANG, J.; MA, R.; GAO, Z.; SHEN, C.; HUANG, W. Characterization and Catalytic Activity of CeO<sub>2</sub>-Ni/Mo/SBA-15 Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 4-6, p. 637-644, 2012.

HUANG, T.; HUANG, W.; HUANG, J.; JI, P. Methane reforming reaction with carbon dioxide over SBA-15 supported Ni–Mo bimetallic catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1868-1875, 2011.

JANG, W., JEONG, D., SHIM, J., ROH, H., SON, I. H.; LEE, S. J. H<sub>2</sub> and CO production over a stable Ni–MgO–Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalyst from CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 11, p. 4508-4512, 2013.

JEONG, D., JANG, W., SHIM, J., ROH, H., SON, I. H.; LEE, S. J. The effect of preparation method on the catalytic performance over superior MgO-promoted Ni–Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 31, p. 13649-13654, 2013.

JIN, L.; LI, Y.; LIN, P.; HU, H. CO<sub>2</sub> reforming of methane on Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by dielectric barrier discharge hydrogen plasma. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 11, p. 5756-5763, 2014.

JIN, Z., LIU, S., QIN, L., LIU, Z., WANG, Y., XIE, Z.; WANG, X. Methane dehydroaromatization by Mo-supported MFI-type zeolite with core-shell structure. **Applied Catalysis A: general**, v. 453, p. 295-301, 2013.

KAMBOLIS, A.; MATRALIS, H.; TROVARELLI, A.; PAPADOPOULOU, C. Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for the dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: general**, v. 377, n. 1-2, p. 16-26, 2010.

KANG, K.; KIM, H.; SHIM, I.; KWAK, H. Catalytic test of supported Ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 6, p. 1236-1243, 2011.

KARAKAYA, C.; KEE, R.J. Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 55, p. 60-97, 2016

KARAKAYA, C.; MOREJUDO, S. H.; ZHU, H.; KEE, R. J. Catalytic Chemistry for Methane Dehydroaromatization (MDA) on a Bifunctional Mo/HZSM-5 Catalyst in a Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 37, p. 9895-9906, 2016.

KARAKAYA, C.; ZHU, H.; KEE, R. Kinetic modeling of methane dehydroaromatization chemistry on Mo/Zeolite catalysts in packed-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 123, p. 474-486, 2015.

KEE, B.; KARAKAYA, C.; ZHU, H.; DECALUWE, S.; KEE, R. The Influence of Hydrogen-Permeable Membranes and Pressure on Methane Dehydroaromatization in Packed-Bed Catalytic Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 13, p. 3551-3559, 2017.

KEE, R.; KARAKAYA, C.; ZHU, H. Process intensification in the catalytic conversion of natural gas to fuels and chemicals. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 36, n. 1, p.51-76, 2017.

KHAJENOORI, M.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Dry reforming over CeO<sub>2</sub> -promoted Ni/MgO nano-catalyst: effect of Ni loading and CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> molar ratio. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 717-722, 2015.

KOSINOV, N.; COUMANS, F.J. A. G.; USLAMIN, E. A.; WIJPKEMA, A. S. G.; MEZARI, B.; HENSEN, E. J. M.; Methane Dehydroaromatization by Mo/HZSM-5: mono- or bifunctional catalysis?. **ACS Catalysis**, v. 7, p.520-529, 2016.

LAI, Y.; VESER, G. The nature of the selective species in Fe-HZSM-5 for non-oxidative methane dehydroaromatization. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 14, p. 5440-5452, 2016.

LAI, Y.; VESER, G. Zn-HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 35, n. 2, p. 334-344, 2016

LI, B.; LI, S.; LI, N.; CHEN, H.; ZHANG, W.; BAO, X.; LIN, B. Structure and acidity of Mo/HZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 244-253, 2006.

LI, N.; SHEN, C.F.; TAN, P.J.; ZUO, Z.J.; HUANG, W. Effect of phase transformation on the stability of Ni-Mg-Al catalyst for dry reforming of methane. **Indian Journal of Chemistry**, v. 54, n. 10, p. 1198-1205, 2015.

LIAO, C.H; HORNG, R.F. Experimental study of syngas production from methane dry reforming with heat recovery strategy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 4, n. 40, p.213-224, 2017

LIM, T.; NAM, K.; SONG, I.; LEE, K.; KIM, D. Effect of Si/Al<sub>2</sub> ratios in Mo/H-MCM-22 on methane dehydroaromatization. **Applied Catalysis A: general**, v. 552, p. 11-20, 2018.

LIU, D., QUEK, X. Y., CHEO, W. N. E., LAU, R., BORGNA, A.; YANG, Y. MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: effect of strong metal-support interaction. **Journal of Catalysis**, v. 266, n. 2, p. 380-390, 2009.

LIU, D., WANG, Y., SHI, D., JIA, X., WANG, X., BORGNA, A., LAU, R.; YANG, Y. Methane reforming with carbon dioxide over a Ni/ZiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst: influence of pretreatment gas atmospheres. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 13, p. 10135-10144, 2012.

LIU, H.; HU, J.; LI, Z.; WU, S.; LIU, L.; GUAN, J.; KAN, Q. Synthesis of zeolite IM-5 under rotating and static conditions and the catalytic performance of Mo/H-IM-5 catalyst in methane non-oxidative aromatization. **Kinetics and Catalysis**, v. 54, n. 4, p. 443-450, 2013.

LIU, H.; LI, Y.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: the reactivity of MoC<sub>x</sub> species formed from MoO<sub>x</sub> associated and non-associated with Brønsted acid sites. **Applied Catalysis A: general**, v. 295, 79-88, 2005.

LIU, H.; YANG, S.; WU, S.; SHANG, F.; YU, X.; XU, C.; GUAN, J.; KAN, Q. Synthesis of Mo/TNU-9 (TNU-9 Taejon National University No. 9) catalyst and its catalytic performance in methane non-oxidative aromatization. **Energy**, v. 36, n. 3, p. 1582-1589, 2011b.

LIU, J., QIAO, S. Z., CHEN, J. S., LOU, X. W., XING, X.; LU, G. Q. Yolk/Shell Nanoparticles: new platforms for nanoreactors, drug delivery and lithium-ion batteries. **Chem. Commun**, v. 47, p. 12578–12591, 2011a.

LIU, L.; MA, D.; CHEN, H.; ZHENG, H.; CHENG, M.; XU, Y.; BAO, X. Methane Dehydroaromatization on Mo/HMCM-22 Catalysts: effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of HMCM-22 zeolite supports. **Catalysis Letters**, v. 108, n. 1-2, p. 25-30, 2006.

LIU, S.; WANG, L.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. Bifunctional Catalysis of Mo/HZSM-5 in the Dehydroaromatization of Methane to Benzene and Naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR Characterization and Supporting Effects. **Journal of Catalysis**, v. 181, n. 2, p. 175-188, 1999.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization of Porous Solids and Powders**: surface area, pore size and density. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004.

LU, Y.; MA, D.; XU, Z.; TIAN, Z.; BAO, X.; LIN, L. A high coking-resistance catalyst for methane aromatization. **Chemical Communications**, n. 20, p. 2048-2049, 2001.

MA, D.; LU, Y.; SU, L.; XU, Z.; TIAN, Z.; XU, Y.; LIN, L.; BAO, X. Remarkable Improvement on the Methane Aromatization Reaction: a highly selective and coking-resistant catalyst. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 34, p. 8524-8530, 2002.

MA, S., GUO, X., ZHAO, L., SCOTT, S.; BAO, X. Recent progress in methane dehydroaromatization: from laboratory curiosities to promising technology. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n.1, p.1-20, 2013.

MACIEL, Leonardo José Lins. **Processos Catalíticos Associados de Conversão do Gás Natural em Hidrogênio e Coprodutos**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2012.

MAJHI, S.; MOHANTY, P.; WANG, H.; PANT, K. Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: a review. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 4, p. 543-554, 2013.

MENEGAZZO, F.; SIGNORETTO, M.; PINNA, F.; CANTON, P.; PERNICONE, N. Optimization of bimetallic dry reforming catalysts by temperature programmed reaction. **Applied Catalysis A: general**, v. 439-440, p. 80-87, 2012.

MORADI, G.; HEMMATI, H.; RAHMANZADEH, M. Preparation of a  $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalyst and its Performance in Dry Reforming of Methane. **Chemical Engineering & Technology**, v. 36, n. 4, p. 575-580, 2013.

MUSTU, H., YASYERLI, S., YASYERLI, N., DOGU, G., DOGU, T., DJINOVIĆ, P.; PINTAR, A. Effect of synthesis route of mesoporous zirconia based Ni catalysts on coke minimization in conversion of biogas to synthesis gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 8, p. 3217-3228, 2015.

NAGARAJA, B. M., BULUSHEV, D. A., BELOSHAPKIN, S.; ROSS, J. R. The effect of potassium on the activity and stability of Ni–MgO–ZrO<sub>2</sub> catalysts for the dry reforming of methane to give synthesis gas. **Catalysis Today**, v. 178, n. 1, p. 132-136, 2011.

NATESAKHAWAT, S.; MEANS, N. C.; HOWARD, B. H.; SMITH, M.; ABDELSAYED, V.; BALTRUS, J. P.; CHENG, Y.; LEKSE, J. W.; LINK, D.; MORREALE, B. D. Improved benzene production from methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts via hydrogen-permeable palladium membrane reactors. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 11, p. 5023-5036, 2015.

NEIVA, L.; COSTA, A.; ANDRADE, H.; GAMA, L. Reforma catalítica do metano sobre  $1,5\%\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopado com elementos metálicos diferentes. **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 186-194, 2012.

NI, Y.; SUN, A.; WU, X.; HAI, G.; HU, J.; LI, T.; LI, G. Preparation of hierarchical mesoporous Zn/HZSM-5 catalyst and its application in MTG reaction. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 237-242, 2011.

ODEDAIRO, T.; CHEN, J.; ZHU, Z. Metal–support interface of a novel Ni-CeO<sub>2</sub> catalyst for dry reforming of methane. **Catalysis Communications**, v. 31, p. 25-31, 2013.

OLIVOS-SUAREZ, A. I.; SZÉCSÉNYI, A.; HENSEN, E. J. M.; RUIZ-MARTINEZ, J.; PIDKO, E. A.; GASCON, J. Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: challenges and opportunities. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 5, p. 2965-2981, 2016.

PIETRASZEK, A.; KOUBAISSY, B.; ROGER, A.; KIENNEMANN, A. The influence of the support modification over Ni-based catalysts for dry reforming of methane reaction. **Catalysis Today**, v. 176, n. 1, p. 267-271, 2011.

PINGLIAN, T., ZHUSHENG, X., TAO, Z., LIAYUAN, C.; LIWU, L. Aromatization of methane over different Mo-supported catalysts in the absence of oxygen. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 61, n. 2, p.391-396, 1997.

RAHEMI, N.; HAGHIGHI, M.; BABALUO, A.; JAFARI, M.; ESTIFAEI, P. Synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst prepared via impregnation method and treated with non-thermal plasma for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 5, p. 1566-1576, 2013.

REYES, J. M.; PEREZ RAMOS, B. M.; ISLAS, C. Z.; ARRIAGA, W. C.; QUINTERO, P. R.; JACOME, A. T. Chemical and Morphological Characteristics of ALD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin-Film Surfaces after Immersion in pH Buffer Solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 160, n. 10, p. B201-B206, 2013.

ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical Analysis: modern instrumentation methods and techniques**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

SALEM, R. E. P., CHINELATTO, A. S. A. AND CHINELATTO, A. L. Síntese de pós de alumina por meio de um método Pechini modificado com adição de sementes em diferentes atmosferas de calcinação. **Cerâmica**, v. 60, n. 353, p. 108-116, 2014.

SANTOS, Douglas Alves. **Desenvolvimento e caracterização de um sistema catalítico Ni(5%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicado à reforma seca do metano**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2002.

SARASWAT, S. K.; PANT, K. Ni–Cu–Zn/MCM-22 catalysts for simultaneous production of hydrogen and multiwall carbon nanotubes via thermo-catalytic decomposition of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 21, p. 13352-13360, 2011.

SARKAR, B., TIWARI, R., SINGHA, R. K., SUMAN, S., GHOSH, S., ACHARYYA, S. S., MANTRI, K., KONATHALA, L. S., PENDEM, C.; BAL, R. Reforming of methane with CO<sub>2</sub> over Ni nanoparticle supported on mesoporous ZSM-5. **Catalysis Today**, v. 198, n. 1, p. 209-214, 2012.

SEGAL, F. M.; CORREA, M. F.; BACANI, R.; CASTANHEIRA, B.; POLITI, M. J.; BROCHSZTAIN, S.; TRIBONI, E. R. A Novel Synthesis Route of Mesoporous  $\gamma$ -Alumina from Polyoxohydroxide Aluminum. **Materials Research**, v. 21, n. 1, 2018.

SHU, Y.; XU, Y.; WONG, S.; WANG, L.; GUO, X. Promotional Effect of Ru on the Dehydrogenation and Aromatization of Methane in the Absence of Oxygen over Mo/HZSM-5 Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 170, n. 1, p. 11-19, 1997.

SIANG, T. J.; SINGH, S.; OMOREGBE, O.; BACH, L. G.; PHUC, N. H. H.; VO, D. N. Hydrogen production from CH<sub>4</sub> dry reforming over bimetallic Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 5, p. 683-694, 2018.

SILVA, Fabiano Souza Arruda. **Caracterização operacional do reator gás-sólido de leito fluidizado e aplicação as processo catalítico de reforma do metano com dióxido de carbono**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2013.

SILVA, F. S. A.; BENACHOUR, M.; ABREU, C. A. M. Evaluating hydrogen production in biogas reforming in a membrane reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 201-210, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 7. ed. Boston: Cengage Learning, 2016.

SOKOLOV, S.; KONDRATENKO, E.; POHL, M.; BARKSCHAT, A.; RODEMERCK, U. Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> supported Ni catalyst. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 113-114, p. 19-30, 2012.

SONG, S., SON, J., BUDIMAN, A. W., CHOI, M., CHANG, T.; SHIN, C. The influence of calcination temperature on catalytic activities in a Co based catalyst for CO<sub>2</sub> dry reforming. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 2, p. 224-229, 2013.

SOUZA, Aleksándros El Áurens Meira de. **Desenvolvimento de sistemas catalíticos microestruturados para avaliação da reforma seca do gás natural**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2013.

SUN, K.; GINOSAR, D.; HE, T.; ZHANG, Y.; FAN, M.; CHEN, R. Progress in Nonoxidative Dehydroaromatization of Methane in the Last 6 Years. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 6, p. 1768-1789, 2018.

TEMPELMAN, C.; DE RODRIGUES, V.; VAN ECK, E.; MAGUSIN, P.; HENSEN, E. Desilication and silylation of Mo/HZSM-5 for methane dehydroaromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 203, p. 259-273, 2015.

THOMMES, M., KANEKO, K., NEIMARK, A. V., OLIVIER, J. P., RODRIGUEZ-REINOSO, F., ROUQUEROL, J.; SING, K. S. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, 2015.

TOOSI, M.R.; SABOUR, B.; HAMULEH, T.; PEYROVI, M.H. Methane dehydroaromatization over Mo and W catalysts supported on HZSM-5: the effect of preactivation and use of the CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> cycle. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 101, n. 1, p. 221-226, 2010.

TSHABALALA, T.E.; COVILLE, N.J.; SCURRELL, M.S. Methane dehydroaromatization over modified Mn/H-ZSM-5 zeolite catalysts: effect of tungsten as a secondary metal. **Catalysis Communications**, v. 78, p. 37-43, 2016

VITTENET, J.; ABOUSSAOU, W.; MENDRET, J.; PIC, J.; DEBELLEFONTAINE, H.; LESAGE, N.; FAUCHER, K.; MANERO, M.; THIBAUT-STARZYK, F.; LECLERC, H.; GALARNEAU, A.; BROSILLON, S. Catalytic ozonation with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to enhance the

degradation of refractory organics in water. **Applied Catalysis A: general**, v. 504, p. 519-532, 2015.

VOGT, E.T.C.; WHITING, G.T.; CHOWDHURY, A.D.; WECKHUYSEN, B.M. Zeolites and Zeotypes for Oil and Gas Conversion. In: JENTOFT, F.C, editor. **Advances in Catalysis**, v. 58, 2015.

WANG, L.; HUANG, J.; TAO., L.; XU, Y.; XIE., M.; XU., G. Dehydrogenation and Aromatization of Methane under Nonoxidative Conditions. **Catalysis letters**, 21, 35-41, 1993.

WANG, H.; SU, L.; ZHUANG, J.; TAN, D.; XU, Y.; BAO, X. Post-steam-treatment of Mo/HZSM-5 Catalysts: an alternative and effective approach for enhancing their catalytic performances of methane dehydroaromatization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 47, p. 12964-12972, 2003.

WECKHUYSEN, B.; WANG, D.; ROSYNEK, M.; LUNSFORD, J. Conversion of Methane to Benzene over Transition Metal Ion ZSM-5 Zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 175, n. 2, p. 347-351, 1998.

XING, H.; ZHANG, Y.; JIA, M. et al. Detemplation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and characterization of MCM-56. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 2, p. 234-238, 2008.

XU, C.; GUAN, J.; WU, S.; JIA, M.; WU, T.; KAN, Q. Catalytic performance of zeolite ITQ-13 with 9- and 10-member rings for methane dehydroaromatization. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v.99, p.193–199, 2010.

XU, L.; ZHAO, H.; SONG, H.; CHOU, L. Ordered mesoporous alumina supported nickel based catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 9, p. 7497-7511, 2012.

YU, M., ZHU, K., LIU, Z., XIAO, H., DENG, W.; ZHOU, X. Carbon dioxide reforming of methane over promoted Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O (111) platelet catalyst derived from solvothermal synthesis. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 148-149, p. 177-190, 2014.

YU, M., ZHU, Y., LU, Y., TONG, G., ZHU, K.; ZHOU, X. The promoting role of Ag in Ni-CeO<sub>2</sub> catalyzed CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> dry reforming reaction. **Applied Catalysis B: environmental**, v. 165, p. 43-56, 2015.

ZHANG, C.; LI, S.; YUAN, Y.; ZHANG, W.; LU, T.; LIN, L. Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites. **Catalysis Letters**, v. 56, n. 4, p. 207-213, 1998.

ZHANG, X.; ZHANG, Q.; TSUBAKI, N.; TAN, Y.; HAN, Y. Carbon dioxide reforming of methane over Ni nanoparticles incorporated into mesoporous amorphous ZrO<sub>2</sub> matrix. **Fuel**, v. 147, p. 243-252, 2015.

ZHAO, X.; LI, H.; ZHANG, J.; SHI, L.; ZHANG, D. Design and synthesis of NiCe@m-SiO<sub>2</sub> yolk-shell framework catalysts with improved coke- and sintering-resistance in dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 4, p. 2447-2456, 2016.

ZHENG, X.; TAN, S.; DONG, L.; LI, S.; CHEN, H. LaNiO<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell nano-particles for the dry reforming of CH<sub>4</sub> in the dielectric barrier discharge plasma. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 22, p. 11360-11367, 2014.

ZHU, J., PENG, X., YAO, L., DENG, X., DONG, H., TONG, D.; HU, C. Synthesis gas production from CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Ce/SiO<sub>2</sub> catalyst: the effect of calcination ambience. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 1, p. 117-126, 2013.