

CARBETO DE MOLIBDÊNIO PROMOVIDO POR NÍQUEL COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE REFORMA SECA DO METANO

Peter Monnerat Celes Rodrigues de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química, COPPE, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira
da Silva
Jhon Jhon Quiroz Torres

Rio de Janeiro
Março de 2016

CARBETO DE MOLIBDÊNIO PROMOVIDO POR NÍQUEL COMO
CATALISADOR NA REAÇÃO DE REFORMA SECA DO METANO

Peter Monnerat Celes Rodrigues de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Jhon Jhon Quiroz Torres, D.Sc.

Prof^a. Lisiane Veiga Mattos, D.Sc.

Prof^a. Zilacleide da Silva Barros Sousa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2016

Oliveira, Peter Monnerat Celes Rodrigues de

Carbeto de molibdênio promovido por níquel como catalisador na reação de reforma seca do metano/ Peter Monnerat Celes Rodrigues de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIX, 103 p.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Jhon Jhon Quiroz Torres

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016

Referências Bibliográficas: p. 98-102

1. Catalisadores de carbeto de molibdênio. 2. Promoção por níquel. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Reforma seca do metano. 5. Gás de síntese. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“In these bodies we will live

In these bodies we will die

Where you invest your love,

You invest your life?”

Mumford & Sons

AGRADECIMENTOS

À minha madrinha, Regina Celes, e ao meu avô, Waldemar Celes, a minha infinita gratidão. À primeira por ser a pessoa que me incentiva para que eu não desista e vá atrás da minha felicidade, me guiando na busca por mim mesmo, você é importante demais pra mim. Ao segundo por ser o meu maior exemplo de vida, por dar lições tão bonitas em seus gestos pequenos e grandes: o seu coração e a sua alma são eternos. Vocês fazem uma enorme diferença naqueles pequenos momentos que mudam uma vida toda.

Ao meu pai e ao meu irmão por serem o elo que restou de nós 4. Por estarem sempre na luta, mostrarem que a vida é difícil, mas que há pessoas e momentos que façam com que tudo isso valha a pena. Vocês são guerreiros e batalhadores, daqueles que não se cansam e dão sempre um passo à frente, por mais difícil que seja. Obrigado por tudo.

À minha família, meu muito obrigado. Vocês são o elo forte da corrente, o quebrar da maré revolta. Obrigado por estarem sempre me apoiando e ajudando quando preciso, por propagarem esse sentimento de união e ternura que nos conforta ao mesmo tempo nos torna mais forte.

Aos meus amigos eu só tenho a agradecer por tudo. As conversas sérias, os papos descontraídos e os momentos de festa e diversão fazem toda a diferença na minha vida. Em especial aos meus amigos da UFF Luã, Kort, Diego, Colatina, Ayrton, Fabi, Bethina, Carol, Cássio, Gustavo, Ju, Eduardo... Não tem como colocar todos aqui, mas meu sentimento de gratidão é enorme, vocês são muito especiais.

Ao prof. Victor, um dos meus orientadores, que possibilitou que este trabalho fosse possível em diversas formas. As reuniões com seus momentos de descontração, as incansáveis correções e a sua inteligência aguçada foram fatores determinantes ao longo de toda a caminhada.

Ao meu outro orientador, Jhon Jhon, pelo apoio no laboratório, pela paciência de me auxiliar nas diversas tarefas ao longo desses 2 anos, por fazer questão de estar presente e, é claro, pelas conversas descontraídas quando as coisas pareciam que não iam funcionar.

Ao pessoal do NUCAT pela companhia e ambiente de trabalho, pelos momentos descontraídos e infinitos ensinamentos. Em especial à Dora e Macarrão que ajudaram muito para que esse trabalho fosse possível, sempre no dia-a-dia do laboratório contribuindo e fazendo com que as coisas dessem certo no final.

Às minhas amigas Nathália e Fláva que estiveram juntas comigo desde as disciplinas até o momento da conclusão, que me ajudaram de maneira imensurável durante esses 2 anos. Por todas nossas conversas e almoços descontraídos que vão fazer falta, meu muito obrigado.

Minha gratidão ao pessoal da COPPE que esteve junto nesses 2 anos de mestrado, em especial ao Rafael Demuner, Mariele e Hudson por terem me dado muito suporte pelo simples desejo de ajudar.

Ao meu amigo de sempre Gabriel, que faz questão de estar presente e nunca desiste de mim, que faz com que eu me recomponha diante das dificuldades e não dê mole pra vida. O tempo passa, as coisas mudas, mas as amizades verdadeiras ficam e isso eu aprendi com você.

À Bárbara pelas caronas, carinhos e conversas. Você é muito especial.

Por fim, eu preferia te agradecer pessoalmente por tudo. Queria poder estar compartilhando meus planos, minha vida, meus sorrisos e choros. Sinto falta da sua companhia, da sua amizade, do seu carinho e do seu amor. Obrigado por ter me passado os ensinamentos mais valiosos da minha vida até os seus últimos momentos aqui comigo. Obrigado por ter sempre me incentivado nas minhas escolhas. Não há palavras que descrevam a minha gratidão, mãe, mas sei que meus sentimentos vão além.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CARBETO DE MOLIBDÊNIO PROMOVIDO POR NÍQUEL COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE REFORMA SECA DO METANO

Peter Monnerat Celes Rodrigues de Oliveira

Março/2016

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Jhon Jhon Quiroz Torres

Programa: Engenharia Química

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito promotor do níquel em catalisadores à base de carbeto de molibdênio na reação de reforma seca do metano, testados na faixa de temperatura de 700 a 850 °C. Diversos óxidos precursores (nanoestruturados ou não) foram sintetizados pelos métodos de co-precipitação, impregnação ao ponto úmido e mistura física de forma a se obter a razão molar Ni/Mo igual 0,2. Estes óxidos foram carburados para gerar os catalisadores. Os precursores e catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), carburação à temperatura programada (TPC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), fisissorção de N₂, quimissorção de CO, reação na superfície à temperatura programada (TPSR) e espectroscopia Raman. As avaliações catalíticas mostraram que a morfologia nanoestruturada do β -Mo₂C é mais resistente à desativação do que a não nanoestruturada. O método de co-precipitação resultou no catalisador (Ni_{0,2}MoC_x) mais ativo e estável, com conversões de CH₄ e CO₂ em torno de 80 e 90%, respectivamente, assim como uma razão H₂/CO de 0,78 durante 20 h de reação a 850 °C, sendo este resultado devido ao maior contato entre as partículas de Ni⁰ e β -Mo₂C obtida nesta amostra.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MOLYBDENUM CARBIDE PROMOTED BY NICKEL AS A CATALYST ON THE METHANE DRY REFORMING REACTION

Peter Monnerat Celes Rodrigues de Oliveira

March/2016

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Jhon Jhon Quiroz Torres

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work was to evaluate the promoting effect of nickel in the molybdenum carbide used as catalysts in the dry reforming of methane (DRM), tested in the temperature range of 700-850 °C. Several oxide precursors (nanostructured or not) were synthesized by the methods of coprecipitation (CP), wet impregnation and mechanical mixture in order to achieve the Ni/Mo molar ratio of 0.2. These oxides were carburized to synthesize the catalysts. The precursors and catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed carburization (TPC), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), N₂ physisorption, CO chemisorption, temperature-programmed surface reaction (TPSR) and Raman spectroscopy. The catalysts evaluations showed that the nanostructured β -Mo₂C morphology is more resistant to deactivation than the not nanostructured one. Furthermore, the CP method resulted in the most active and stable catalyst (Ni_{0.2}MoC_x), performing conversions of CH₄ and CO₂ of about 80 and 90%, respectively, as well as a H₂/CO ratio of 0,78 during 20 h of reaction at 850 °C, due to the greater contact between the Ni⁰ and β -Mo₂C.

Sumário

Lista de figuras	xi
Lista de tabelas	xvii
Lista de abreviaturas	xviii
1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	4
2.1 Gás Natural	4
2.1.1 O gás natural e o seu papel na geração de energia	4
2.1.2 Reforma do metano e suas aplicações industriais	7
2.2 Reforma seca do metano (DRM)	11
2.2.1 Análise termodinâmica	11
2.2.2 Catalisadores empregados na reforma seca do metano (DRM)	15
2.3 Carbetos de metais de transição (CMT)	18
2.3.1 Carbetos de metais de transição como catalisadores para a reforma seca do metano	23
3. Materiais e métodos	30
3.1 Materiais	30
3.1.1 Reagentes	30
3.1.2 Gases	30
3.2 Síntese dos precursores dos carbeto	31
3.2.1 Síntese de nanobastões de MoO_3 ($\text{MoO}_3\text{-N}$)	31
3.2.2 Síntese de $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$	31
3.2.3 Impregnação de níquel ao MoO_3 comercial ($\text{NiO/MoO}_3\text{-C}$) e ao MoO_3 nanoestruturado ($\text{NiO/MoO}_3\text{-N}$)	32
3.2.4 Síntese de NiO-MoO_3 por mistura física (MF)	32
3.3 Síntese dos carbeto	33

3.4	Caracterização	34
3.4.1	Difração de raios X (DRX)	34
3.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
3.4.3	Carburação à temperatura programada (TPC)	35
3.4.4	Reação superficial com temperatura programada (TPSR).....	36
3.4.5	Fisissorção de N ₂	36
3.4.6	Quimissorção de CO	38
3.4.7	Dessorção à temperatura programada (TPD).....	39
3.4.8	Espectroscopia Raman	39
3.5	Avaliação Catalítica	39
4.	Resultados e discussão	43
4.1	Caracterização dos precursores	43
4.1.1	Difração de raios X (DRX)	43
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET)	46
4.2	Catalisadores	48
4.2.1	Carburação à temperatura programada	48
4.2.2	Carburação seguida de DRX e espectroscopia Raman	52
4.2.3	Fisissorção de N ₂ e quimissorção de CO	54
4.2.4	Avaliação Catalítica	56
5.	Conclusões e sugestões.....	95
5.1	Conclusões	95
5.2	Sugestões.....	97
	Referências bibliográficas	98
	Apêndice A: dessorção à temperatura programada (TPD).....	103

Lista de figuras

Figura 2.1 – Geração de energia em Mtoe (milhões de toneladas de óleo equivalente) e por fonte nos anos de 1973 e 2014. Adaptado de [20].	4
Figura 2.2 – Evolução percentual do <i>share</i> dos combustíveis na produção de energia primária mundial. Adaptado de [3].	5
Figura 2.3 – Evolução na produção de energia primária no Brasil por fonte [21].	6
Figura 2.4 – Conversão de CH ₄ no equilíbrio em função da temperatura e da razão de CO ₂ /CH ₄ na alimentação a 1 atm. Adaptado de [37].	13
Figura 2.5 – Conversão de CO ₂ no equilíbrio em função da temperatura e da razão de CO ₂ /CH ₄ na alimentação a 1 atm. Adaptado de [37].	14
Figura 2.6 – Razão H ₂ /CO no equilíbrio em função da temperatura e da razão de CO ₂ /CH ₄ na alimentação a 1 atm. Adaptado de [37].	14
Figura 2.7 – Micrografia do catalisador comercial Ni/Al ₂ O ₃ após a DRM, na qual W indica o carbono filamentar formado e Ni as partículas do catalisador. Adaptado de [14].	17
Figura 2.8 – Esquema representando a contração do orbital <i>d</i> . Adaptado de [43].	19
Figura 2.9 – Perfis de carburação sob corrente 20% (v/v) de CH ₄ /H ₂ (a) e redução sob corrente de H ₂ puro do MoO ₃ (b). Adaptado de [40].	21
Figura 2.10 – Relações de equilíbrio termodinâmico entre as reações (a) e (b) apresentadas no gráfico. Adaptado de [40].	22
Figura 2.11 – Esquema do ciclo de oxidação-recarburação durante a reforma seca do metano. Adaptado de [17].	26
Figura 3.1 – Esquema representativo das etapas de aquecimento (1) e carburação (2).	33
Figura 3.2 – Esquema da unidade multipropósito [50].	35
Figura 3.3 – Sinal do íon m/z = 28 (N ₂) durante a análise de fisissorção de N ₂	37
Figura 3.4 – Exemplo dos picos de quimissorção de CO pelo monitoramento do sinal do íon m/z = 28 (CO).	38
Figura 3.5 – Esquema representativo da unidade de bancada utilizada para avaliação catalítica.	40

Figura 3.6 – Esquema representativo dos testes catalíticos com os carbetos com e sem níquel, mostrando as etapas de aquecimento (1), carburação <i>in situ</i> e aquecimento (2), reação de reforma seca do metano (3) e resfriamento (4).	41
Figura 4.1 – Difratoograma do ácido molíbdico (\square).	43
Figura 4.2 – Difratoogramas das diversas amostras de óxidos empregados na síntese dos catalisadores avaliados na reforma seca do metano (MoO_3 (\blacksquare), Al_2O_3 (\blacklozenge), NiO (Δ) e NiMoO_4 (\blacktriangle)).	44
Figura 4.3 – Morfologia do precursor $\text{MoO}_3\text{-N}$. Mesma região da amostra ampliada 50 (A) e 100 (B) mil vezes.	46
Figura 4.4 – Morfologia do precursor $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$. Mesma região da amostra ampliada 10 (A), 20 (B), 50 (C) e 100 (D) mil vezes.	47
Figura 4.5 – Micrografia de MET para a amostra $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$	48
Figura 4.6 – Perfis de formação de H_2O e CO obtidos durante o TPC das amostras: $\text{MoO}_3\text{-C}$, $\text{MoO}_3\text{-N}$, $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$, $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$ e $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$. Para cada amostra a linha superior representa o perfil de H_2O ($m/z = 18$) e, a linha inferior, o perfil de CO ($m/z = 28$).	49
Figura 4.7 – Micrografias de MET para a amostra $\text{MoO}_3\text{-N}$ a 300 °C sob vazão de N_2 puro (A) e a 700 °C sob mistura de carburação (B).	51
Figura 4.8 – Difratoogramas das amostras $\text{Mo}_2\text{C-C}$, $\text{Mo}_2\text{C-N}$, $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$, $\text{Ni/Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Ni/Mo}_2\text{C-N}$ carburadas ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (*), MoC (\star) e Ni^0 (\bullet)).	52
Figura 4.9 – Análise de espectroscopia Raman das amostras $\text{Mo}_2\text{C-C}$, $\text{Mo}_2\text{C-N}$, $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$, $\text{Ni/Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Ni/Mo}_2\text{C-N}$	53
Figura 4.10 – Conversão de CH_4 em função do tempo para os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C-C}$ (\blacksquare) e $\text{Mo}_2\text{C-N}$ (\bullet). Condições de reação: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$	56
Figura 4.11 – Conversão de CO_2 em função do tempo para os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C-C}$ (\blacksquare) e $\text{Mo}_2\text{C-N}$ (\bullet). Condições de reação: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$	57
Figura 4.12 – Razão H_2/CO em função do tempo para os catalisadores $\text{Mo}_2\text{C-C}$ (\blacksquare) e $\text{Mo}_2\text{C-N}$ (\bullet). Condições de reação: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$	57
Figura 4.13 – TPSR de CO_2 empregando o $\text{Mo}_2\text{C-C}$. Condições de análise: $P = 1\text{ atm}$, taxa de aquecimento = $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e vazão de CO_2 de 50 mL min^{-1}	59

Figura 4.14 – Difractogramas das amostras Mo ₂ C-C e Mo ₂ C-N após 20 h de reação nas condições: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ (MoO ₂ (▼) e β-Mo ₂ C (*)).	60
Figura 4.15 – Morfologia do catalisador Mo ₂ C-N após 20 h de reação nas seguintes condições: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ . Mesma região da amostra ampliada em 5 (A), 10 (B), 20 (C) e 50 (D) mil vezes.	61
Figura 4.16 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função do tempo para o catalisador Ni-C na reação de reforma seca do metano. Condições: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ .	62
Figura 4.17 – Razão H ₂ /CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni-C na reação de reforma seca do metano. Condições: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ .	62
Figura 4.18 – Reator entupido devido à formação de carbono filamentar decorrente da decomposição do CH ₄ no catalisador de Ni-C.	63
Figura 4.19 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função do tempo de reação para o catalisador Ni _{0,2} MoC _x . Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ .	64
Figura 4.20 – Razão H ₂ /CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni _{0,2} MoC _x . Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ .	64
Figura 4.21 – Difractograma da amostra de Ni _{0,2} MoC _x após 20 h de reação. Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ (β-Mo ₂ C (*) e Ni ⁰ (●)).	66
Figura 4.22 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função do tempo de reação para o catalisador Ni-Mo ₂ C (MF). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ .	67
Figura 4.23 – Razão H ₂ /CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni-Mo ₂ C (MF). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ .	68
Figura 4.24 – Difractograma da amostra Ni-Mo ₂ C (MF) após 20 h de reação nas condições: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ (MoO ₂ (▼), Ni ⁰ (●) e β-Mo ₂ C (*)).	69

Figura 4.25 – Conversão de CH ₄ em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/Mo ₂ C-C (♦) e Ni/Mo ₂ C-N (◄). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹	70
Figura 4.26 – Conversão de CO ₂ em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/Mo ₂ C-C (♦) e Ni/Mo ₂ C-N (◄). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹	70
Figura 4.27 – Razão H ₂ /CO em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/Mo ₂ C-C (♦) e Ni/Mo ₂ C-N (◄). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹	71
Figura 4.28 – Difrátogramas das amostras Ni/Mo ₂ C-C e Ni/Mo ₂ C-N após 20 h de reação nas condições: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ (β-Mo ₂ C (*) e Ni ⁰ (●)).	72
Figura 4.29 – Espectroscopia Raman das amostras Mo ₂ C-C, Mo ₂ C-N, Ni-C, Ni _{0,2} MoC _x , Ni/Mo ₂ C-C, Ni/Mo ₂ C-N e Ni-Mo ₂ C (MF) após 20 h de reação nas condições: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ . .	73
Figura 4.30 – Conversão de CH ₄ em função do tempo de reação para os catalisadores Ni _{0,2} MoC _x (▼), Ni/Mo ₂ C-C (♦) e Ni/Mo ₂ C-N (◄). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm, vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	75
Figura 4.31 – Conversão de CO ₂ em função do tempo de reação para os catalisadores Ni _{0,2} MoC _x (▼), Ni/Mo ₂ C-C (♦) e Ni/Mo ₂ C-N (◄). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm, vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	75
Figura 4.32 – Razão H ₂ /CO em função do tempo de reação para os catalisadores Ni _{0,2} MoC _x (▼), Ni/Mo ₂ C-C (♦) e Ni/Mo ₂ C-N (◄). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm, vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	76
Figura 4.33 – Difrátogramas das amostras Ni _{0,2} MoC _x , Ni/Mo ₂ C-C, Ni/Mo ₂ C-N após 20 h de reação nas condições T = 850 °C, P = 1 atm e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹ (β-Mo ₂ C (*) e Ni ⁰ (●)).	77
Figura 4.34 – Análise de espectroscopia Raman das amostras Ni _{0,2} MoC _x , Ni/Mo ₂ C-C e Ni/Mo ₂ C-N após 20 h. Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm, vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	79
Figura 4.35 – Conversão de CH ₄ em função do tempo de reação para o catalisador Ni _{0,2} MoC _x testado nas temperaturas de 850 (▼), 800 (★) e 750 °C (*). Condições de	

reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	80
Figura 4.36 – Conversão de CO ₂ em função do tempo de reação para o catalisador Ni _{0,2} MoC _x testado nas temperaturas de 850 (▼), 800 (★) e 750 °C (*). Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	81
Figura 4.37 – Razão H ₂ /CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni _{0,2} MoC _x testado nas temperaturas de 850 (▼), 800 (★) e 750 °C (*). Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	81
Figura 4.38 – Difratomogramas das amostras de Ni _{0,2} MoC _x após 20 h de reação a 750, 800 e 850 °C. Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹ (β-Mo ₂ C (*), Ni ⁰ (●) e MoO ₂ (▼)).	82
Figura 4.39 – Análise de espectroscopia Raman das amostras de Ni _{0,2} MoC _x após 20 h de reação a 750, 800 e 850 °C. Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	83
Figura 4.40 – TPSR de CH ₄ e CO ₂ empregando o catalisador Ni _{0,2} MoC _x . Condições de análise: P = 1 atm, taxa de aquecimento = 5 °C min ⁻¹ e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ de 40 mL min ⁻¹ , CH ₄ /CO ₂ = 1.....	84
Figura 4.41 – Conversão de CH ₄ e CO ₂ em função do tempo de reação para o catalisador Ni _{0,2} MoC _x . Condições de reação: T = 700 °C, P = 1 atm e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	86
Figura 4.42 – Razão H ₂ /CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni _{0,2} MoC _x . Condições de reação: T = 700 °C, P = 1 atm e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	86
Figura 4.43 – Difrátograma da amostra de Ni _{0,2} MoC _x após 20 h de reação a 700 °C. Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹ (β-Mo ₂ C (*), Ni ⁰ (●) e MoO ₂ (▼)).	87
Figura 4.44 – Análise de espectroscopia Raman da amostra Ni _{0,2} MoC _x após 20 h de reação a 700 °C. Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹	88
Figura 4.45 – Conversão de CH ₄ em função do tempo de reação para o catalisador Ni/Mo ₂ C-N empregando razões CH ₄ /CO ₂ na carga de 1 (◄), 0,67 (◆) e 1,5 (X). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão na alimentação de 25 mL min ⁻¹ .	89

Figura 4.46 – Conversão de CO ₂ em função do tempo de reação para o catalisador Ni/Mo ₂ C-N empregando razões CH ₄ /CO ₂ na carga de 1 (◄), 0,67 (◆) e 1,5 (X). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão na alimentação de 25 mL min ⁻¹ ..	90
Figura 4.1 – Razão H ₂ /CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni/Mo ₂ C-N empregando razões CH ₄ /CO ₂ na carga de 1 (◄), 0,67 (◆) e 1,5 (X). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão na alimentação de 25 mL min ⁻¹	91
Figura 4.48 – Difrátogramas das amostras de Ni/Mo ₂ C-N após 20 h de reação empregando razões CH ₄ /CO ₂ iguais a 1, 0,67 e 1,5. Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão total na alimentação de 25 mL min ⁻¹ (Ni ⁰ (●), β-Mo ₂ C (*), MoO ₂ (▼), MoC (★), MoNi (+) e MoO ₃ (■)).	92
Figura 4.49 – Espectroscopia Raman das amostras de Ni/Mo ₂ C-N após 20 h de reação empregando razões CH ₄ /CO ₂ iguais a 1, 0,67 e 1,5. Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão total na alimentação de 25 mL min ⁻¹	94

Lista de tabelas

Tabela 2.1 – Variação da concentração de dióxido de carbono na atmosfera em cerca de 1000 anos. Adaptado de [1].	7
Tabela 2.2 – Comparação entre as diversas rotas de reforma do metano.	11
Tabela 2.3 – Principais reações possíveis durante a DRM. Adaptado de [37].	12
Tabela 2.4 – Distância (pm) da ligação metal-metal em metais e carbetos. Adaptado de [41].	19
Tabela 2.5 – Área específica obtida para os carbetos sintetizados a partir dos nitretos de tungstênio (β -W ₂ N) e molibdênio (γ -Mo ₂ N). Adaptado de [44].	20
Tabela 2.6 – Condições de síntese e de reação dos catalisadores a base de β -Mo ₂ C aplicados na reforma seca do metano.	27
Tabela 3.1 – Carbetos usados nesta dissertação e seus respectivos precursores.	34
Tabela 4.1– Área específica e quantidade de matéria de CO quimissorvida após a carburação.	54
Tabela 4.2 – Tamanho de cristalito para a amostra Ni _{0,2} MoC _x antes e após teste catalítico conduzido a 850 °C e com vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ .	66
Tabela 4.3 – Tamanho de cristalito para as amostras Ni/Mo ₂ C-C e Ni/Mo ₂ C-N antes e após teste catalítico conduzido a 850 °C e com vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 10/10/5 mL min ⁻¹ .	72
Tabela 4.4 – Tamanho de cristalito para as amostras Ni _{0,2} MoC _x , Ni/Mo ₂ C-C e Ni/Mo ₂ C-N antes e após o teste catalítico conduzido a 850 °C e com vazão de CH ₄ /CO ₂ /N ₂ na alimentação de 20/20/10 mL min ⁻¹ .	78

Lista de abreviaturas

- ΔG – diferença na energia livre de Gibbs
- ΔH – diferença de entalpia
- A_{cal} – média das áreas dos picos de calibração de N_2
- A_{cte} – área do sinal do íon $m/z = 28$ quando não há quimissorção
- A_{des} – média das áreas dos picos de dessorção de N_2
- A_i – área do sinal do íon $m/z = 28$ na injeção i
- A_{N_2} – área de cobertura de uma molécula de N_2
- B.E.T – Brunauer, Emmett & Teller
- CMT – carbetos de metais de transição
- CO_{quim} – quantidade de matéria total de CO quimissorvida
- DRM – reforma seca do metano
- DRX – difração de raios X
- EELS – espectroscopia de perda de energia de elétrons
- E_F – densidade eletrônica no nível de Fermi
- FID – detector por ionização de chama
- GHSV – *gas hourly space velocity*
- GN – gás natural
- GTL – *gas-to-liquids*
- JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- K_{eq} – constante de reação no equilíbrio
- loop* – tubo de volume definido
- m/z – razão massa carga dos íons gerados por impacto de elétrons
- m_{cat} – massa do catalisador
- MET – microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- MF – mistura física
- n_r^0 – quantidade de matéria do reagente r na alimentação
- N_A – número de Avogrado
- n_{CO} – quantidade de CO em cada pulso
- n_{CO} – quantidade de matéria de CO na corrente de saída do reator

n_{des} – quantidade de matéria de N_2 dessorvida
 n_{H_2} – quantidade de matéria de H_2 na corrente de saída do reator
 N_{inj} – número de injeções
 n_r – quantidade de matéria do reagente r na saída do reator
 P/P_0 – pressão relativa de N_2
 $R_{H_2/CO}$ – razão H_2/CO
 S_g – área específica
 T_{amb} – temperatura ambiente
TCD – detector de condutividade térmica
TPC – carburação à temperatura programada
TPD – dessorção à temperatura programada
TPR – redução à temperatura programada
TPSR – reação na superfície à temperatura programada
XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
 X_r – conversão do reagente r

Capítulo 1

Introdução

Até o início do século XVIII a humanidade fazia uso de métodos artesanais, com o auxílio de ferramentas, para o processo de manufatura. Porém, no período que vai de 1760 a 1840 ocorreu a Primeira Revolução Industrial, marcada pelo uso intensivo de máquinas a vapor nos processos de manufatura. Estas máquinas utilizavam a queima de carvão como fonte de energia, fazendo com que este combustível fóssil ganhasse grande importância nos anos seguintes.

Com o passar do tempo, os métodos produtivos foram acelerados com o desenvolvimento das indústrias e da energia elétrica. A tecnologia para a exploração do petróleo se desenvolveu e o mesmo passou a ganhar grande importância na matriz energética mundial, acompanhado do gás natural.

A exploração e uso dos combustíveis fósseis está intrinsicamente associada à emissão de poluentes, já que o carbono confinado em rochas subterrâneas e minas de carvão é lançado à atmosfera na forma de gases (CO e CO₂, por exemplo) que contribuem para o aumento do efeito estufa. Estima-se que a concentração de CO₂ na atmosfera tenha ido de 280 para 370 ppm no período que compreende os anos de 1800 e 2002, ou seja, um aumento de cerca de 32% [1]. Com efeito, há a necessidade de se reduzir em 50% a emissão de CO₂ até 2050 para que sua concentração não ultrapasse o limite sustentável estimado em 550 ppm [2].

Atualmente os combustíveis fósseis contribuem com cerca de 80% de toda a produção de energia primária mundial, com o petróleo sendo a principal fonte, seguido do carvão e do gás natural. Até 2035 esse percentual total não deve se alterar muito, porém é previsto que o gás natural apresente o maior crescimento dentre os demais combustíveis e também passe a ganhar maior importância no cenário brasileiro, de tal maneira que a produção supere a demanda [3].

Uma forma de se agregar valor ao gás natural e evitar a sua queima direta é por meio da reação de reforma do metano, produzindo uma mistura de H_2 e CO , o chamado gás de síntese. O gás de síntese pode ser aplicado como matéria-prima em processos tais como a síntese de Fischer-Tropsch, a síntese de amônia e a síntese de metanol. Dentre as rotas de reforma, a reforma seca é a melhor opção para contribuir com a redução da emissão dos gases causadores do efeito estufa, pois consiste na reação de CH_4 e CO_2 para produção do gás de síntese.

Diversos estudos foram realizados visando o desenvolvimento de catalisadores com elevado desempenho para a reforma seca do metano. Os metais nobres (Rh, Ru, Pt, Pd e Ir) são ativos e desativam menos que o Ni [4–6], porém o seu elevado custo faz com que se tornem inviáveis em aplicações industriais. Já o Ni, apesar de apresentar elevada atividade e baixo custo, desativa devido à deposição de coque, mesmo quando estratégias como o aumento da dispersão do metal no suporte e a adição de um promotor são empregadas [7–11].

Os carbetos de metais de transição surgiram como uma alternativa aos catalisadores tradicionais empregados na reforma seca do metano. Carbetos são compostos nos quais os átomos de carbono ocupam as posições intersticiais existentes nas ligações metal-metal da rede cristalina, conferindo tanto características de materiais cerâmicos (elevada dureza e ponto de fusão), quanto de metais (elevada condutividade elétrica e térmica, susceptibilidade magnética). Foi observado também que os carbetos possuem atividades semelhantes à dos metais nobres quando da sua aplicação como catalisador [12].

Diversos trabalhos estudaram a aplicação do carbeto de molibdênio (Mo_2C) à reação de reforma seca do metano e observaram que o catalisador só é ativo e estável a pressões elevadas, já que à pressão atmosférica sofre desativação devido à sua oxidação a MoO_3 [13, 14]. Estudos recentes constataram que a promoção do Mo_2C com Ni torna o catalisador altamente ativo e estável, porém o método de síntese do catalisador e o ajuste da razão molar Ni/Mo é fundamental para que o mesmo não se oxide ou que haja a formação de carbono em excesso [15–19].

Assim, o objetivo do presente trabalho foi o de avaliar como se dá a promoção do Mo_2C por Ni durante a reforma seca do metano à pressão atmosférica. Para isso, efetuou-se a síntese, caracterização e avaliação de diversos catalisadores do tipo Ni- Mo_2C (nanoestruturados ou não), sendo que o catalisador que apresentou maior atividade foi

selecionado para ter a sua performance catalítica e estabilidade avaliadas em menores temperaturas de forma a se determinar as condições nas quais o efeito de promoção entre as fases Ni e Mo₂C é suficiente para que haja a manutenção por elevados períodos de altas atividades.

As amostras sintetizadas foram caracterizadas empregando as técnicas de: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET), carburação à temperatura programada (TPC), reação superficial com temperatura programada (TPSR), fisissorção de N₂, quimissorção de CO, dessorção de CO à temperatura programada (TPD de CO) e espectroscopia Raman.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 Gás Natural

2.1.1 O gás natural e o seu papel na geração de energia

A geração de energia está atrelada direta ou indiretamente à maioria das atividades antropogênicas. Isto faz com que haja uma necessidade crescente e incessante de produção energética sem que ocorra a devida preocupação com os danos causados ao ambiente. A Figura 2.1 apresenta a distribuição da matriz energética mundial, na qual pode-se observar que os combustíveis fósseis representavam 86,7% do total em 1973 e, em 2013, este percentual havia caído para 81,4%. O gás natural (GN) foi o combustível com maior crescimento relativo dentre os demais. Além disso, nesses 40 anos houve um aumento de 222% na quantidade de energia primária produzida.

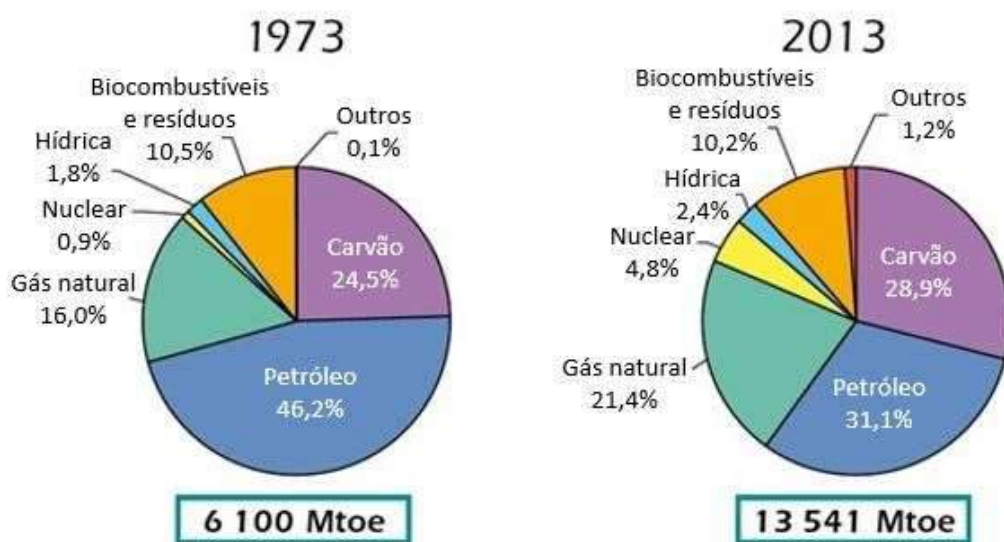


Figura 2.1 – Geração de energia em Mtoe (milhões de toneladas de óleo equivalente) e por fonte nos anos de 1973 e 2014. Adaptado de [20].

A contribuição do GN na distribuição da matriz energética tende a aumentar. Segundo a perspectiva energética realizada pela empresa BP para 2035, o GN vai ter o maior aumento na participação da matriz energética primária mundial, como pode ser visto na Figura 2.2. Estes dados também vão de encontro às previsões apresentadas pela Agencia Internacional de Energia (IEA) [20], criando um cenário inédito desde a Primeira Revolução Industrial no qual os diferentes combustíveis fósseis estarão contribuindo igualmente para a produção de energia [3]. Somado a este fato está a crescente contribuição do GN na emissão de CO₂ devido à sua combustão. No ano de 1973, 14,4% de todo o CO₂ emitido por combustão era proveniente da queima do GN, enquanto que em 2013 esse valor chegou a 19,8% [20].

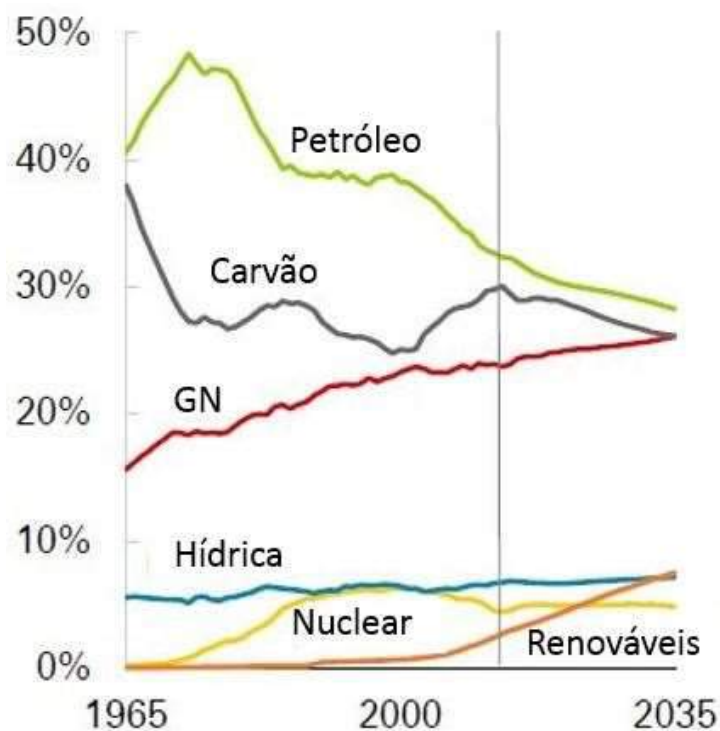


Figura 2.2 – Evolução percentual do *share* dos combustíveis na produção de energia primária mundial. Adaptado de [3].

A matriz energética brasileira apresenta algumas diferenças em relação à mundial, como mostrado na Figura 2.3. O petróleo foi responsável por cerca de 41% da produção de energia primária brasileira em 2013, enquanto o GN representou cerca de 14%.

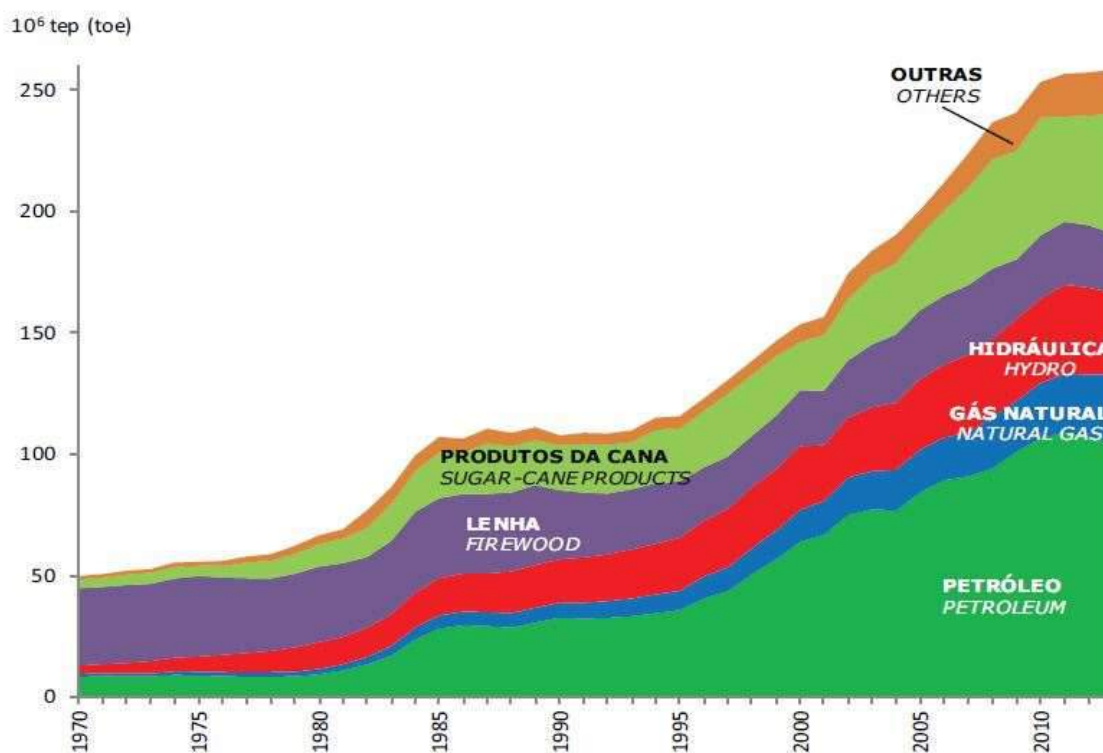


Figura 2.3 – Evolução na produção de energia primária no Brasil por fonte [21].

Espera-se, em termos do cenário brasileiro, que nos próximos 30 anos o GN apresente um aumento de 79% na sua demanda e 152% na sua produção, as maiores estimativas dentre os combustíveis fósseis [3]. Este aumento pode ser devido à existência de uma grande quantidade de gás natural associado nos campos de petróleo da camada do pré-sal [22]. Com esta disponibilidade crescente, surge a necessidade de se diminuir os impactos ambientais que possam vir a ser causados pelo GN, já que o mesmo é causador do efeito estufa e que a sua queima direta eleva as emissões de dióxido de carbono.

O dióxido de carbono é um dos principais causadores do efeito estufa e a sua concentração (em ppm) na atmosfera vem aumentando de forma contínua nos últimos 1000 anos, como mostrado na Tabela 2.1. Observa-se que a taxa de aumento da concentração de CO₂ subiu principalmente nos últimos anos [1], sendo estimado que a concentração máxima permitida na atmosfera seja de 550 ppm de forma a se minimizar os efeitos das mudanças climáticas. Com efeito, há a necessidade de se reduzir em 50% a emissão desse poluente até 2050 para que haja a sua estabilização neste valor [2].

Tabela 2.1 – Variação da concentração de dióxido de carbono na atmosfera em cerca de 1000 anos. Adaptado de [1].

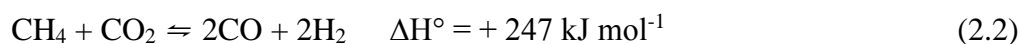
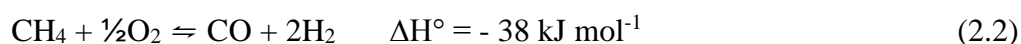
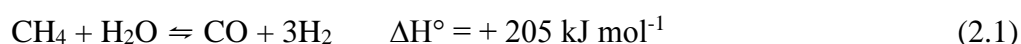
Anos	Período (anos)	Concentração CO ₂ (ppm)	Aumento (ppm)	Taxa de aumento (ppm/ano)
1000-1800	800	270-280	10	0,01
1800-1950	150	280-310	30	0,2
1958-1975	17	315-330	15	0,9
1975-2002	27	330-370	40	1,5

Há diversas alternativas para se utilizar o metano, principal componente do GN, que vão além da sua queima direta como, por exemplo, a sua transformação em produtos químicos de maior valor agregado [23]. Dentre as diversas alternativas pode-se citar a oxidação direta a metanol, formaldeído, benzeno e outros aromáticos e propanal. Entretanto ou o rendimento dos processos é muito baixo ou os mesmos demandam elevados investimentos [14]. Um outro processo de valorização do metano é o de acoplamento oxidativo que objetiva a geração de etano e eteno, porém esta reação apresenta a limitação de rendimento máximo de 30% na formação dos produtos [24, 25].

Atualmente a única forma economicamente viável de se converter o GN em produtos químicos é por meio da reforma a vapor do metano [23]. Este processo consiste na reação do CH₄ com vapor d'água resultando em gás de síntese. O gás de síntese pode ser empregado como matéria-prima de diversos processos como, por exemplo, a síntese de Fischer-Tropsch, síntese do metanol e síntese da amônia [14]. Além disso, o H₂ pode ser utilizado para geração de energia elétrica em células a combustível, gerando água como único produto [26].

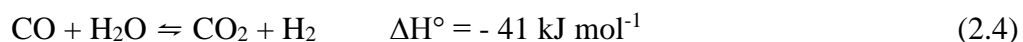
2.1.2 Reforma do metano e suas aplicações industriais

Há três rotas principais para obtenção do gás de síntese por meio da reforma do metano, as quais são classificadas de acordo com o oxidante utilizado: reforma a vapor (2.1) que utiliza o vapor d'água, oxidação parcial (2.2) que utiliza o oxigênio e reforma seca (2.3) que utiliza o dióxido de carbono.



Além dessas rotas há ainda a chamada reforma autotérmica, que consiste em alimentar o reator com metano, oxigênio, água e/ou dióxido de carbono. Esta rota é uma alternativa às dificuldades técnicas encontradas na oxidação parcial, como a de se trabalhar com H₂ e O₂ na mesma atmosfera, além de aproveitar de forma eficiente a exotermicidade da reação (2.2) [27].

As reações de reforma geralmente são acompanhadas por reações secundárias, sendo a de deslocamento gás-água (2.4) reversa favorecida a altas temperaturas.



As reações de reforma a vapor (2.1) e reforma seca (2.3) são endotérmicas e necessitam de temperaturas acima de 600 °C para serem operadas, ou seja, são intensivas em energia. Em temperaturas acima de 500 °C a reação reversa de deslocamento gás-água é favorecida, fazendo com que ambas as reações, de reforma a vapor e reforma seca, ocorram simultaneamente. Em geral, nas condições de operação a cinética da reforma a vapor é mais favorecida do que a da reforma seca, fazendo com que a primeira esteja em equilíbrio quando ocorrem simultaneamente [28].

Das quatro rotas de transformação do metano apresentadas, a reforma a vapor é a mais utilizada e a mais consolidada em processos industriais de larga escala [23, 27]. O primeiro estudo detalhado desta reação foi publicado em 1924 por Neumann e Jacob e trabalhos subsequentes avaliaram que metais como níquel, ferro, cobalto e metais do grupo da platina poderiam catalisar a reação [13]. Dentre os metais citados, o níquel é considerado a melhor alternativa por apresentar custo razoavelmente baixo, alta atividade e estabilidade [28].

Os catalisadores à base de níquel, porém, podem desativar rapidamente devido à acentuada formação de carbono que pode causar o rompimento dos *pellets* e, em casos extremos, no entupimento do reator. Nas condições de reforma, a formação de carbono elementar pode ocorrer por meio da decomposição do metano (2.5) e/ou reação de Boudouard (2.6) [13]:



Estudos mostraram que a 800 °C e com excesso de água estas reações são termodinamicamente desfavoráveis e a deposição de carbono é minimizada [29]. Nos processos industriais a água que não reage é separada do gás de síntese e reciclada.

A primeira planta industrial que utilizou a reforma a vapor foi comissionada em 1936 pela Standard Oil de Nova Jersey nos EUA [13]. Com o passar dos anos a importância do processo de reforma a vapor só foi aumentando: mais de 80% de toda a amônia produzida no mundo depende do H_2 produzido na reforma de hidrocarbonetos [29]. Porém, a necessidade de se alimentar o reator com vapor d'água superaquecido em excesso a altas temperaturas faz com que o processo se torne caro, além de produzir grandes quantidades de CO_2 devido à reação de deslocamento gás-água (2.4) e da necessidade de se ajustar a razão H_2/CO do gás de síntese para a aplicação deste em processos com o de Fischer-Tropsch, síntese de metanol e ácido acético [13, 28].

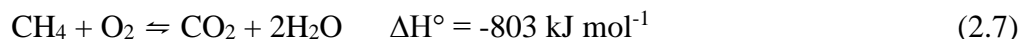
A reação de oxidação parcial do metano (2.2) começou a ser estudada na segunda metade do século XX, porém o mesmo problema de deposição de carbono que o observado para os catalisadores à base de Ni na reação de reforma foi encontrado. Estratégias como a de aumentar a temperatura de reação ou a razão O_2/CH_4 na alimentação afim de se evitar a deposição de carbono não foram viáveis sem que o risco de explosão aumentasse (atmosfera contendo CH_4 , H_2 e O_2), além de ocasionar problemas de separação, ocorrência de reações indesejadas na fase gasosa e uma diminuição da seletividade [13]. Logo, a oxidação parcial catalítica foi pouco estudada nos 50 anos seguintes.

A oxidação parcial, porém, possui algumas vantagens em relação à reforma a vapor: apresenta um elevado rendimento a gás de síntese e a reação exotérmica permite a operação do reator com pouca energia externa [28]. Outras vantagens são as de que a razão H_2/CO obtida no gás de síntese é adequada para processos como a síntese do metanol e que a quantidade de dióxido de carbono produzida durante a oxidação parcial é extremamente baixa [13, 28].

As vantagens citadas fizeram com que a rota de oxidação parcial voltasse a ser amplamente estudada nos últimos 25 anos. De fato, a Shell utiliza esta reação para a produção de gás de síntese em duas de suas plantas industriais de GTL (*gas-to-liquid*): em Bintulu, na Malásia, e a PearlGTL, no Catar. O gás de síntese é utilizado para alimentar o reator de Fischer-Tropsch para produção de combustíveis líquidos mais “limpos” [28].

Porém, por ser uma reação exotérmica, a oxidação parcial pode levar à formação de pontos quentes no reator [23], além de requerer um sistema de controle de temperatura rigoroso afim de evitar os riscos inerentes ao processo. Além disso, a oxidação total do

metano (2.7) pode ocorrer e até ser necessária para que se atinja a conversão ótima a altas temperaturas [27].



Já a reforma seca (2.3) é, dentre as rotas de produção de gás de síntese, a mais desfavorável em termos energéticos, pois é a reação mais endotérmica. Além disso, é necessário ter-se uma fonte de dióxido de carbono puro, o que pode dificultar a implementação em determinadas instalações industriais [27]. Porém, o grande apelo da reação de reforma seca é que a mesma utiliza de dois gases causadores do efeito estufa como matéria-prima, podendo reduzir suas emissões e levando a um consumo do GN que seja menos danoso ao meio ambiente [23, 27, 28, 30].

Fischer e Tropsch foram os primeiros a estudar a reforma seca catalítica em 1928 [13]. Trabalhos mais recentes identificaram diversos catalisadores a base de cobalto [31], ferro [32], níquel [33], metais nobres [4–6] e carbetos de metais de transição [34] para a reforma seca. A razão H_2/CO obtida na corrente de saída é menor ou igual a 1, devido à ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água (1.4). Esta razão é adequada para processos como a síntese de formaldeídos, policarbonatos, na redução de minério de ferro [28] e na síntese de Fischer-Tropsch [16].

De fato, a reforma seca é utilizada como base para dois processos industriais: o SPARG (*sulfur passivated reforming*) [35], que geralmente opera com uma mistura de dióxido de carbono e vapor d'água, e o Calcor [36], que visa a produção de gás de síntese rico em monóxido de carbono a partir de metano e excesso de CO_2 . O CO puro é importante na produção de ácido acético e foscênio, por exemplo, e esse processo foi desenvolvido pela Caloric Anlagenbau GmbH para que o gás de síntese rico em CO pudesse ser produzido no local, evitando fazer o transporte custoso e arriscado do CO. O processo se dá em três etapas: i) metano e excesso de dióxido de carbono são alimentados ao reator produzindo uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, hidrogênio e água; ii) o dióxido de carbono é separado e reciclado para o reator e; iii) o monóxido de carbono é separado dos demais componentes da corrente, sendo que o hidrogênio pode ser usado como combustível ou para venda [13].

Como forma de melhor comparar os três principais tipos de reforma do metano, a Tabela 2.2 apresenta as suas características, assim como os seus pontos positivos e negativos.

Tabela 2.2 – Comparação entre as diversas rotas de reforma do metano.

Rota	Razão H ₂ /CO	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	Vantagens	Desvantagens	Aplicação do gás de síntese
Reforma a Vapor	3	+ 205	Processo industrial bem estabelecido, baixa deposição de carbono e fácil separação de produtos	Elevado custo (vapor superaquecido em excesso), formação de grande quantidade de CO ₂ e necessidade de ajuste da razão H ₂ /CO	Fonte de hidrogênio e síntese da amônia. Requer ajuste da razão H ₂ /CO para demais aplicações
Oxidação Parcial	2	- 38	Gasto energético reduzido, baixa quantidade de CO ₂ como subproduto, alta seletividade e razão H ₂ /CO adequada para diversos processos	Elevada deposição de carbono, controle rigoroso do processo, possibilidade de formação de pontos quentes e de ocorrer a oxidação total do CH ₄	Síntese de Fischer-Tropsch e metanol
Reforma Seca	≤ 1	+ 247	Uso de gases causadores do efeito-estufa como matéria-prima, alta disponibilidade em alguns campos de petróleo	Energeticamente custoso, fácil deposição de carbono, necessidade de uma fonte de CO ₂ puro	Síntese de: Fischer-Tropsch, ácido acético, fosgênio, formaldeídos e policarbonatos e na redução de minério de ferro

Dentre as três rotas apresentadas para reforma do gás natural, a reforma seca se mostrou a melhor alternativa para contribuir com a redução da emissão do dióxido de carbono na atmosfera.

No Brasil, dependendo da região, o campo de petróleo do pré-sal Tupi apresenta uma concentração molar de 12% de CO₂, sendo que este valor pode chegar a 79% no campo de Júiter (os demais reservatórios de petróleo do país apresentam um valor de apenas 5%) [22]. Dado este cenário e a grande quantidade de gás associado existente nos campos do pré-sal, o desenvolvimento de uma tecnologia brasileira para a utilização do metano e dióxido de carbono na reforma seca do metano contribuiria não só com a diminuição do efeito estufa, mas também teria um efeito positivo sobre a economia do país.

2.2 Reforma seca do metano (DRM)

2.2.1 Análise termodinâmica

Diversas reações podem ocorrer de forma simultânea à de reforma seca do metano, sendo que as principais se encontram listadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Principais reações possíveis durante a DRM. Adaptado de [37].

Número da reação	Reação	$\Delta H^\circ 298$ (kJ/mol)
1	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41
3	$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	106
4	$2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	284
5	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	136
6	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	-90.6
7	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49.1
8	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	74.9
9	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4
10	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90
11	$\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131.3
12	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-37
13	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 3\text{CO} + 3\text{H}_2$	258.4
14	$3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	136
15	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204.8
16	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165
17	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.2

Um estudo termodinâmico publicado na literatura realizou uma análise da constante de equilíbrio (K_{eq}) em função da temperatura das reações listadas na Tabela 2.3 [37]. O objetivo foi avaliar quais das reações são termodinamicamente possíveis de ocorrer nas condições de operação da reforma seca do metano.

Os autores concluíram que a reforma seca do metano (Reação 1), que geralmente é realizada na faixa de 650 a 1000 °C [27], se mostrou altamente favorável em temperaturas acima de 725 °C. Nessas condições, as reações laterais que ocorrem são a reversa de deslocamento gás-água (2) e a decomposição do metano (8). Essas reações podem, respectivamente, diminuir a razão H_2/CO e resultar na deposição de carbono na superfície dos catalisadores utilizados, desativando-os.

As conversões de CH_4 e CO_2 e a razão H_2/CO alcançadas no equilíbrio termodinâmico em fase gasosa foram calculadas em função da temperatura e da razão CO_2/CH_4 na pressão de 1 atm [37]. As Figuras 2.4, 2.5 e 2.6 apresentam o resultado destes cálculos.

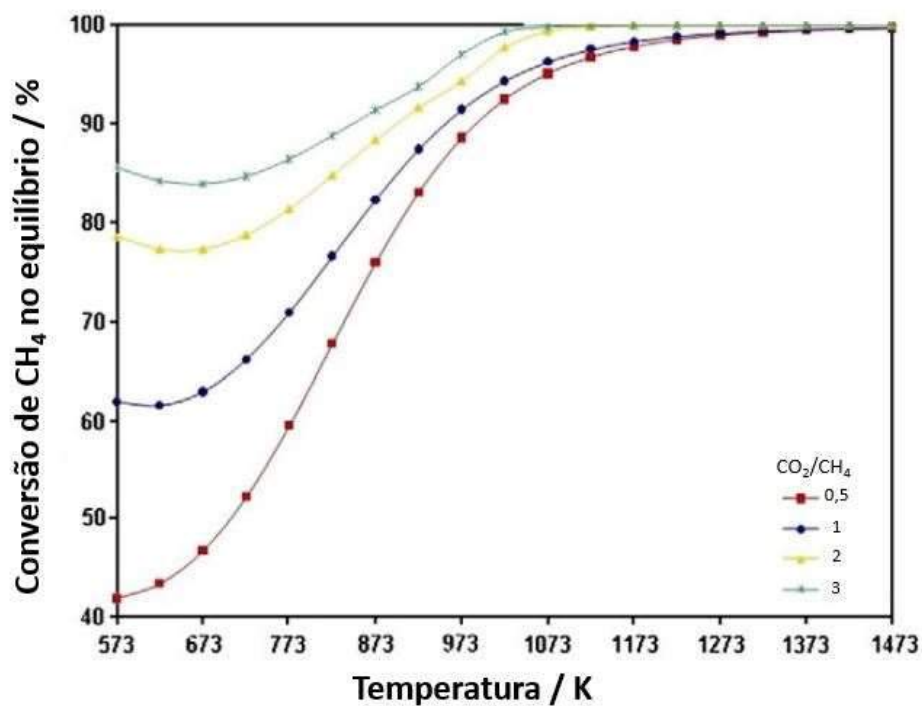


Figura 2.4 – Conversão de CH_4 no equilíbrio em função da temperatura e da razão de CO_2/CH_4 na alimentação a 1 atm. Adaptado de [37].

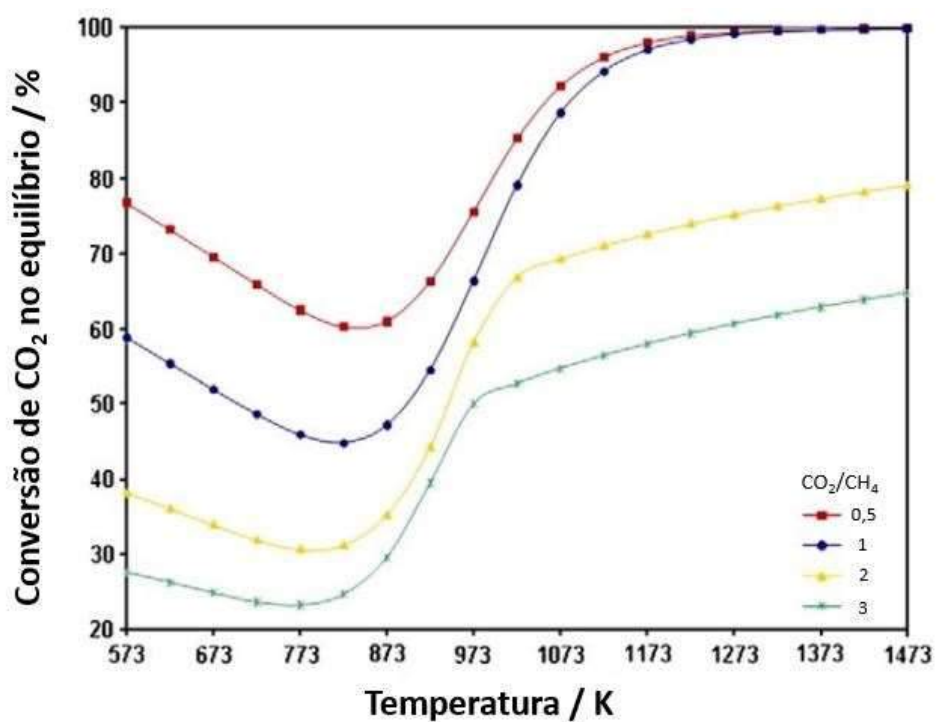


Figura 2.5 – Conversão de CO_2 no equilíbrio em função da temperatura e da razão de CO_2/CH_4 na alimentação a 1 atm. Adaptado de [37].

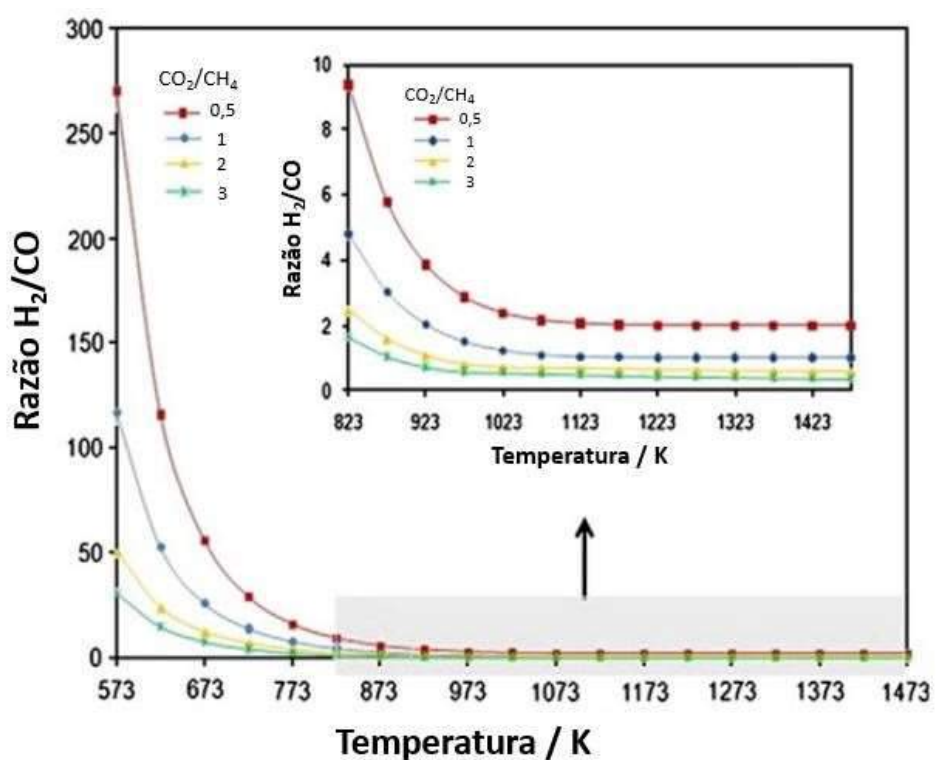


Figura 2.6 – Razão H_2/CO no equilíbrio em função da temperatura e da razão de CO_2/CH_4 na alimentação a 1 atm. Adaptado de [37].

Os cálculos termodinâmicos estão de acordo com o fato de que a DRM é endotérmica, visto que a conversão dos reagentes aumenta à medida que a temperatura é elevada. Para a reforma seca estequiométrica, as conversões de CH_4 e CO_2 ficam acima de 90% e as curvas apresentam comportamento semelhantes. Nesse caso, a razão H_2/CO obtida também fica próxima a 1, indicando que as reações de decomposição de metano e deslocamento gás-água reversa não limitam de forma significativa a produção do gás de síntese.

Apesar da termodinâmica prever a conversão e a seletividade no equilíbrio, não se pode prever a cinética da reação. A reforma seca dos hidrocarbonetos leves (C_1 a C_3) possui como etapa limitante a quebra das ligações C-H do metano. Além disso, a reação deslocamento gás-água possui uma cinética muito rápida e atinge conversões próximas ao equilíbrio termodinâmico em condições de operação típicas da reação de reforma seca [6]. Por isso o desenvolvimento de diferentes tipos de catalisadores ativos, seletivos, estáveis e que consigam superar a barreira energética de ativação da molécula de CH_4 é amplamente relatada na literatura [4–6, 15, 31–34].

2.2.2 Catalisadores empregados na reforma seca do metano (DRM)

2.2.2.1 Catalisadores à base de cobalto

Um estudo comparou a atividade dos catalisadores à base de cobalto com os catalisadores a base de Ni e metais nobres, todos suportados em sílica ou alumina, na reação de reforma seca do metano [38]. O cobalto suportado se mostrou estável e resistente à desativação por deposição de carbono, porém apresentou a menor taxa de conversão a 850 °C dentre os metais avaliados. Este resultado foi explicado considerando o fato do cobalto apresentar uma maior energia de ativação das moléculas de CH_4 e CO_2 do que o Ni e os metais nobres suportados.

Materiais à base de Co (12% massa) suportado em MgO, CaO, SrO, BaO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 também foram testados na DRM de forma a avaliar a influência dos diversos suportes [39]. A amostra 12% Co/MgO apresentou conversões de CH_4 e CO_2 , assim como rendimentos de H_2 e CO, acima de 90% a 900 °C e 1 atm em 50 h de reação. Já os catalisadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 desativaram, apesar os autores não terem explicado o motivo, enquanto os suportados em SrO e BaO aumentaram as suas

atividades inicialmente, porém se estabilizaram em baixos valores, provavelmente devido à sinterização do metal.

O cobalto de mostrou resistente à deposição de carbono quando da sua utilização como catalisador na reação de reforma. Porém, o seu estudo não recebeu muita atenção ao longo dos anos. Mais informações a respeito dos catalisadores à base de cobalto para a DRM pode ser encontrada numa revisão disponível na literatura [1].

2.2.2.2 *Catalisadores à base de metais nobres*

Os primeiros catalisadores a base de metais nobres que foram testados na reforma seca do metano foram o ródio e o rutênio (0,5% massa) suportados em Al_2O_3 [4], já que os catalisadores comerciais à base de níquel utilizados na reforma a vapor desativavam rapidamente devido à formação de carbono. Ambos os catalisadores se mostraram altamente ativos, porém o de ródio se mostrou mais estável. A 800 °C, a maior temperatura testada, a desativação se mostrou negligenciável, porém em temperaturas menores observou-se uma certa perda de atividade ao longo de 8 h de teste. Este resultado indica que a sinterização não é o mecanismo dominante da desativação. Os autores concluíram então que a deposição de carbono, por meio da reação de Boudouard (2.6), conduzia à desativação das amostras.

Um segundo estudo testou diversos metais nobres (1% massa) suportados em Al_2O_3 [5]. Seguindo uma ordem decrescente, os metais que apresentaram maior taxa de reação em cerca de 100 min de teste a 550 °C e pressão de 1 atm foram Rh, Pt, Pd, Ru e Ir, sendo que os dois primeiros também se mostraram menos resistentes à deposição de carbono. Além disso, os catalisadores apresentaram nenhum ou quase nenhum sinal de desativação. Os autores também sugeriram que para que ocorra a ativação do CH_4 é necessário haver a formação de oxigênio atômico adsorvido na superfície do catalisador.

Outro trabalho comparou metais nobres (Ru, Rh, Pd, Ir e Pt) com o níquel na reação de reforma seca, empregando MgO como suporte e teores mássicos de metal variando entre 0,9 e 1,4% [6]. O estudo observou que o níquel possui atividade muito próxima à do rutênio e ródio, sendo que estes catalisadores apresentaram os melhores desempenhos. Porém, o Ni foi o único que apresentou formação de carbono dentre as amostras testadas.

O elevado custo e a baixa disponibilidade dos metais nobres [6] torna-os menos competitivos e viáveis economicamente para serem aplicados industrialmente na reação

de reforma seca. Dessa forma, o desenvolvimento de um catalisador a base de Ni que seja resistente à deposição de carbono na superfície ganhou grande atenção [28].

2.2.2.3 Catalisadores à base de níquel

Como já dito, os catalisadores à base de níquel desativam devido à formação de carbono que acaba se depositando sobre a sua superfície. A micrografia da Figura 2.7 mostra que essa deposição ocorre devido à formação de carbono filamental.

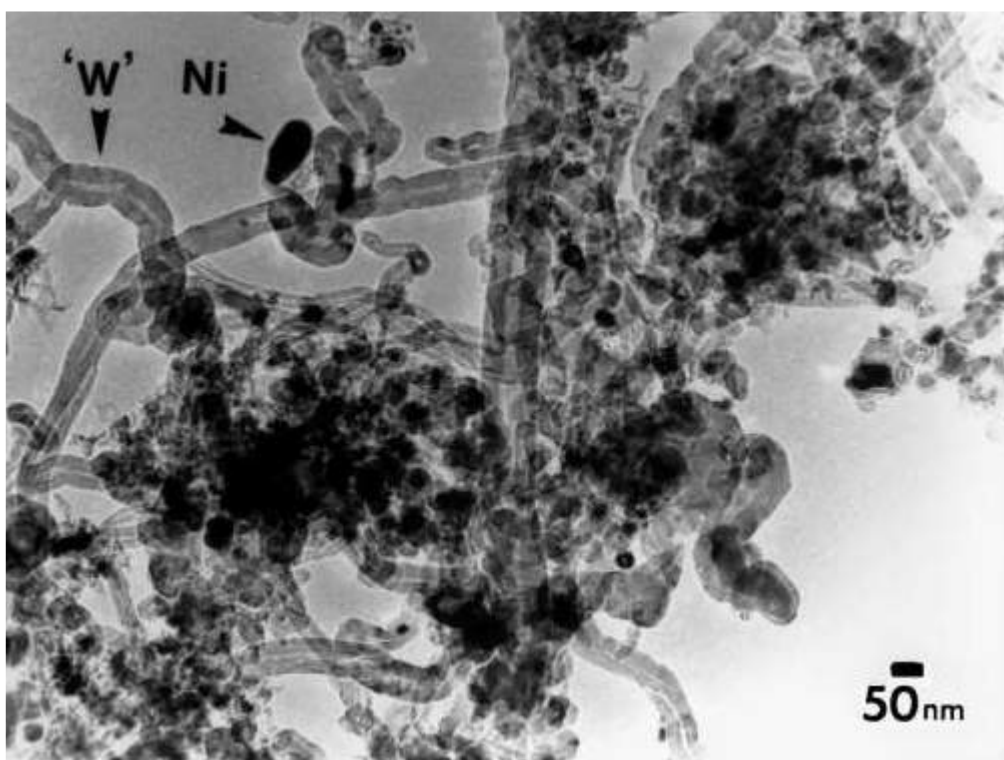


Figura 2.7 – Micrografia do catalisador comercial Ni/Al₂O₃ após a DRM, na qual W indica o carbono filamental formado e Ni as partículas do catalisador. Adaptado de [14].

Observa-se na micrografia da Figura 2.7 que o crescimento do carbono se dá em filamentos atrás das partículas de catalisador, o que pode levar ao bloqueio dos sítios ativos e até causar o entupimento do reator.

Apesar dos catalisadores de níquel possuírem uma propensão à formação de carbono, apresentam elevada atividade, boa disponibilidade e baixo custo. Logo, com o objetivo de desenvolver um catalisador a base de Ni que não desative, diversos estudos na literatura avaliaram várias alternativas tais como: aumentar a dispersão do metal no suporte para diminuir a formação de carbono, otimizar a interação suporte-metal,

adicionar um promotor no catalisador e até formar compostos ou ligas do níquel com outro metal, para que o mesmo se torne mais estável e a taxa de deposição de carbono seja reduzida [28].

Uma das alternativas testadas foi a adição de pequenas quantidades de Pt (0,3 a 0,5% massa) aos catalisadores de níquel suportados [7, 8]. Isto reduziu o tamanho das partículas de NiO, causando uma maior dispersão do mesmo no suporte e aumentando a área ativa para a DRM. Além disso, a deposição de carbono foi reduzida, mas não o suficiente para evitar que houvesse uma desativação no catalisador. Além disso, a adição de um metal nobre faz com que o catalisador seja menos viável economicamente.

Um outro estudo avaliou a promoção dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ com K e verificou que a mesma alterou a interação do metal com o suporte. Isto ocasionou numa redução significativa na formação de carbono por meio da gaseificação do mesmo devido à presença do K, o que se mostrou suficiente para manter as conversões de CH₄ e CO₂ razoavelmente altas [9]. Na razão ótima de K/Ni foi possível reduzir a deposição de carbono em mais de 90%. Apesar disso, houve uma perda na atividade, visto que algumas partículas de potássio migram do suporte para o níquel, bloqueando uma fração dos sítios ativos. Foi observado ainda que as partículas do metal se localizam no topo dos filamentos de carbono formados durante a reação, o que não ocasiona na desativação do catalisador, mas que podia levar a um entupimento do reator [9, 10].

Tendo em vista os problemas de desativação relacionados ao uso de catalisadores de níquel na reação de reforma seca do metano, os carbetos de metais de transição surgiram como alternativa promissora [34]. Os precursores destes materiais são abundantes e baratos, além dos carbetos apresentarem comportamento de metais nobres em determinadas reações [34, 40].

2.3 Carbetos de metais de transição (CMT)

Os carbetos de metais de transição são compostos nos quais os átomos de carbono ocupam as posições intersticiais existentes na rede cristalina dos metais de transição [41]. Além disso, os CMT possuem propriedades físicas típicas de materiais cerâmicos, apesar da sua condutividade elétrica, susceptibilidade magnética e capacidade calorífica estarem dentro da faixa apresentada por metais [42].

A introdução do átomo de carbono nas posições intersticiais da rede cristalina faz com que a distância da ligação meta-metal aumente, conforme mostra a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Distância (pm) da ligação metal-metal em metais e carbetos. Adaptado de [41].

Elemento	Ti	V	Nb	Mo	W	Re
Metal	295	262	285	272	274	276
Carbeto	416	446	300	290	302	432

Uma consequência do aumento da distância entre os átomos de metal na ligação metal-metal é a contração no orbital d destes metais, de modo a tornar a densidade eletrônica no nível de Fermi (E_F) tão alta quanto às apresentadas pelos metais nobres [43]. A Figura 2.8 representa esquematicamente a contração do orbital d .

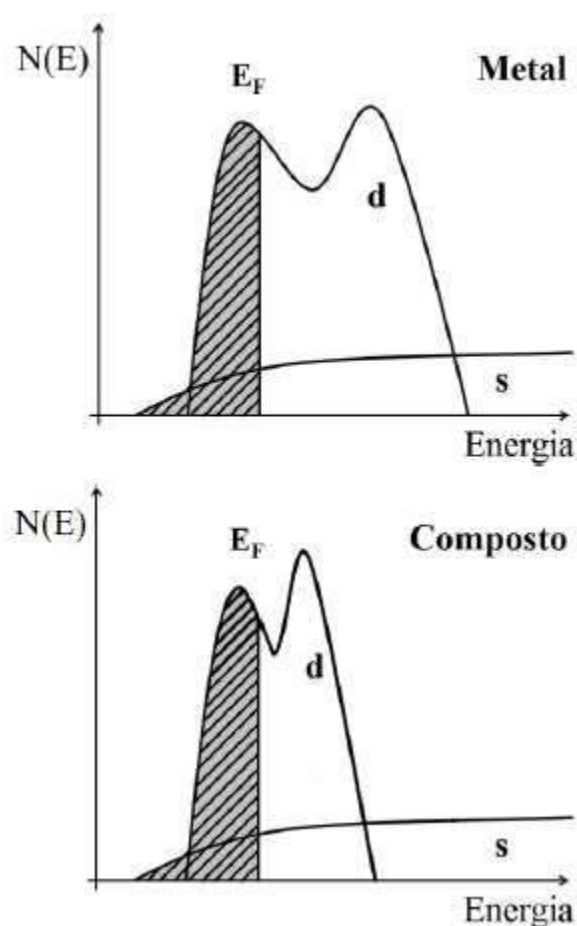


Figura 2.8 – Esquema representando a contração do orbital d . Adaptado de [43].

O comportamento de metal nobre foi de fato observado: o carbeto de tungstênio (WC) apresentou comportamento catalítico similar aos dos metais do grupo da Pt na reação de isomerização do 2,2-dimetil-propano [12]. Tal resultado gerou grande interesse na aplicação dos CMT como catalisadores, visto o menor custo em relação aos metais nobres, culminando no estudo da aplicação destes materiais em diversos tipos de reação.

Porém, a síntese dos CMT era feita empregando métodos metalúrgicos a temperaturas muito elevadas, acima de 1200 °C para o carbeto de molibdênio (Mo₂C), por exemplo. Os materiais assim gerados possuíam baixa área específica e pureza [40]. Estes fatores dificultaram a aplicações dos carbetos como catalisadores.

Empregando-se o método de temperatura programada aplicado à síntese de α -MoC_{1-x} e β -WC_{1-x} foi possível obter carbetos com elevados valores de área específica (~ 180 m² g⁻¹). Este método consiste em elevar a temperatura do material a ser carburado a uma determinada taxa de aquecimento sob ação de uma corrente gasosa contendo um agente carburante (CH₄, CO ou misturas x% (v/v) CH₄/H₂) [44]. Todavia, os trabalhos inicialmente publicados constataram que quando a carburação era realizada em atmosfera de metano puro havia a formação de carbono pirolítico na superfície do carbeto devido à decomposição do mesmo. A formação de carbono pirolítico conduz a uma inibição das propriedades texturais (diminuição da área específica e quimissorção de CO) que, no entanto, podem ser recuperadas com um tratamento a uma temperatura conveniente em corrente de H₂ puro como mostrado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Área específica obtida para os carbetos sintetizados a partir dos nitretos de tungstênio (β -W₂N) e molibdênio (γ -Mo₂N). Adaptado de [44].

Precursor	Área Específica (m ² g ⁻¹)	Produto	Área Específica (m ² g ⁻¹) após carburação com:		
			CH ₄ puro ^a	CH ₄ puro e redução com H ₂ *	20% (v/v) CH ₄ /H ₂ ^a
β -W ₂ N	76	β -WC _{1-x}	30	55	60
γ -Mo ₂ N	190	α -MoC _{1-x}	150	185	180

^a programação da carburação: de 577 até 877 °C a uma taxa de aquecimento de 1,25 °C min⁻¹ para o β -W₂N e de 377 até 677 °C a uma taxa de aquecimento de 0,5 °C min⁻¹ para o γ -Mo₂N.

* Por aproximadamente 2 h a 727 e 597 °C para o β -WC_{1-x} e α -MoC_{1-x}, respectivamente.

Em outro estudo Mo_2C foi sintetizado a partir do óxido MoO_3 , também empregando o método de carburação a temperatura programada (TPC) [40]. Este trabalho mostrou que a carburação do MoO_3 a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ ocorre em dois estágios: primeiro ocorre a redução $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ e, em seguida, a redução e carburação simultâneas $\text{MoO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Para provar o observado, empregou-se diferentes amostras contendo 0,5 g de MoO_3 em programação de temperatura semelhantes e que consistiam no seu aumento desde 277 até 727 °C a uma taxa de 1 °C min⁻¹, alimentando-se o reator ou com mistura 20% (v/v) CH_4/H_2 ou H_2 puro. A Figura 2.9 apresenta os perfis obtidos pelo cromatógrafo.

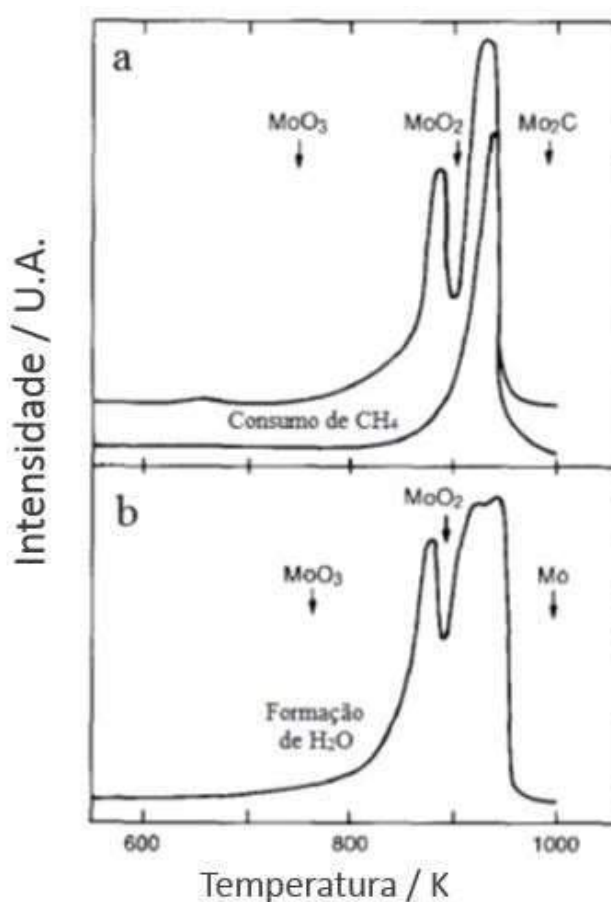


Figura 2.9 – Perfis de carburação sob corrente 20% (v/v) de CH_4/H_2 (a) e redução sob corrente de H_2 puro do MoO_3 (b). Adaptado de [40].

O primeiro pico de formação de água indica a redução Mo^{+6} a Mo^{+4} ($\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$) conforme observado por difração de raios X (DRX) quando a análise foi interrompida em 627 °C. O difratograma da amostra indicou que a mesma era

composta essencialmente por MoO_2 . Já o segundo pico de formação de água do perfil (a) é acompanhado pelo consumo simultâneo de CH_4 , indicando que na faixa de temperatura 577-727 °C reações de redução e carburação ($\text{MoO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$) ocorrem de forma simultânea. Já no caso onde H_2 puro foi usado (b) o segundo pico de formação de água está associado à formação do molibdênio metálico ($\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}^0$) [40].

A carburação a temperaturas muito elevadas sob ação da mistura carburante 20% (v/v) CH_4/H_2 leva à formação de carbono pirolítico devido à ocorrência da reação $\text{CH}_{4(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$ [40]. A Figura 2.10 apresenta o equilíbrio termodinâmico das reações de carburação do Mo e decomposição do CH_4 em função da concentração (v/v) de CH_4 em H_2 e da temperatura a 1 atm. Pelo gráfico observa-se que a formação de carbono passa a se tornar termodinamicamente favorável em temperaturas em torno de 657 °C quando uma mistura 20% (v/v) de CH_4/H_2 é empregada como agente carburante.

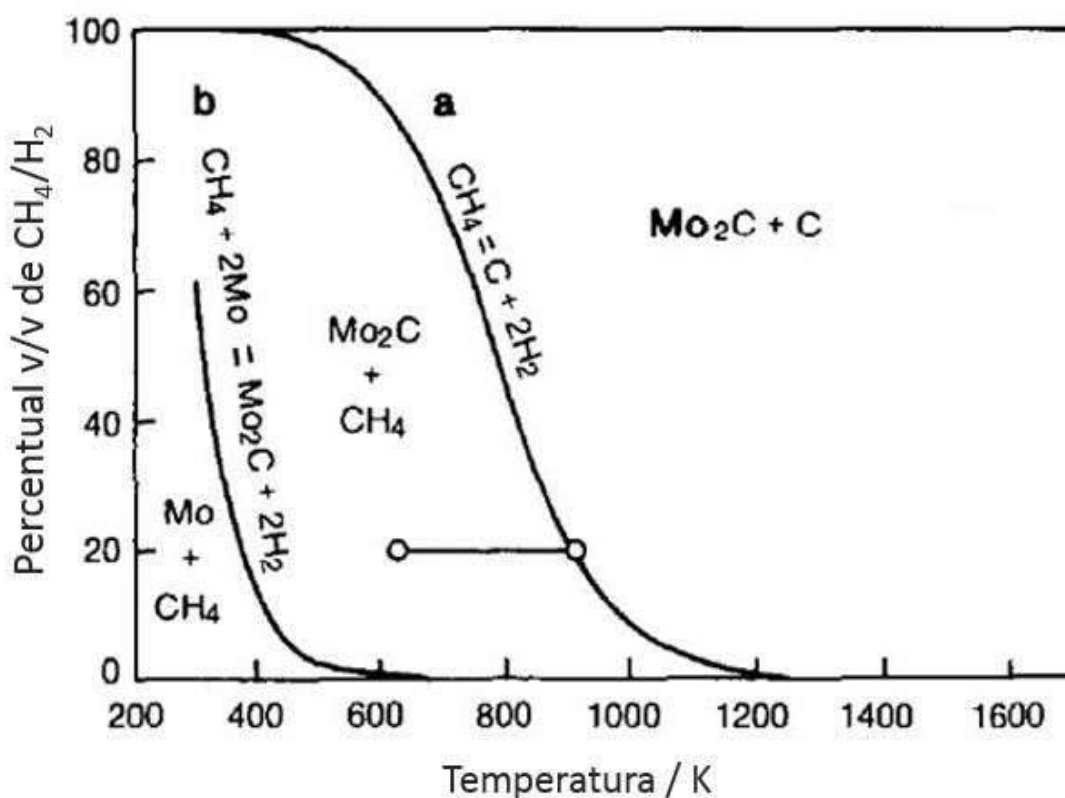


Figura 2.10 – Relações de equilíbrio termodinâmico entre as reações (a) e (b) apresentadas no gráfico. Adaptado de [40].

O método de TPC permite sintetizar carbetos de metais de transição com elevados valores de área específica, possibilitando assim o seu uso como catalisadores em reações de interesse industrial tais como isomerização [12], deslocamento gás-água, reforma a vapor [14] e, finalmente, na reforma seca do metano [45, 46].

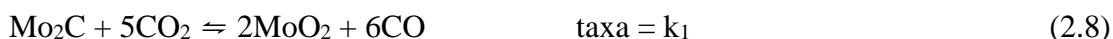
Outro método de obtenção do Mo₂C com elevada área específica relatado na literatura é por meio da irradiação ultrassônica da hexacarbonila de molibdênio (Mo(CO)₆) dissolvido em hexadecano por 3 h a 90 °C sob corrente de argônio [47]. O carbeto assim obtido apresentou nanopartículas de cerca de 3 nm e área específica de 130 m² g⁻¹ após tratamento para remoção do oxigênio residual da rede. O Mo₂C nanoestruturado foi avaliado como catalisador na reação de desidrogenação do ciclohexano a benzeno na faixa de temperatura de 225 a 300 °C e pressão de 1 atm. Os autores observaram que o carbeto apresenta elevada atividade catalítica e seletividade, sendo comparado com os catalisadores de pó ultrafino da platina.

2.3.1 Carbetos de metais de transição como catalisadores para a reforma seca do metano

Em 1997, um estudo pioneiro do grupo de Malcolm Green aplicou diversos carbetos de metais de transição dos grupos 5 e 6 na reforma seca do metano [34]. O Mo₂C e o WC foram sintetizados pelo método de TPC a partir dos seus óxidos precursores (MoO₃ e WO₃) com a seguinte programação de temperatura: elevação da temperatura ambiente até 747 °C para o MoO₃ e até 877 °C para WO₃ com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ sob corrente contendo 20% (v/v) CH₄/H₂ (150 mL min⁻¹) para ambos. Estes carbetos foram os únicos que se mostraram ativos e estáveis por mais de 140 h de reação a 850 °C com GHSV = 2.870 h⁻¹ quando a pressão de reação foi de 8,3 atm, apresentando conversões de CH₄ em torno de 62,5% e razão H₂/CO próxima de 0,8. Porém, quando a reação foi realizada a 1 atm os carbetos desativaram em cerca de 8 h de reação devido à sua oxidação, não sendo observada a formação de carbono filamentar.

No ano seguinte, pesquisadores do mesmo grupo focaram seus estudos na utilização de β-Mo₂C, mássico e suportado em Al₂O₃, e α-WC [14]. Utilizando faixas de temperatura de 850 a 950 °C os autores constataram novamente que os carbetos só eram estáveis em pressões iguais a 8,3 atm obtendo conversões e razão H₂/CO similar ao trabalho publicado em 1997 [34] em tempos de campanha superior a 70 h e utilizando uma massa de 0,33 g de catalisador. Já à pressão atmosférica os catalisadores

apresentaram desativação total a qual ocorreu devido à oxidação a MoO₂ e WO₂ após 8 h de reação. Foi observado, porém, que apesar de estabilizar os carbetos, o aumento da pressão ocasionava uma diminuição da conversão e da razão H₂/CO, comportamento já previsto por cálculos termodinâmicos. Os autores propuseram a ocorrência das seguintes reações simultâneas de oxidação e recarburação para explicar o comportamento do β-Mo₂C:



À pressão atmosférica a taxa k_1 é maior do que a k_2 , de tal modo que o carbetos se oxida a MoO₂ que é inativo na reação de reforma seca [14].

Em um outro trabalho da literatura o β-Mo₂C, sintetizado a partir da carburização de 0,4 g do MoO₃ desde a temperatura ambiente até a 750 °C (1 °C min⁻¹) em corrente contendo 20% (v/v) CH₄/H₂ (GHSV = 11.300 h⁻¹), foi empregado como catalisador na reação de reforma seca do metano [45]. Os autores constataram que nas condições de reação (830 °C, 8,3 atm e GHSV = 2.830 h⁻¹) a reação de deslocamento gás-água reversa atinge o equilíbrio rapidamente, explicando assim os valores de H₂/CO inferiores a 1 que foram obtidos.

Catalisadores bimetálicos Ni-Mo/Al₂O₃ foram preparados de forma a conter 10% em massa de Mo no suporte e uma razão Ni/Mo igual a 0,1 [15], sendo que 0,5 g da amostra foram testados na reação de reforma seca empregando duas condições de pré-tratamento diferentes: um foi reduzido apenas com H₂ (10% (v/v) H₂/N₂) e o outro carburado sob corrente contendo 20% (v/v) de CH₄ e H₂ em quantidades iguais e 80% (v/v) de N₂; porém, em ambos os casos, utilizou-se a mesma vazão total dos gases (50 mL min⁻¹) e programação de temperatura (aquecimento da temperatura ambiente até 800 °C com taxa de 4 °C min⁻¹). O resultado do teste catalítico a 800 °C e pressão de 1 atm mostrou que a atividade das amostras carburadas foi uma ordem de grandeza superior à da amostra reduzida, indicando um efeito de promoção carbetos e metal. Foi observado que nestes catalisadores a formação de carbono durante a DRM devido à presença do Ni foi reduzida, porém nada se pode afirmar sobre a estabilidade do β-Mo₂C, visto que não foi possível observar espécies de Mo na análise de DRX devido à intensidade dos picos da Al₂O₃. Os autores sugeriram que uma otimização na razão Ni/Mo no catalisador poderia contribuir para uma maior atividade e estabilidade.

Um grupo de pesquisadores, em 2010, sintetizou diversos óxidos do tipo Ni_yMoO_x pelo método de co-precipitação seguido de calcinação a 450 °C por 4 h, nos quais y variou de 0 a 0,5 [16]. A análise de DRX dos óxidos contendo Ni detectou que este metal está apenas sob a forma NiMoO_4 e não NiO . Estas amostras foram carburadas em corrente contendo 20% (v/v) CH_4/H_2 , indo de 300 a 700 °C com uma taxa de aquecimento de 1 °C min^{-1} e com tempo isotérmico na temperatura final de 2 h. O DRX das amostras carburadas apresentou apenas difrações relativas ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e ao Ni^0 . As amostras carburadas, codificadas como Ni_yMoC_x , foram testadas na reação de reforma seca a 850 °C, pressão de 1 atm e GHSV = 3.800 h^{-1} por 2 h com o objetivo de encontrar o valor ótimo da razão Ni/Mo que conduziria a um catalisador estável.

Foi observado que a amostra contendo uma razão Ni/Mo igual a 0,2 apresentou a maior conversão de CH_4 (próxima a 90%) e nenhum sinal de desativação, enquanto que o Mo_2C puro apresentou o pior desempenho [16]. Empregando análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi provado que nesta razão todo o Ni se encontra na fase Ni- Mo_2C , sendo que para razões maiores o Ni já passa a ser detectado na forma metálica, fazendo com que o efeito promotor diminua.

No ano seguinte, um trabalho publicado na literatura [17] sintetizou o óxido NiMoO_x , utilizando método de co-precipitação seguido de calcinação a 550 °C por 4 h, para obter o NiMoC_x via carbonização em corrente contendo $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ (30 mL min^{-1}) partindo da temperatura ambiente até 800 °C a 5 °C min^{-1} , dando a entender que o Ni e o Mo estavam presentes em quantidades iguais. Uma massa de 0,3 g do catalisador foi então avaliada por 35 h a 800 °C, 1 atm e vazão total de alimentação de 30 mL min^{-1} na reforma seca e foram obtidas conversões acima de 80% para CH_4 e CO_2 , sendo a conversão de CO_2 maior do que a do CH_4 . Já a razão H_2/CO ficou em torno de 0,5, indicando que ou o catalisador não é muito seletivo ou que a reação de deslocamento gás-água reversa ocorreu em grande extensão e simultaneamente à de reforma seca.

Os autores propuseram que nos catalisadores do tipo NiMoC_x o Ni seria o responsável pela ativação do CH_4 [17], enquanto que o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ seria o responsável pela ativação do CO_2 . Entretanto, a ativação do CO_2 conduz à oxidação do Mo_2C a MoO_2 . Porém, o carbono formado nos sítios de Ni possibilita que MoO_2 seja carburado a $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, estabelecendo-se assim um ciclo de oxidação-recarbonização da fase carbeto, fazendo com que o catalisador se mantenha ativo e estável na reação de reforma seca do metano.

Em 2012, um grupo de pesquisadores sintetizou três catalisadores do tipo NiMoC_x a partir da carburação dos óxidos NiMoO_x (sintetizados por co-precipitação seguida de calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h) a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, com taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e sob corrente contendo 20% (v/v) CH_4/H_2 [18], porém com razões Ni/Mo iguais a 0,33, 0,5 e 1. Massas de 0,15 g das amostras foram testadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm e vazão total na alimentação de 30 mL min^{-1} na reforma seca do metano tendo sido observado que apenas a que continha a razão Ni/Mo 0,5 foi ativa e estável nas 22 h de teste catalítico, apresentando conversões acima de 80% e razão H_2/CO em torno de 0,5. Nas análises de DRX pós-reação a amostra com menor razão Ni/Mo apresentou difrações intensas relativas ao MoO_2 , explicitando a causa da desativação. Já a amostra com razão Ni/Mo igual a 1 a desativação foi devido à deposição de carbono na superfície do catalisador. Este resultado mostra a importância do ajuste fino da razão Ni/Mo para que o catalisador se mantenha ativo e estável para determinada condição de reação e para que o ciclo de oxidação-recarburação possa ser estabelecido. A Figura 2.11 representa este ciclo.

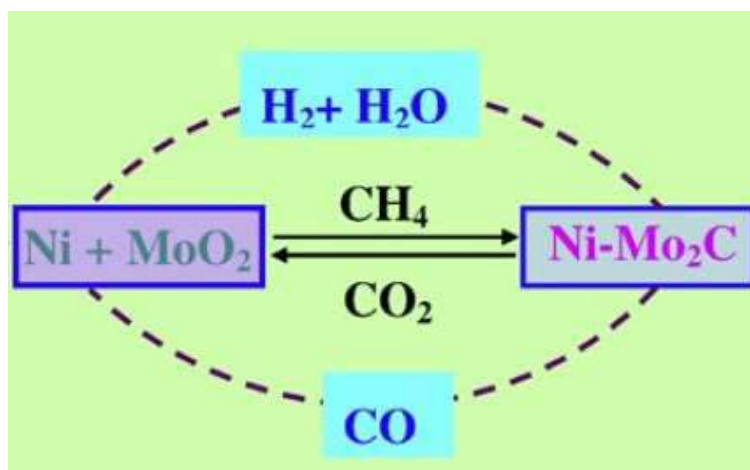


Figura 2.11 – Esquema do ciclo de oxidação-recarburação durante a reforma seca do metano. Adaptado de [17].

Em outro trabalho, o mesmo grupo de pesquisadores sintetizou dois óxidos precursores NiMoO_x com razão Ni/Mo igual a 0,5: um pelo método de co-precipitação e outro fazendo uma mistura física (MF) de NiO e MoO_3 , ambos seguidos de calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h [19]. Foi observado que no DRX do NiMoO_x (MF) havia difrações relativas ao NiO e ao NiMoO_4 , enquanto que no precursor preparado por co-precipitação todo o Ni estava sob a forma de NiMoO_4 . Os óxidos foram então carburados seguindo

mesmo procedimento de um trabalho anterior [18] para obtenção dos catalisadores NiMoC_x. Na avaliação catalítica também nas mesmas condições do trabalho anterior [18], porém empregando uma massa de 0,12 g de catalisador, a amostra NiMoC_x (MF) apresentou grande desativação em 20 h de reação, sendo esta devido à formação de MoO₂. Já o outro catalisador se mostrou ativo e estável com conversão de CH₄ em torno de 60% após uma ligeira desativação, mantendo a estrutura de β -Mo₂C e Ni⁰ após o final do teste.

Os autores concluíram que a formação do NiMoO₄ no precursor estabiliza o Ni, reduzindo os efeitos de sinterização, visto que um menor tamanho da partícula deste metal favorece a decomposição do CH₄ [18]. Ainda, foi mostrado por meio da análise de reação na superfície à temperatura programada (TPSR) no catalisador que não desativou que a decomposição do CH₄ é a etapa limitante da DRM, tendo seu máximo a 870 °C, enquanto que este valor para o CO₂ foi de 840 °C.

Os melhores resultados discutidos nesta seção para o β -Mo₂C, promovido com Ni ou não, aplicado à reforma seca do metano se encontram resumidos na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Condições de síntese e de reação dos catalisadores a base de β -Mo₂C aplicados na reforma seca do metano.

Referência (ano)	Síntese do precursor	Catalisador	Condições carburação	Condições de reação	Conversão de CH ₄ (%)	Razão H ₂ /CO
[34] (1997)	MoO ₃ comercial	β -Mo ₂ C	T _{amb} – 747 °C (1 °C min ⁻¹) sob corrente 20% (v/v) CH ₄ /H ₂	T = 850 °C, P = 8,3 atm, GHSV = 2.870 h ⁻¹ em 140 h de teste	62,5	0,78
[14] (1998)	MoO ₃ comercial	β -Mo ₂ C	T _{amb} – 747 °C (1 °C min ⁻¹) sob corrente 20% (v/v) CH ₄ /H ₂	T = 850 °C, P = 8,3 atm, GHSV = 2.870 h ⁻¹ em 70 h de teste	62,5	0,78
[45] (2001)	MoO ₃ comercial	β -Mo ₂ C	T _{amb} – 750 °C (1 °C min ⁻¹) sob corrente 20% (v/v) CH ₄ /H ₂	T = 850 °C, P = 8,3 atm, GHSV = 2.830 h ⁻¹ em 22 h de teste	50	Não consta
[15] (2001)	Impregnação ao ponto úmido seguida de calcinação	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	T _{amb} – 800 °C (4 °C min ⁻¹) sob corrente 10/10/80 CH ₄ /H ₂ /N ₂ mL min ⁻¹	T = 800 °C, P = 1 atm, 10/10/80 mL min ⁻¹ de CH ₄ /H ₂ /N ₂	Não consta	Não consta
[16] (2010)	Co-precipitação seguido de calcinação	Ni _{0,2} MoC _x	300 – 700 °C por 2 h (1 °C min ⁻¹) sob corrente 20% (v/v) CH ₄ /H ₂	T = 850 °C, P = 1 atm, GHSV = 3800 h ⁻¹ em 2 h de teste	≈ 90%	Não consta
[17] (2011)	Co-precipitação seguido de calcinação	NiMoC _x	T _{amb} – 800 °C (5 °C min ⁻¹) sob corrente 50% (v/v) CH ₄ /CO ₂	T = 800 °C, P = 1 atm, 30 mL min ⁻¹ de 50% (v/v) CH ₄ /CO ₂ em 35 h de teste	≈ 80%	≈ 0,5
[18] (2012)	Co-precipitação seguido de calcinação	Ni _{0,5} MoC _x	300 – 700 °C por 2 h (1 °C min ⁻¹) sob corrente 20% (v/v) CH ₄ /H ₂	T = 800 °C, P = 1 atm, 30 mL min ⁻¹ de 50% (v/v) CH ₄ /CO ₂ em 22 h de teste	≈ 80%	≈ 0,5
[19] (2014)	Co-precipitação seguido de calcinação	Ni _{0,5} MoC _x	300 – 700 °C por 2 h (1 °C min ⁻¹) sob corrente 20% (v/v) CH ₄ /H ₂	T = 800 °C, P = 1 atm, 30 mL min ⁻¹ de 50% (v/v) CH ₄ /CO ₂ em 22 h de teste	≈ 60%	Não consta

Uma publicação de 2015 sintetizou os catalisadores do tipo Ni/Mo₂C empregando o método de impregnação a ponto úmido [46]. Duas soluções precursoras contendo Ni foram gotejadas em duas amostras de MoO₂, sendo uma calcinada a 400 °C, levando à formação de Ni metálico, e outra a 500 °C que levou à formação de uma solução sólida

de NiMo. Durante a carburação das amostras, o Ni metálico foi convertido na liga δ -NiMo e a solução NiMo manteve sua fase.

Os catalisadores Ni/Mo₂C foram aplicados na reação de oxidação parcial de uma molécula representativa do biodiesel e foi observado que a liga δ -NiMo é mais ativa do que a solução sólida NiMo [46]. Este resultado foi explicado a partir da observação das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, nas quais foi possível observar que a liga δ -NiMo suportada no β -Mo₂C estava com menor tamanho de cristalito e, conseqüentemente, maior dispersão do que a solução sólida NiMo.

Não é reportado na literatura, porém, o uso de nanopartículas de Mo₂C como catalisador para reforma seca do metano. Os materiais nanoestruturados apresentam propriedades físicas diferentes da fase *bulk*, de modo que há grande interesse nestes materiais aplicados à catálise. Neste trabalho também será estudado catalisadores a base de β -Mo₂C nanoestruturados.

Capítulo 3

Materiais e métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

- $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,0% de pureza, Fluka Analytical);
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97% de pureza mínima, Vetec);
- $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,0% de pureza mínima, Aldrich)
- $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,0% de pureza, Fluka Analytical);
- HClO_4 P.A. (70% (v/v), Vetec);
- MoO_3 (99,5% de pureza, Aldrich);
- Catalisador comercial Ni 1G SMR CENPES.

3.1.2 Gases

- Hidrogênio (99,9992% de pureza, Air Products);
- Hélio (99,9997% de pureza, Air Products);
- Metano (99,95% de pureza, Air Products);
- Nitrogênio (99,9992% de pureza, Air Products);
- Dióxido de carbono (99,995% de pureza, Air Products);
- Argônio (99,9992% de pureza, Air Products);
- Mistura 30% (v/v) N_2/He (Linde Gases);
- Mistura 20% (v/v) CO/He (Linde Gases);
- Mistura 0,5% (v/v) O_2/N_2 (Linde Gases).

3.2 Síntese dos precursores dos carbeto

3.2.1 Síntese de nanobastões de MoO₃ (MoO₃-N)

A síntese do óxido de molibdênio nanoestruturado foi efetuada em duas etapas, de acordo com o procedimento descrito na literatura [48, 49]: síntese do ácido molíbdico (MoO₃·2H₂O), pelo método de precipitação, seguida da síntese do MoO₃ na forma de nanobastão pelo método hidrotérmico.

O ácido molíbdico foi sintetizado gotejando-se uma solução aquosa de HClO₄ (6 mols L⁻¹) numa solução aquosa de Na₂MoO₄·2H₂O (0,6 mol L⁻¹) mantida sob agitação constante por meio de um agitador magnético. Um precipitado branco foi observado durante o gotejamento, porém o mesmo era solubilizado com o aumento da agitação. Após toda a solução do ácido ter sido adicionado à solução de Na₂MoO₄·2H₂O, a solução translúcida resultante foi transferida para um béquer de polietileno, visando evitar a contaminação por silicatos, vedado e deixada numa sala com temperatura controlada na faixa de 20-25 °C por 4 semanas, tempo necessário para se observar a formação de um precipitado amarelo. A solução foi filtrada e os cristais de ácido molíbdico retidos no papel de filtro lavados com água deionizada e levados para um dessecador a vácuo para secagem à temperatura ambiente. Após secagem o material foi macerado.

O ácido molíbdico foi utilizado como precursor dos nanobastões de MoO₃ empregando-se uma síntese hidrotérmica. Uma massa de 1,0 g de MoO₃·2H₂O e 4,2 mL de água deionizada foram colocados separadamente em uma autoclave de 65 mL, que foi levado para uma mufla e submetida à seguinte programação de temperatura: aquecimento a um 1 °C min⁻¹ até 180 °C com manutenção da temperatura final por 16 h. A solução resultante foi centrifugada de forma a separar as fases e posterior retirada de água. O sólido obtido, denominado como MoO₃-N, foi seco a vácuo a 80 °C por 20 h e, em seguida, macerado.

3.2.2 Síntese de Ni_{0,2}MoO_x

O óxido Ni_{0,2}MoO_x foi sintetizado pelo método de co-precipitação de forma a se obter uma razão molar Ni/Mo = 0,2. Massas adequadas dos sais Ni(NO₃)₂·6H₂O (2,73 g) e (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (8,20 g) foram dissolvidos separadamente na menor quantidade

de água deionizada possível por meio de agitação manual. Em seguida, a solução de níquel foi vertida no béquer contendo a solução de molibdênio e a solução resultante foi colocada num banho de silicone, com temperatura controlada de 80 °C e sob agitação constante mantida por meio de um agitador magnético, durante 4 h [16]. Ao término do tratamento, a lama resultante foi levada para uma estufa a 110 °C por 24 h e, em seguida, calcinada em mufla a 550 °C por 4 h com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ [17]. O sólido resultante, denominado Ni_{0,2}MoO_x de aparência amarelo-esverdeada, foi macerado até a obtenção de um pó homogêneo.

3.2.3 Impregnação de níquel ao MoO₃ comercial (NiO/MoO₃-C) e ao MoO₃ nanoestruturado (NiO/MoO₃-N)

As amostras NiO/MoO₃-C e NiO/MoO₃-N foram preparadas utilizando-se dois óxidos de molibdênio diferentes: o nanoestruturado (MoO₃-N), preparado de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.1, e o comercial (MoO₃-C). Para fins de nomenclatura, essas amostras serão doravante referenciadas como Ni/MoO₃-N e Ni/MoO₃-C onde “N” e “C” denotam o MoO₃ nanoestruturado e comercial, respectivamente. A síntese dessas amostras foi realizada por impregnação ao ponto úmido de uma solução contendo níquel ao óxido de molibdênio, seguida de calcinação. As massas de Ni e Mo foram tais de forma a se obter uma razão atômica Ni/Mo = 0,2.

Uma solução de Ni(NO₃)₂.6H₂O, preparada por solubilização de 0,63 g do sal de níquel na menor quantidade de água deionizada possível, foi adicionada gota a gota ao MoO₃, previamente seco a 110 °C por 18 h, homogeneizando-se o sólido com um pistilo. Quando o sólido ficava visivelmente mais viscoso o mesmo era seco em mufla a 110 °C por 1 h. Após a secagem o sólido era homogeneizado novamente com um pistilo e o procedimento de gotejamento seguido de secagem repetido, até o esgotamento da solução de níquel. O sólido resultante foi seco a 110 °C por 24 h, resfriado, macerado e submetido a calcinação em mufla seguindo a seguinte programação de temperatura: 400 °C por 2 h com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ [46].

3.2.4 Síntese de NiO-MoO₃ por mistura física (MF)

A amostra NiO-MoO₃ (MF) foi preparada por mistura física (MF) de NiO (0,19 g) e MoO₃ comercial (1,84 g) de forma a se obter uma razão atômica Ni/Mo = 0,2. Os sólidos, previamente secos a 110 °C por 18 h, foram misturados com auxílio de uma

espátula e pistilo, de forma a se obter um sólido visivelmente homogêneo. O NiO foi obtido por calcinação de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em mufla a 500 °C por 6 h.

3.3 Síntese dos carbetos

Todos os carbetos foram sintetizados num reator de quartzo em U, com diâmetros internos de 4 mm para o tubo e 10 mm para o bulbo, com parede de espessura de 1 mm. Numa síntese típica, o óxido precursor era depositado numa lâ de quartzo e o reator conectado à unidade. Um forno com um programador era utilizado para aquecer o reator e a temperatura medida por um termopar. Utilizando-se uma massa de 300 mg de óxido precursor, a carburação era feita de acordo com a programação de temperatura esquematizada na Figura 3.1 semelhante à encontrada na literatura [16].

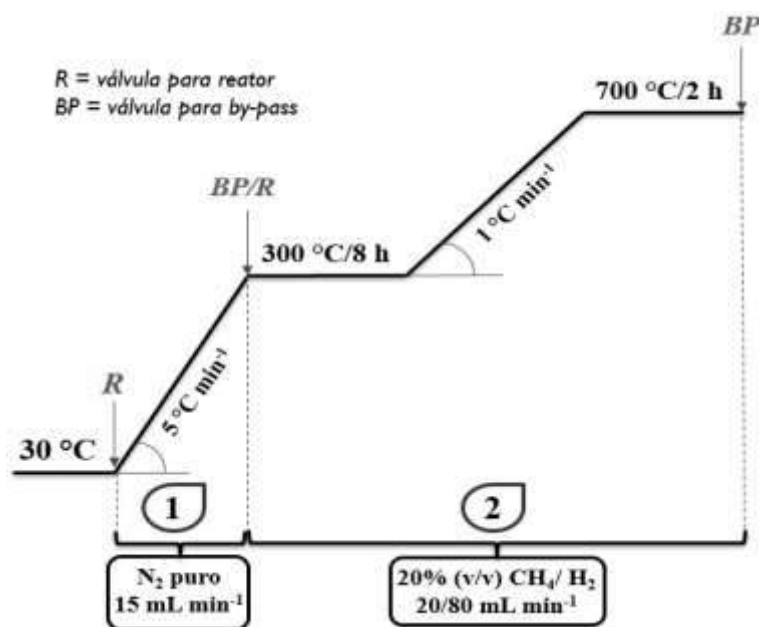


Figura 3.1 – Esquema representativo das etapas de aquecimento (1) e carburação (2).

Todos os carbetos sintetizados e seus respectivos precursores encontram-se listados na Tabela 3.1. Para as amostras na qual foi necessária a realização de caracterização *ex situ* foi realizada uma etapa adicional de passivação, que consistiu em resfriar o reator até a temperatura ambiente em corrente de N₂ puro (15 mL min⁻¹) e, em seguida, mudar o gás de admissão no reator para um contendo 0,5% (v/v) O₂/N₂ (30 mL min⁻¹) e deixar passivando por aproximadamente 4 h. A etapa de passivação é necessária pois carbetos de metais de transição possuem natureza pirofórica.

Tabela 3.1 – Carbetos usados nesta dissertação e seus respectivos precursores.

Precursor	Carbeto
MoO ₃ -C	Mo ₂ C-C
MoO ₃ -N	Mo ₂ C-N
Ni _{0,2} MoO _x	Ni _{0,2} MoC _x
Ni/MoO ₃ -C	Ni/Mo ₂ C-C
Ni/MoO ₃ -N	Ni/Mo ₂ C-N
Ni-MoO ₃ (MF)	Ni-Mo ₂ C (MF)

Com o objetivo de avaliar a atividade dos carbetos sintetizados, o catalisador comercial Ni 1G SMR CENPES, doravante denominado Ni-C, também foi estudado. Anteriormente à avaliação catalítica, a amostra foi submetida a uma etapa de redução seguindo o protocolo: 750 °C por 6 h a uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ sob uma vazão de H₂ puro de 100 mL min⁻¹.

3.4 Caracterização

3.4.1 Difração de raios X (DRX)

A análise de DRX, cujo objetivo é a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras, foi empregada utilizando-se um difratômetro Miniflex da Rigaku, operado a 30 kV e 15 mA, sendo a radiação incidente proveniente de um tubo de cobre (λ , Cu K α = 1,5418Å). O ângulo (2 θ) da radiação incidente foi variado de 2° a 90° de forma contínua a uma velocidade de 2°/min a um passo de 0,05°.

Após a obtenção dos difratogramas, os mesmos foram comparados, por meio do *software* Jade 5, com as fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), de forma a identificar as fases presentes.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um microscópio eletrônico da FEI Company, modelo Quanta 400, foi utilizado na análise da morfologia das amostras nanoestruturadas. O equipamento foi operado a 30 kV e apresenta uma resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em elétrons secundários. Nas micrografias estão disponíveis informações como distância de trabalho (WD), tamanho de *spot*, ampliação da imagem e tensão empregada (HV).

3.4.3 Carburacão à temperatura programada (TPC)

A carburacão dos óxidos precursores foi efetuada em uma unidade multipropósito, representada esquematicamente na Figura 3.2.

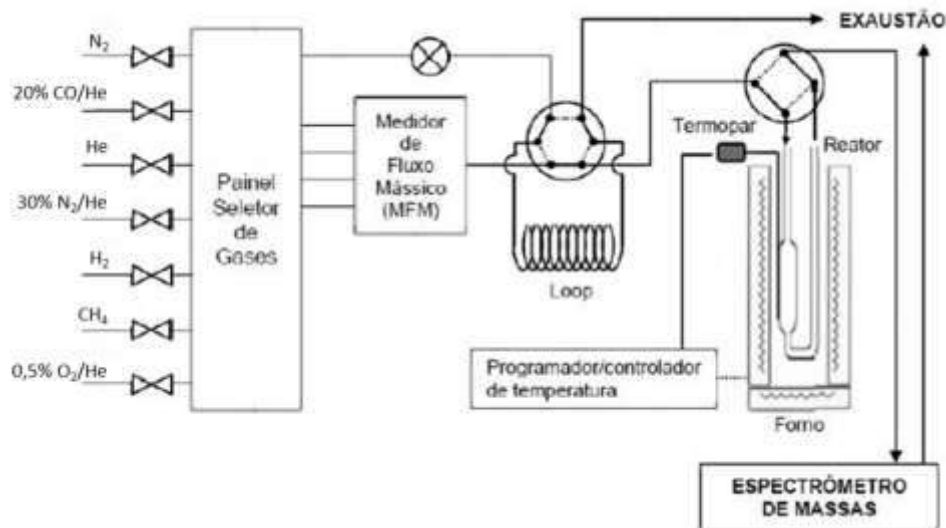


Figura 3.2 – Esquema da unidade multipropósito [50].

A unidade é composta por um painel de gases, um reator de quartzo em forma de U que pode ser aquecido por um forno controlado por um controlador/programador Thermo (modelo TH 2031P) e um termopar. Há ainda duas linhas de gases independentes: uma que pode alimentar o reator de forma contínua e outra que é capaz de injetar um volume conhecido de gás diretamente no reator. A primeira das linhas é conectada a um medidor de vazão com 4 canais e segue para uma válvula de 6 vias, que pode ser usada para a adicionar o volume do *loop* na corrente desta linha. Antes de entrar no reator a linha ainda passa por uma válvula de 4 vias que pode tanto direcionar os gases diretamente para a exaustão (*by-pass*) quanto para o reator. A outra linha tem sua vazão controlada por uma válvula micrométrica e serve para a injeção de gases através de pulsos: uma válvula de 6 vias permite que os gases passem pelo *loop* e sigam ou diretamente para a exaustão ou sejam adicionados à primeira linha, fazendo com que um volume conhecido seja injetado no reator, tornando possível quantificá-lo.

O monitoramento dos gases oriundos do reator foi realizado em um espectrômetro de massas (um Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) possibilitando a aquisição e monitoramento dos sinais dos íons $m/z = 2$ (H_2), 4 (He), 16 (CH_4), 18 (H_2O), 28 (N_2/CO), 32 (O_2), 44 (CO_2).

A carburação foi realizada da mesma forma descrita na Seção 3.3 acima, porém, no pré-tratamento, ao invés do N₂ foi utilizado o He na mesma condição de vazão.

3.4.4 Reação superficial com temperatura programada (TPSR)

A análise de TPSR foi realizada *in situ* na unidade multipropósito logo após a carburação das amostras, conforme descrito na Seção 3.3. Após o resfriamento do reator até a temperatura ambiente em corrente de He (50 mL min⁻¹), o mesmo foi colocado em *by-pass*. Então realizou-se a troca do gás de acordo com a análise de interesse.

No TPSR de CO₂ foi empregado uma vazão de 50 mL min⁻¹ de CO₂ e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até 800 °C. O reator foi mantido na temperatura final até que os sinais dos íons $m/z = 28$ (CO) e 44 (CO₂) voltassem à linha de base.

Já o TPSR de CH₄ e CO₂ empregou-se uma vazão total de 40 mL min⁻¹ de CH₄ e CO₂ na mesma proporção v/v. O reator foi aquecido até 900 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹ e os sinais dos íons $m/z = 2$ (H₂), 16 (CH₄), 18 (H₂O), 28 (CO), 44 (CO₂) foram monitorados continuamente durante o aquecimento.

3.4.5 Fisissorção de N₂

O cálculo do valor da área específica das amostras foi efetuado pelo modelo B.E.T. de um ponto. Após a carburação *in situ*, descrita na Seção 3.4.3, o gás de admissão foi mudado para He puro (15 mL min⁻¹) até que a amostra alcançasse a temperatura ambiente. Em seguida o gás foi alterado para uma mistura 30% (v/v) N₂/He (50 mL min⁻¹) e esperou-se até que os sinais dos íons $m/z = 4$ (He) e 28 (N₂) estabilizassem.

Realizou-se então pulsos de 2,39 mL de N₂ puro no reator para calibração, até que se obtivesse três picos virtualmente iguais do sinal do íon $m/z = 28$ (N₂). Em seguida, o reator foi imerso num banho de N₂ líquido, observando-se um sinal negativo relativo à fisissorção do N₂ na amostra. Após a volta do sinal do íon ($m/z = 28$) à linha de base, o reator foi retirado do banho e um pico positivo de dessorção de N₂ foi observado, e esperou-se novamente até que o mesmo voltasse à linha de base. Este procedimento foi realizado até a obtenção de três picos iguais de dessorção. A Figura 3.3 apresenta um exemplo típico do sinal do íon $m/z = 28$ (N₂) obtido durante a análise de fisissorção de N₂.

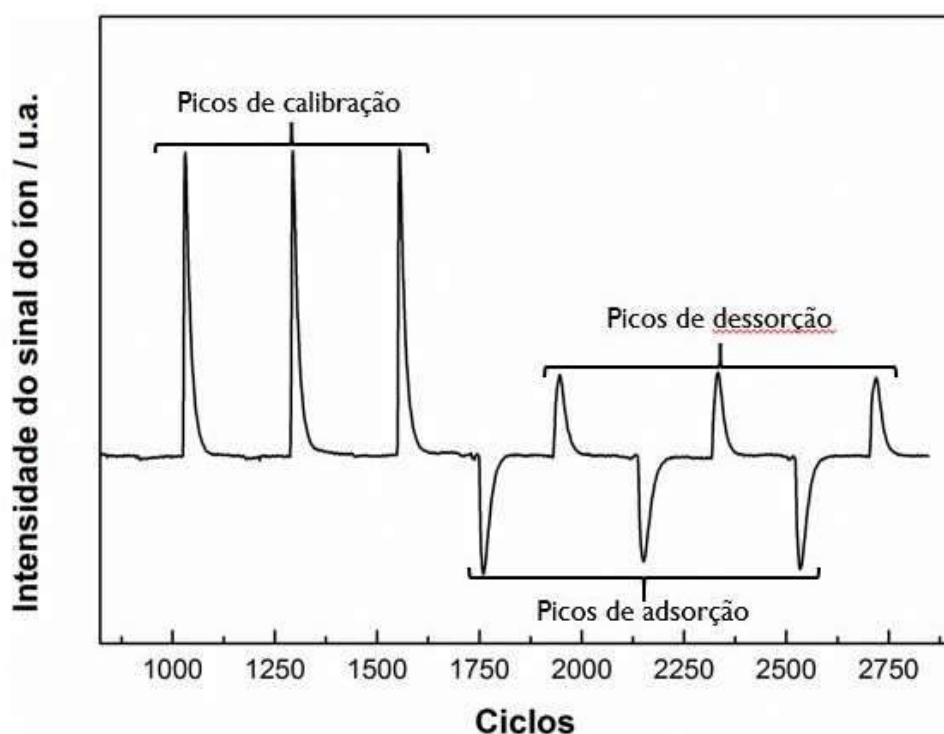


Figura 3.3 – Sinal do íon $m/z = 28$ (N_2) durante a análise de fisissorção de N_2 .

Como o volume de N_2 em cada pulso de calibração é conhecido, foi possível calcular a quantidade de matéria presente em cada um ($n_{cal} = 98,7 \mu\text{mols}$). Sendo assim, a quantidade de matéria total dessorvida pode ser calculado empregando a Equação 3.4.1, na qual n_{des} é a quantidade de matéria de N_2 dessorvida, A_{des} é a média das áreas dos picos de dessorção e A_{cal} é a média das áreas dos picos de calibração.

$$n_{des} = \frac{A_{des}}{A_{cal}} n_{cal} \quad \text{Equação 3.4.1}$$

Com a quantidade de matéria dessorvida é possível calcular a área específica da amostra empregando a Equação 3.4.2, na qual S_g é a superfície específica da amostra, N_A é o número de Avogadro, A_{N_2} é a área de cobertura de uma molécula de nitrogênio ($1,60 \times 10^{-20} \text{ m}^2$), m_{cat} é a massa do catalisador e P/P_0 é a pressão parcial de N_2 na mistura gasosa que passa pelo reator que, neste caso, era de 0,3.

$$S_g = \frac{n_{des} N_A A_{N_2}}{m_{cat}} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Equação 3.4.2}$$

3.4.6 Quimissorção de CO

Após a análise de fisissorção de N₂ o gás de admissão ao reator foi trocado para He puro (50 mL min⁻¹) e esperou-se até que o sinal do íon m/z = 28 (CO) estabilizasse. O gás no pulso foi mudado para uma mistura contendo 20% (v/v) CO/He para poder-se injetar pulsos de CO no reator. A Figura 3.4 apresenta um exemplo típico do monitoramento do sinal do íon m/z = 28 (CO) durante os pulsos da mistura 20% (v/v) CO/He. Os três últimos picos possuem áreas iguais, apesar da pequena diferença nas alturas dos mesmos, indicando que a amostra não está mais quimissorvendo.

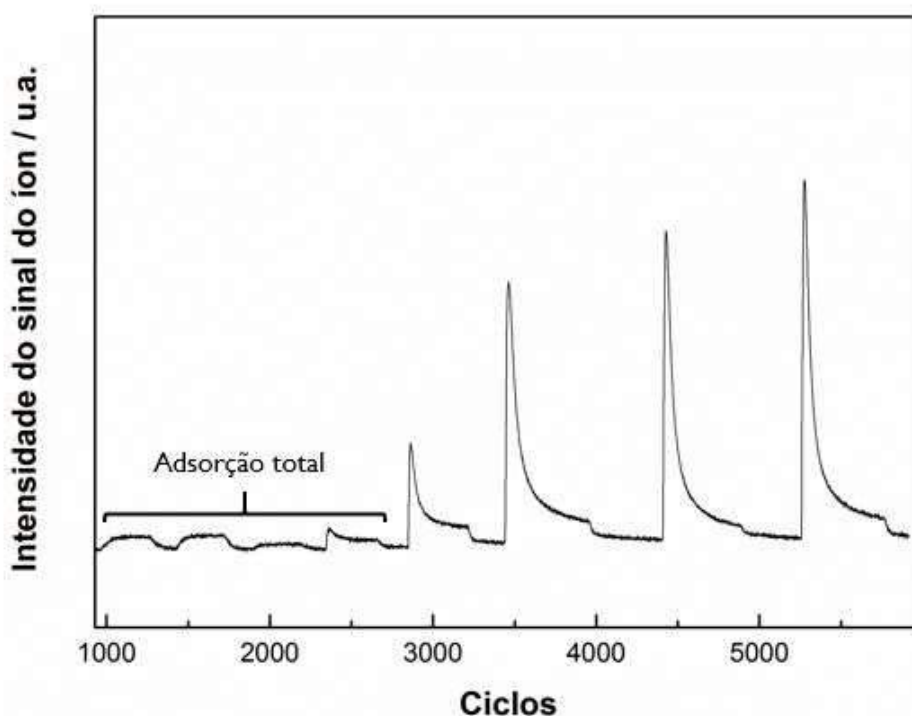


Figura 3.4 – Exemplo dos picos de quimissorção de CO pelo monitoramento do sinal do íon m/z = 28 (CO).

A quantificação da quantidade de matéria quimissorvida é feita de acordo com a Equação 3.5.1, na qual CO_{quim} é a quantidade de matéria total de CO quimissorvida pela amostra, n_{co} é a quantidade de matéria de CO em cada pulso (19,9 μmols), N_{inj} é o número de injeções na qual a amostra quimissorveu e A_i e A_{cte} são as áreas do sinal do íon na injeção i e a média das áreas na qual a amostra não quimissorveu CO, respectivamente.

$$CO_{quim} = n_{CO} \sum_{i=1}^{N_{inj}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{cte}} \right) \quad \text{Equação 3.4.3}$$

3.4.7 Dessorção à temperatura programada (TPD)

Imediatamente após a quimissorção de CO, a amostra foi submetida à análise de dessorção à temperatura programada, que consiste na elevação da temperatura do reator de 25 até 1000 °C a uma taxa de 15 °C min⁻¹. O monitoramento do sinal do íon m/z = 28, referente ao CO, foi realizado com o objetivo de se avaliar a força dos diversos sítios presentes no catalisador. Uma vazão de 50 mL min⁻¹ de He puro foi direcionada para o reator durante toda a análise.

3.4.8 Espectroscopia Raman

Análises de espectroscopia Raman foram realizadas tanto após a carburação quanto após os testes e objetivam verificar a formação de carbono nas amostras. As análises foram realizadas em um espectrômetro Jobin Yvon, modelo HR-UV 800 equipado com um detector CCD resfriado a -70 °C. Um laser de He-Ne, com excitação de 632 nm, incide sobre a amostra com tempo de exposição de 50 s e 3 repetições para cada janela espectral, que vai de 1000 a 1800 cm⁻¹ com filtros de densidade ótica D1 e D2, dependendo da amostra. Um microscópio Olympus, modelo BX41, estava acoplado ao espectrômetro com a finalidade de focar o laser na amostra.

3.5 Avaliação Catalítica

Os testes de avaliação catalítica foram efetuados em uma unidade de bancada contendo um reator de quartzo em formato de U, um forno, um termopar da Thermo modelo TH 90DP, um cromatógrafo (modelo GC 2014 da marca Shimadzu), um controlador de vazão Bronkhorst e um banho de térmico para manter a temperatura adequada num *trap*, que retinha a água presente na linha para que a mesma não entrasse no cromatógrafo. A unidade ainda contém duas válvulas: uma de 4 vias, utilizada para direcionar se os gases passam ou não pelo reator (válvula na posição reator e *by-pass*, respectivamente), e outra de 6 vias antes da exaustão, composto por um *loop* de volume conhecido que é utilizado para realizar as injeções dos gases no cromatógrafo. A Figura 3.5 apresenta um esquema representativo da unidade.

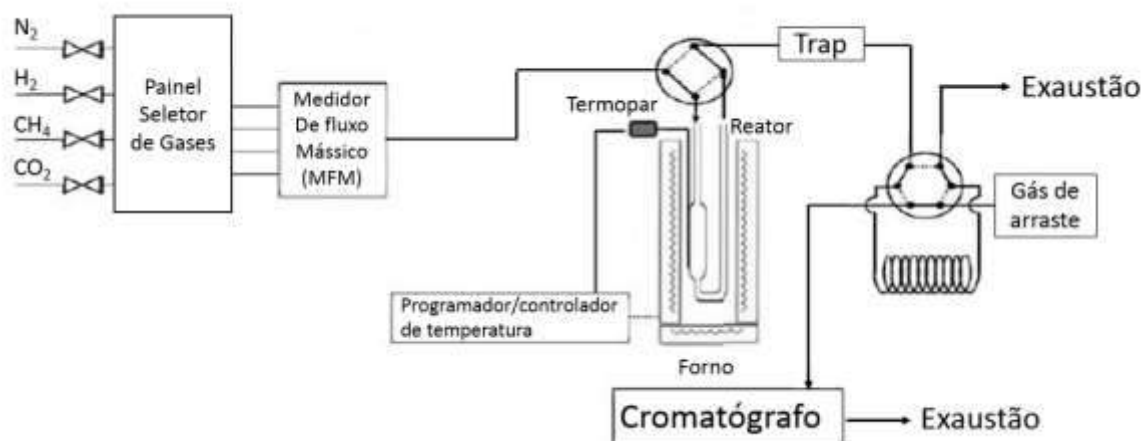


Figura 3.5 – Esquema representativo da unidade de bancada utilizada para avaliação catalítica.

A reação de reforma seca foi feita em um reator de leito fixo à pressão atmosférica, partindo-se de uma massa de precursor de 300 mg para carburação *in situ*, realizada de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.3. O catalisador comercial Ni-C foi submetido à redução descrita na Seção 3.3.

Terminada a carburação, o gás de admissão ao reator foi mudado para N₂ puro (50 mL min⁻¹) e o reator foi aquecido de 700 até 750, 800 e 850 °C, dependendo da temperatura de reação a ser avaliada, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O gás de admissão foi então novamente trocado para a mistura reacional, contendo CH₄, CO₂ e N₂, sendo o último usado como padrão interno, e o catalisador avaliado por 20 h. A vazão total de alimentação utilizada nos testes foi ou de 25 ou de 50 mL min⁻¹ e a razão v/v de CH₄/CO₂ foi de 1 para todos os catalisadores, com exceção do Ni/Mo₂C-N, no qual também se empregou razões de 0,67, e 1,5. Após as 20 h de avaliação o forno era desligado e o gás admitido no reator trocado para 15 mL min⁻¹ de N₂ puro.

O procedimento dos testes catalíticos dos carbetos se encontra representado no esquema da Figura 3.6 de forma representativa, visto que a temperatura de reação, razões v/v de CH₄/CO₂ e vazão de alimentação variaram de acordo com o objetivo da análise.

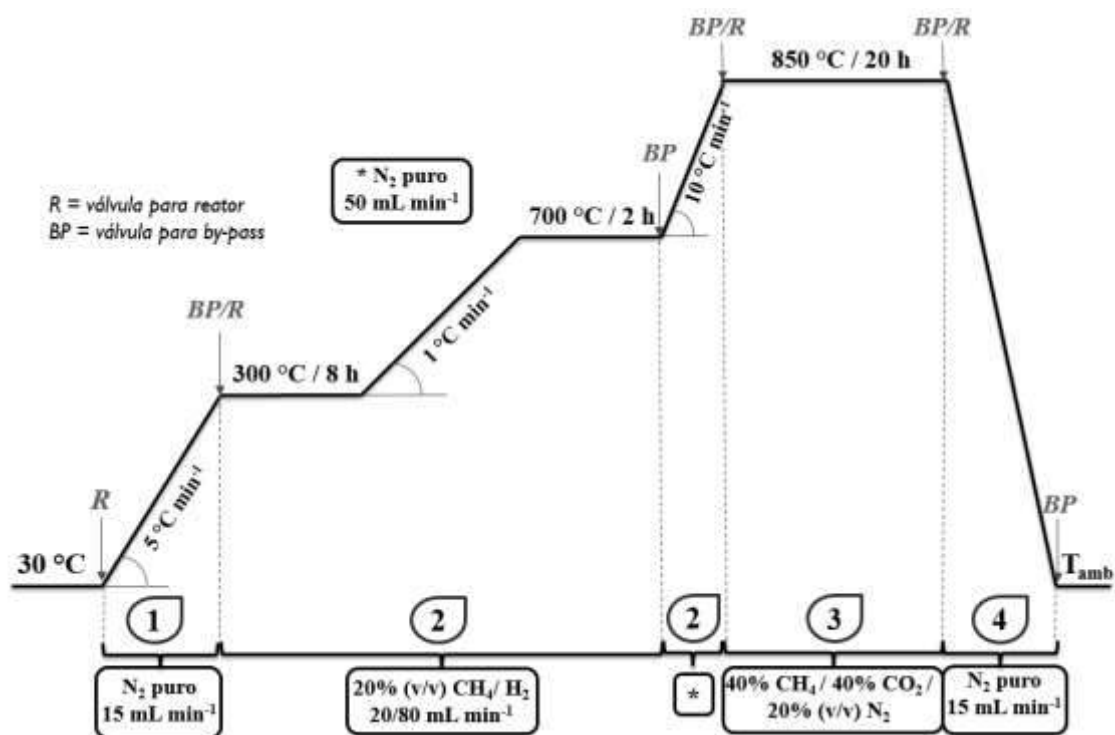


Figura 3.6 – Esquema representativo dos testes catalíticos com os carbetos com e sem níquel, mostrando as etapas de aquecimento (1), carburização *in situ* e aquecimento (2), reação de reforma seca do metano (3) e resfriamento (4).

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa em linha empregando um cromatógrafo GC-2014 da Shimadzu dotado de dois detectores de condutividade térmica (TCD), duas colunas cromatográficas para separação dos produtos e reagentes da reação e um detector por ionização de chama (FID). A primeira injeção dos produtos no cromatógrafo foi realizada após 0,5 h do início da reação, sendo então realizada uma nova injeção a cada 1,5 h, totalizando 14 análises por cada teste catalítico.

Os valores da conversão dos reagentes (CH₄ e CO₂) e da razão molar H₂/CO na corrente de saída, foram calculadas de acordo com as Equações 3.9.1 e 3.9.2, respectivamente, onde X_r é a conversão do reagente r , n_r a quantidade de matéria do reagente r na corrente de saída, n_r^0 é quantidade de matéria do reagente r na alimentação, $R_{H_2/CO}$ é a razão H₂/CO e n_{CO} e n_{H_2} é a quantidade de matéria de CO e H₂ na corrente de saída, respectivamente.

$$X_r = 1 - \frac{n_r}{n_r^0} \quad \text{Equação 3.9.1}$$

$$R_{H2/CO} = \frac{n_{H2}}{n_{CO}}$$

Equação 3.9.2

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Caracterização dos precursores

4.1.1 Difração de raios X (DRX)

O ácido molíbdico ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sintetizado de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.1 foi utilizado como precursor para a síntese dos nanobastões de MoO_3 . A amostra foi analisada por DRX afim de verificar a sua estrutura cristalina, sendo o difratograma obtido apresentado na Figura 4.1. Os picos de difração foram comparados com os disponíveis na literatura [48] tendo-se verificado somente os correspondentes ao $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#16-0497) monoclinico, com um crescimento preferencial dos cristais na direção [010].

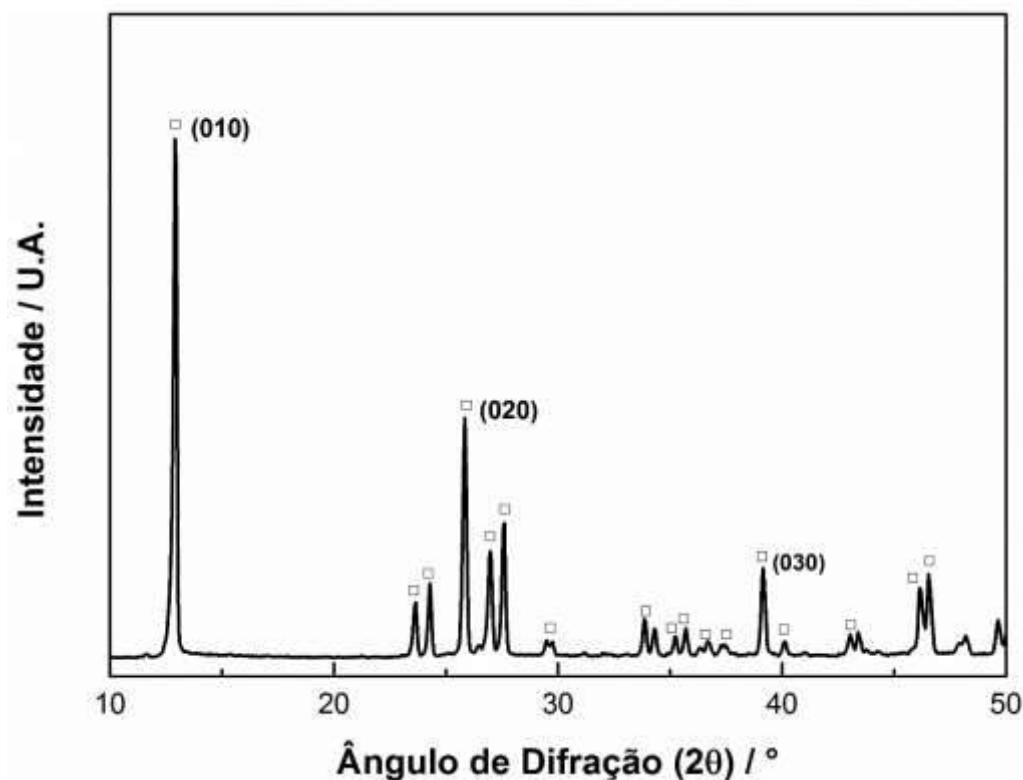


Figura 4.1 – Difratograma do ácido molíbdico (\square).

Os óxidos empregados na síntese dos carbetos, que foram sintetizados de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2, bem como o $\text{MoO}_3\text{-C}$ e o catalisador comercial Ni-C , foram analisados por DRX para identificar as fases cristalinas neles presentes. Os difratogramas obtidos encontram-se na Figura 4.2.

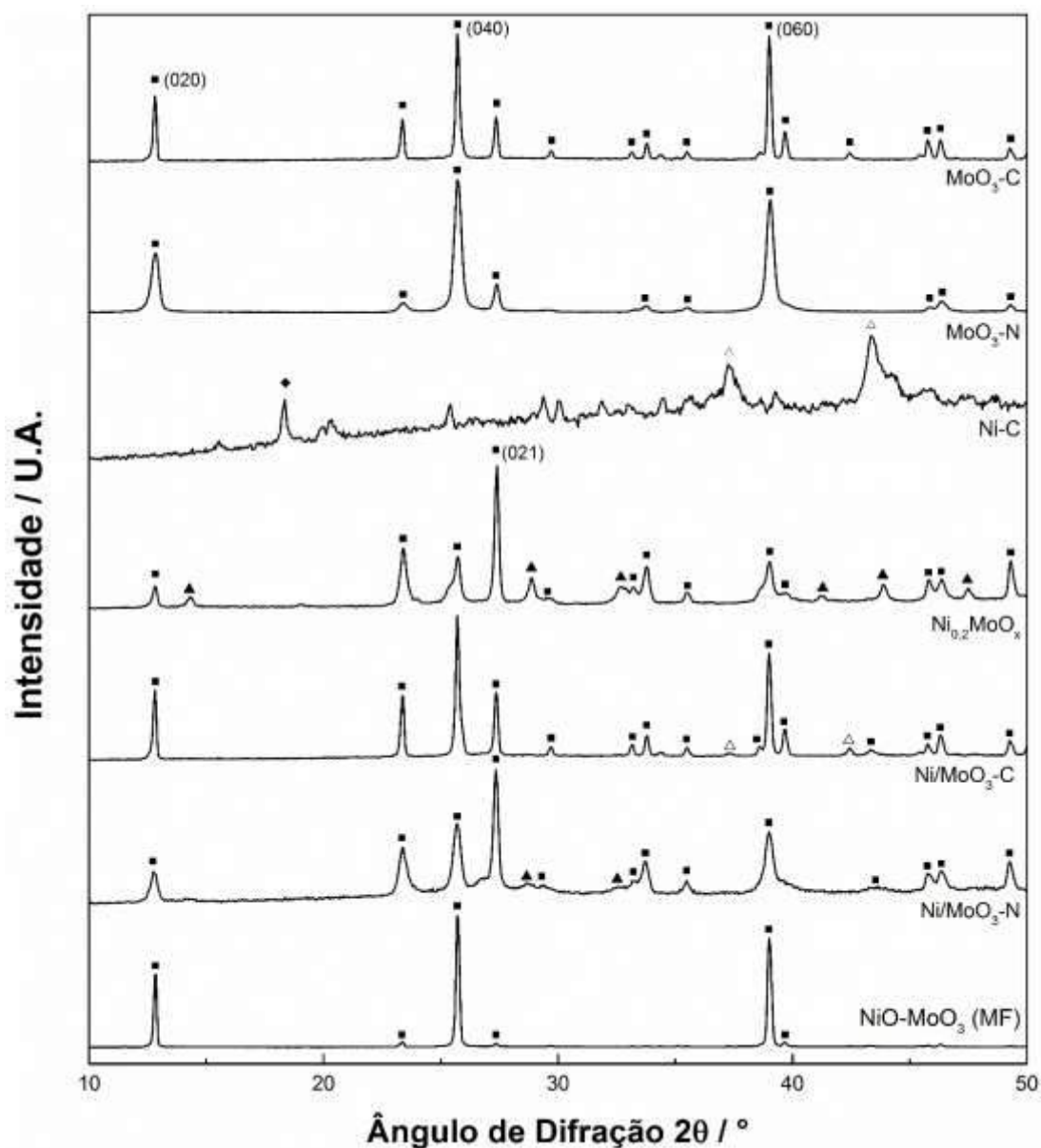


Figura 4.2 – Difratogramas das diversas amostras de óxidos empregados na síntese dos catalisadores avaliados na reforma seca do metano (MoO_3 (■), Al_2O_3 (◆), NiO (Δ) e NiMoO_4 (▲)).

Nas amostras $\text{MoO}_3\text{-C}$, $\text{MoO}_3\text{-N}$, $\text{Ni}_{0.2}\text{MoO}_x$, $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$, $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ e NiO-MoO_3 (MF) todo o molibdênio se encontra na forma de $\alpha\text{-MoO}_3$ (PDF#05-0508),

que possui sistema cristalino ortorrômbico e pertencente ao grupo espacial *Pbmn*, sendo esta a fase mais termodinamicamente estável dos óxidos de molibdênio [51]. Para o óxido preparado por coprecipitação, $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$, todo o níquel está na forma de NiMoO_4 (PDF#33-0948), confirmando o resultado apresentado na literatura [16].

Os precursores preparados por impregnação ao ponto úmido apresentaram resultados diferentes para as fases contendo níquel: o difratograma do $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$ apresentou picos com baixa intensidade de difração do NiO (PDF#47-1049), indicando que parte deste óxido pode estar com tamanho de cristalito abaixo do limite de detecção o que sugere que se encontra com elevada dispersão; já no difratograma do $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ apenas há picos de baixa intensidade relativos ao NiMoO_4 sugerindo que a estrutura peculiar do $\text{MoO}_3\text{-N}$ favoreceu a reação entre os óxidos. Porém não se pode afirmar que todo o Ni está na forma do óxido NiMoO_4 pois, caso presentes, outras fases o podem estar sob a forma amorfa ou apresentar tamanho de cristalito inferior ao limite de detecção do equipamento.

Os resultados referentes às amostras $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$ e $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ evidenciam que a morfologia de nanobastões facilita que o Ni e o Mo estejam na mesma rede cristalina, pois ambas foram sintetizadas utilizando exatamente o mesmo procedimento, porém apenas a amostra nanoestruturada apresentou picos de difração relativos ao NiMoO_4 .

A amostra NiO-MoO_3 (MF) apresentou picos muito intensos relativos aos planos (020), (040) e (060) do $\alpha\text{-MoO}_3$, fazendo com que picos de difração relativos ao NiO não sejam visíveis nesta escala.

O catalisador Ni-C apresentou um difratograma pouco cristalino, permitindo identificar a presença de NiO e Al_2O_3 .

O pico mais intenso das amostras $\text{MoO}_3\text{-C}$, $\text{MoO}_3\text{-N}$, $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$ e NiO-MoO_3 , ocorreu em $2\theta = 25,705^\circ$, relativo ao plano (040) do $\alpha\text{-MoO}_3$. Estas amostras apresentaram uma intensidade relativa de seus picos muito similares e um crescimento preferencial dos cristais de MoO_3 na direção (0k0), onde $k = 2, 4$ e 6 , indicando um crescimento anisotrópico destes cristais [48]. Para as amostras $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$ e $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ o pico $2\theta = 27,334^\circ$, relativo ao plano (021) do $\alpha\text{-MoO}_3$, foi o mais intenso. Apesar destes dois materiais terem sido sintetizados empregando diferentes métodos, em ambos há a presença do NiMoO_4 , indicando que a formação deste óxido durante a calcinação altera a orientação preferencial dos cristais do $\alpha\text{-MoO}_3$.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET)

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra $\text{MoO}_3\text{-N}$ foi realizada de modo a verificar se a morfologia de nanobastões havia sido obtida ou não. A Figura 4.3 revela que foram obtidos nanobastões, sendo as suas dimensões (comprimento e largura) sendo destacadas nas micrografias.

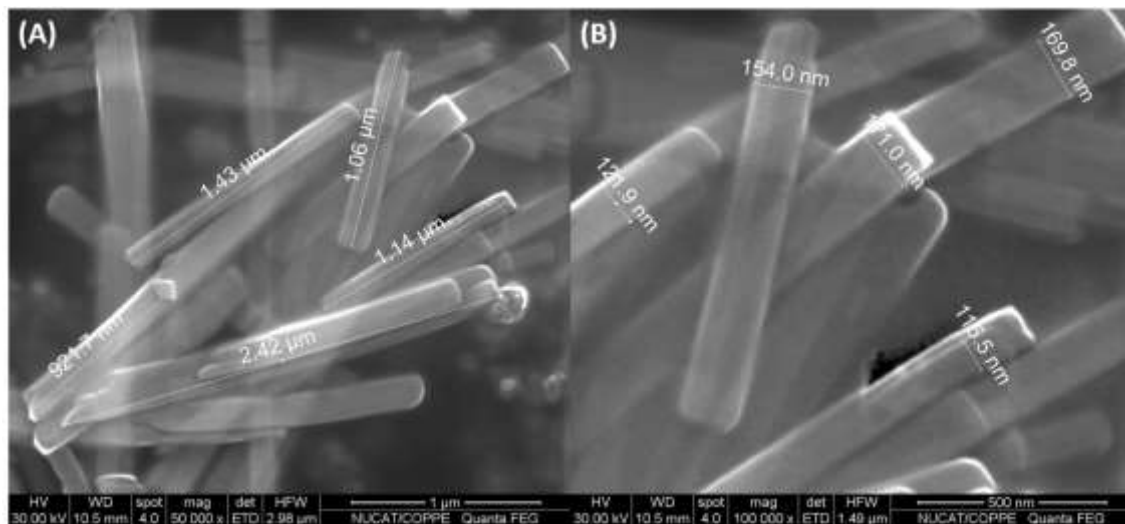


Figura 4.3 – Morfologia do precursor $\text{MoO}_3\text{-N}$. Mesma região da amostra ampliada 50 (A) e 100 (B) mil vezes.

As imagens mostram que o método de síntese levou, de fato, à formação dos nanobastões do MoO_3 que apresentou, na média, valores de comprimento e largura de 1,39 µm e 146 nm, respectivamente. Logo, como o comprimento é uma ordem de grandeza superior à largura, as estruturas podem ser consideradas como unidimensionais.

A morfologia do $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ também foi analisada por MEV, visto que na sua síntese o $\text{MoO}_3\text{-N}$ foi impregnado com a solução contendo o Ni e, posteriormente, calcinado. Assim, essa amostra foi analisada por MEV para verificar se a sua morfologia foi mantida após estas etapas, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.4.

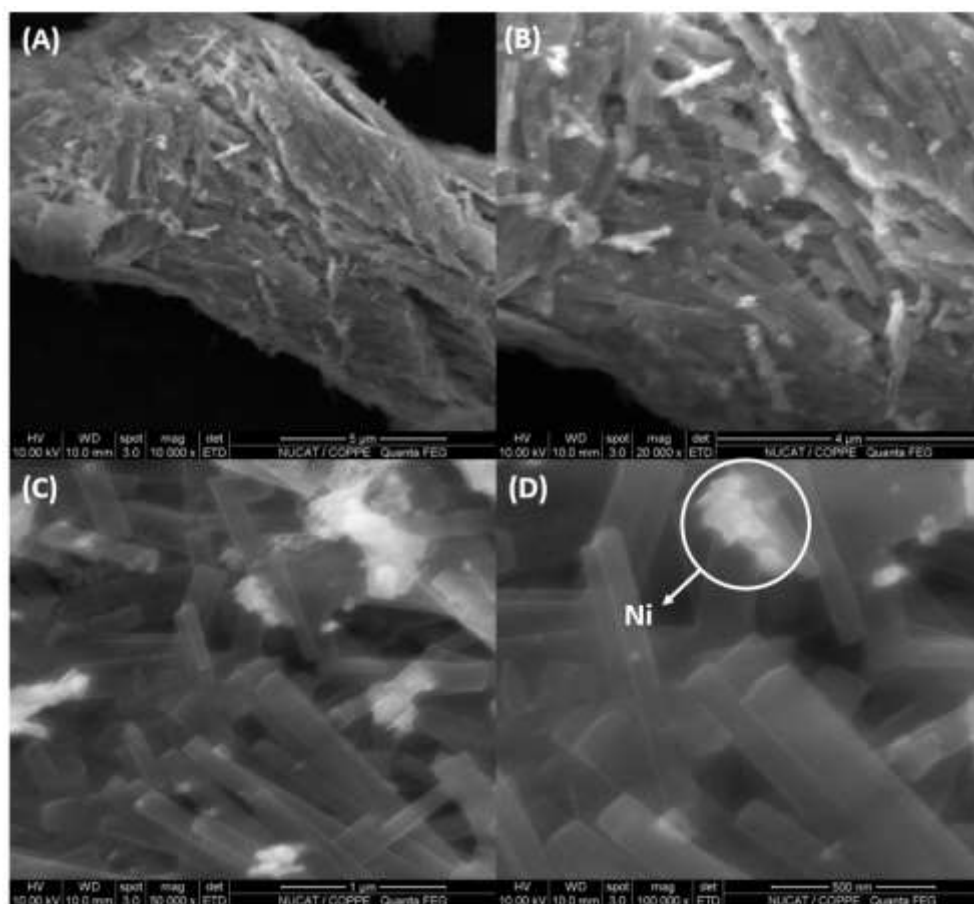


Figura 4.4 – Morfologia do precursor Ni/MoO₃-N. Mesma região da amostra ampliada 10 (A), 20 (B), 50 (C) e 100 (D) mil vezes.

A Figura 4.4 mostra que apesar da estrutura de nanobastões ter sido mantida após as etapas de impregnação e calcinação, ocorreu uma aglomeração. É possível observar também a presença de aglomerados de óxido de níquel (parte mais clara das micrografias) sobre os nanobastões, indicando que há um contato entre os óxidos. A Figura 4.5 apresenta uma micrografia de microscopia eletrônica de transmissão (MET) na qual o NiO é identificado empregando-se a técnica de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS). Este resultado evidencia que a metodologia de síntese adotada conduziu à formação de pequenas partículas de NiO. Assim, o fato de não ter difrações características de NiO no difratograma da amostra Ni/MoO₃-N pode ser explicado.



Figura 4.5 – Micrografia de MET para a amostra Ni/MoO₃-N.

Finalmente, a micrografia da Figura 4.5 mostra que as partículas de óxido de níquel estão, de fato, depositadas sobre os nanobastões de MoO₃.

4.2 Catalisadores

4.2.1 Carburação à temperatura programada

A fim de investigar as temperaturas e fenômenos envolvidos durante a transformação óxido → carvão, a metodologia de TPC foi aplicada às seguintes amostras: MoO₃-C, MoO₃-N, Ni_{0,2}MoO_x, Ni/MoO₃-C e Ni/MoO₃-N. Os perfis de formação de água ($m/z = 18$) e CO ($m/z = 28$) obtidos por espectroscopia de massas em linha são apresentados na Figura 4.6.

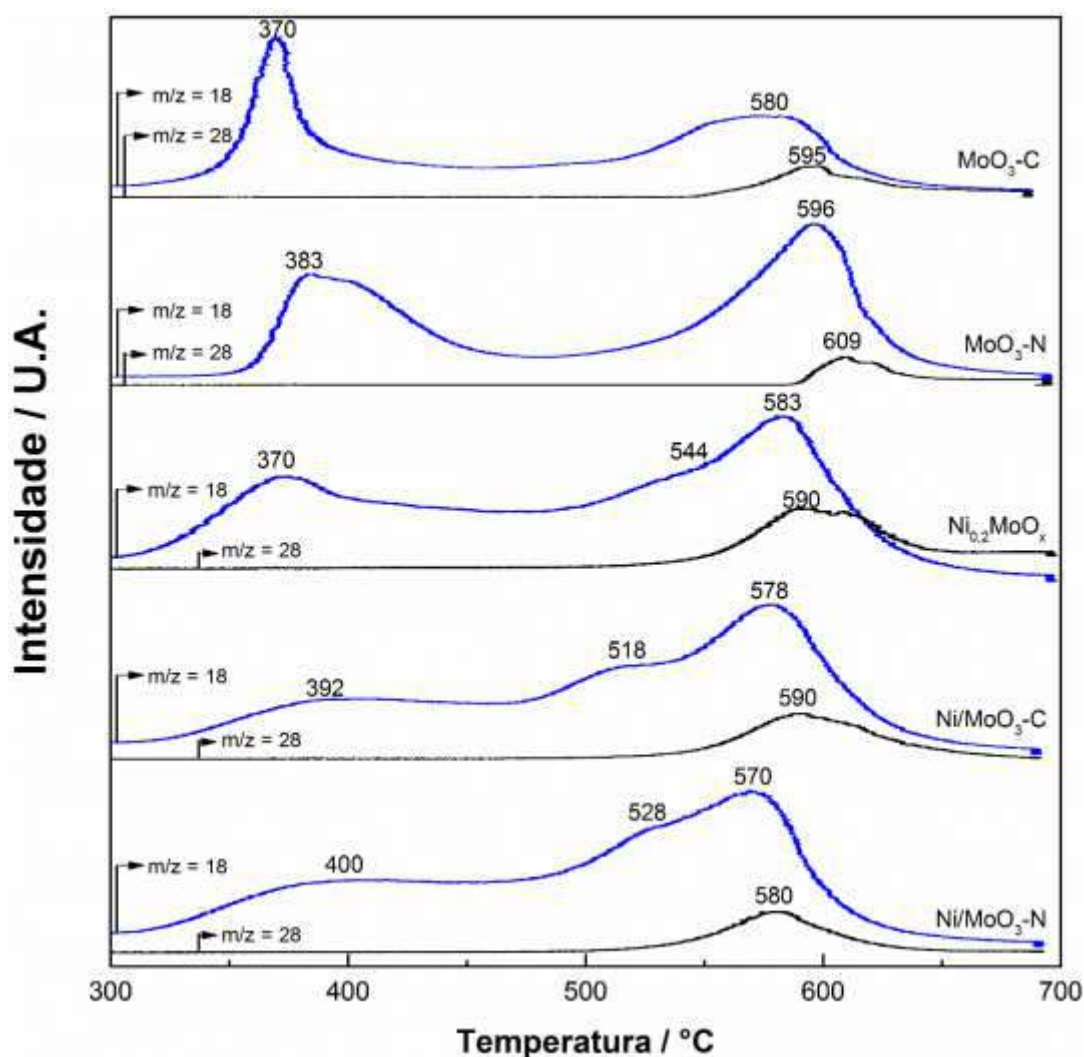


Figura 4.6 – Perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante o TPC das amostras: MoO₃-C, MoO₃-N, Ni_{0.2}MoO_x, Ni/MoO₃-C e Ni/MoO₃-N. Para cada amostra a linha superior representa o perfil de H₂O ($m/z = 18$) e, a linha inferior, o perfil de CO ($m/z = 28$).

Os perfis de carburação dos óxidos MoO₃-C e MoO₃-N apresentam dois picos para o sinal $m/z = 18$ (H₂O) e um para $m/z = 28$ (CO). Os valores dos máximos do primeiro pico do sinal da H₂O para MoO₃-C e MoO₃-N estão localizados a 370 e 383 °C, respectivamente, e correspondem à redução MoO₃ → MoO₂ [52]. Este resultado não está de acordo com os apresentados na literatura para a redução a temperatura programada (TPR) com H₂ para o MoO₃ mássico, nos quais o pico de redução MoO₃ → MoO₂ ocorre em temperaturas mais elevadas, na faixa de 640 a 735 °C [19, 17, 53].

Uma possível explicação para a diferença no máximo da temperatura da reação $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ observada neste trabalho e as reportadas na literatura, pode estar associada ao procedimento de carburação adotado. Com efeito, conforme detalhado na Seção 3.5 (Figura 3.6) a temperatura do $\text{MoO}_3\text{-C}$ ou $\text{MoO}_3\text{-N}$ é, numa primeira etapa, elevada até 300 °C sob corrente de N_2 para, em seguida, permanecer nesta temperatura por um período de 8 h sob ação de uma corrente de 20% (v/v) CH_4/H_2 . Pode-se, com base em resultados da literatura [51], supor que nestas condições parte do MoO_3 seja transformado em $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, um bronze de molibdênio. Dessa forma, ao se elevar a temperatura à taxa de 1 °C min^{-1} , o hidrogênio absorvido e presente no $\text{H}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ poderia desorver ou reduzir o MoO_3 , sendo esta última hipótese a mais coerente com a baixa temperatura de redução a MoO_2 observada.

Já o máximo do segundo pico de formação de água durante o TPC de $\text{MoO}_3\text{-C}$ e $\text{MoO}_3\text{-N}$ ocorre nas temperaturas de 580 e 596 °C, respectivamente. Esses picos de formação de H_2O são acompanhados por picos de formação de CO , cujos máximos ocorrem em 595 e 609 °C, respectivamente, indicando a ocorrência de reações simultâneas de redução e carburação que promovem a transformação $\text{MoO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$ [41].

A carburação da amostra $\text{MoO}_3\text{-N}$ foi estudada *in situ* por microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo as micrografias obtidas a 300 e 700 °C apresentadas na Figura 4.7. Conforme se pode observar na Figura 4.7-A, o aquecimento até 300 °C sob corrente de N_2 não afeta o tamanho e/ou morfologia dos nanobastões de $\alpha\text{-MoO}_3$. No entanto, após aquecimento até 700 °C sob corrente 20% (v/v) CH_4/H_2 observa-se que as partículas antes lisas, passaram a apresentar porosidade.

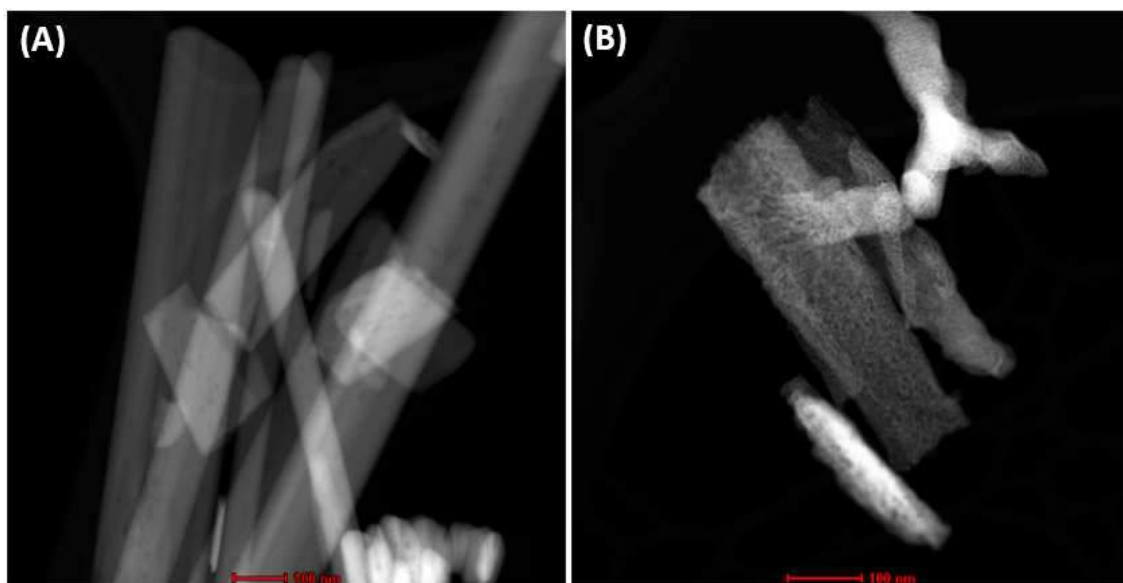


Figura 4.7 – Micrografias de MET para a amostra $\text{MoO}_3\text{-N}$ a 300 °C sob vazão de N_2 puro (A) e a 700 °C sob mistura de carburação (B).

Apesar dos poros visíveis na micrografia (B), fica claro que a estrutura de nanobastões não foi alterada durante a etapa de carburação, demonstrando a sua estabilidade térmica.

Já para as amostras com Ni os primeiros picos da água se tornaram menos intensos e pronunciados, com o valor máximo ocorrendo a 370, 392 e 400 °C para $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$, $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$ e $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$, respectivamente. Observa-se que nestas temperaturas apenas o $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$ apresenta um pico bem definido e isto pode ser explicado pelo fato de que nessa amostra a maior parte do Ni está na forma NiMoO_4 (Figura 4.2), e este óxido se reduz em temperaturas na faixa de 250-400 °C, podendo formar Ni^0 e MoO_2 [53]. Já para os precursores $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$ e $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ não há um pico de H_2O bem definido nesta região, o que indica que o NiO e as partículas de MoO_3 de menor tamanho podem estar sendo reduzidas simultaneamente nestas amostras. Este resultado também evidencia que nem todo o Ni presente na amostra $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ está sob a forma do óxido NiMoO_4 pois, caso estivesse, observar-se-ia um pico de H_2O semelhante ao obtido para o $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$.

Para as amostras $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$ e $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ o segundo pico de H_2O ocorre a temperaturas maiores (544 e 528 °C, respectivamente) e de forma menos pronunciada do que para o $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$ (518 °C). Este resultado pode ser atribuído ao fato de que parte do Mo presente no $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$ e $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ estava sob a forma de NiMoO_4 , que é reduzido a uma temperatura menor do que o MoO_3 , visto que estes picos estão associados à redução

$\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ das partículas de MoO_3 de maior tamanho. Por último, os picos finais de formação de água que ocorrem na faixa de temperatura de 570 a 583 °C são acompanhados pelos picos de CO que ocorrem de 580 a 590 °C, levando à transformação $\text{MoO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$ [41].

4.2.2 Carburação seguida de DRX e espectroscopia Raman

A identificação das fases cristalinas das diversas amostras obtidas após a etapa de carburação foi efetuada empregando-se DRX. É importante ressaltar que apenas as amostras $\text{Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Mo}_2\text{C-N}$ foram passivadas anteriormente à realização da análise de difração de raios X. Os difratogramas das diversas amostras após a etapa de carburação são apresentados na Figura 4.8, a seguir.

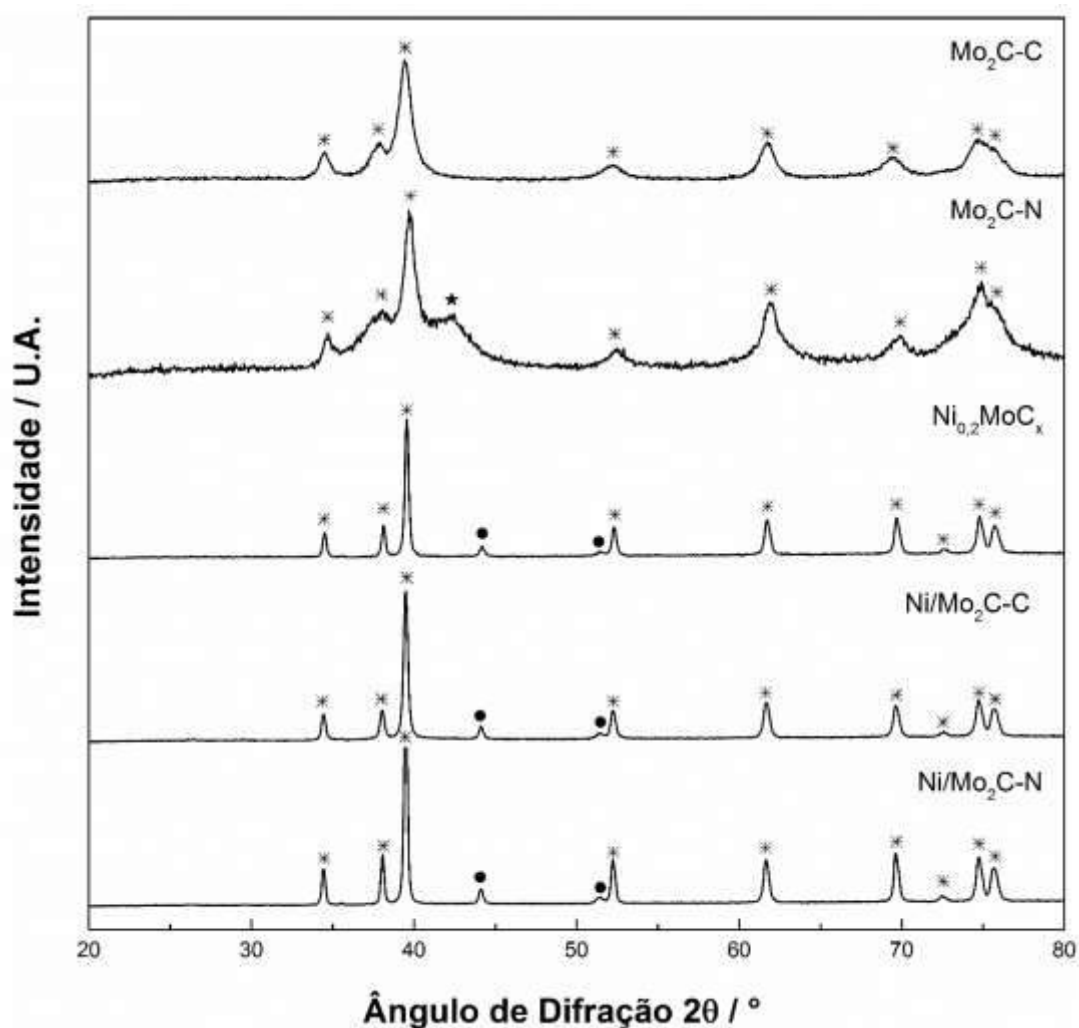


Figura 4.8 – Difratogramas das amostras $\text{Mo}_2\text{C-C}$, $\text{Mo}_2\text{C-N}$, $\text{Ni}_{0.2}\text{MoC}_x$, $\text{Ni/Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Ni/Mo}_2\text{C-N}$ carburadas ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (*), MoC (★) e Ni^0 (●)).

Observa-se, nos difratogramas da Figura 4.8, que no caso da amostra Mo₂C-C os carbeto obtidos apresentaram apenas picos relativos ao β -Mo₂C (PDF#35-0787). Já no Mo₂C-N observa-se um pico relativo ao α -MoC (PDF#08-0384) além daqueles pertencentes ao β -Mo₂C, que pode ser consequência da formação do bronze H_xMo_yO_z durante as 8 h sob corrente 20% (v/v) CH₄/H₂, pois quanto mais bronze formado, maior a quantidade de α -MoC_{1-x} presente [54]. Este resultado também indica que a morfologia de nanobastões favorece a formação do bronze em maior extensão, pois na amostra Mo₂C-C não foi observado a formação do α -MoC no seu difratograma.

Os difratogramas das amostras Ni_{0,2}MoC_x, Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N apresentam, além das difrações características do β -Mo₂C, difrações relativas ao Ni⁰ (PDF#04-0850). Como estas amostras não foram passivadas após a etapa de carburação, os resultados de DRX sugerem que durante a carburação houve a formação de carbono pirolítico proveniente da decomposição do metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) que recobriu o carbeto formado, protegendo-o da oxidação quando da sua exposição à atmosfera.

Com o objetivo de avaliar se ocorreu a formação de carbono pirolítico na superfície das amostras durante a etapa de carburação [40], as mesmas também foram analisadas imediatamente após a sua síntese por espectroscopia Raman, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.9.

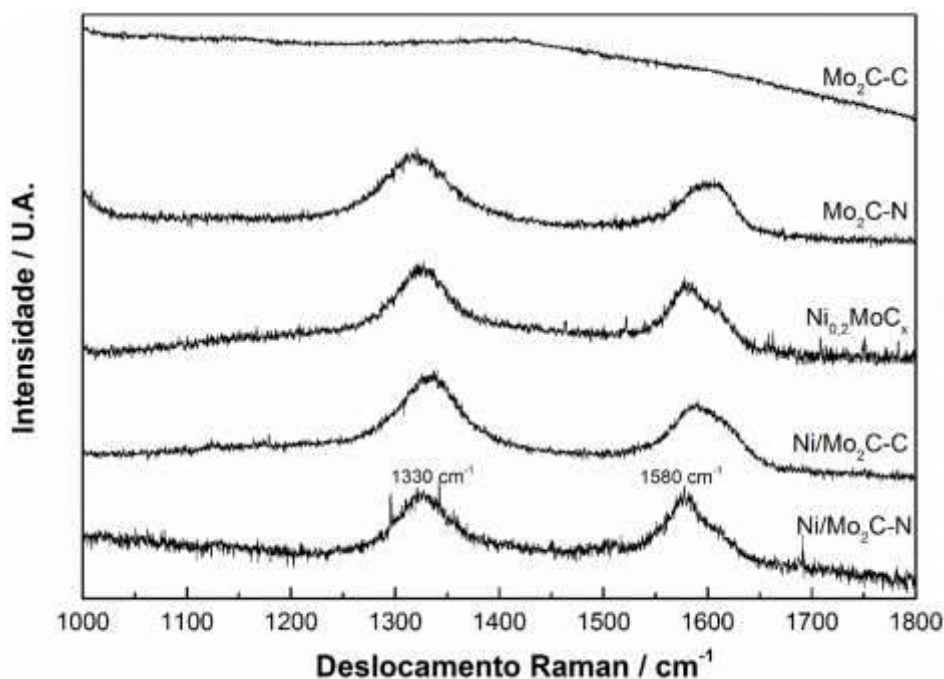


Figura 4.9 – Análise de espectroscopia Raman das amostras Mo₂C-C, Mo₂C-N, Ni_{0,2}MoC_x, Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N.

A Figura 4.9 mostra que enquanto a amostra Mo₂C-C não apresenta nenhuma banda na região entre 1000 e 1800 cm⁻¹, as amostras Mo₂C-N, Ni_{0,2}MoC_x, Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N apresentam duas bandas localizadas em 1330 e 1580 cm⁻¹ e que estão associadas, respectivamente, às chamadas bandas D e G do carbono. A presença dessas duas bandas evidencia que enquanto na amostra nanoestruturada e nas amostras contendo Ni houve a formação de carbono pirolítico durante a etapa de carburação, na amostra Mo₂C-C, não. A formação do carbono pirolítico está associada à decomposição do metano (CH₄ → C + 2H₂) que é favorecida a elevadas temperaturas e na presença do Ni [19, 45]. A morfologia de nanobastões do MoO₃ parece favorecer essa reação, visto que entre as amostras sem níquel apenas a Mo₂C-N apresentou as bandas D e G do carbono pirolítico na análise de espectroscopia Raman.

4.2.3 Fisissorção de N₂ e quimissorção de CO

Os valores de área específica e de quimissorção de CO obtidos para as amostras após a carburação são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1– Área específica e quantidade de matéria de CO quimissorvida após a carburação.

Amostra	Área específica (m ² /g)	Mols de CO (μmol CO/g de amostra)
Mo ₂ C-C	167	691
Mo ₂ C-N	76	425
Ni _{0,2} MoC _x	16	~ 0
Ni/Mo ₂ C-C	19	~ 0
Ni/Mo ₂ C-N	< 10	~ 0

O Mo₂C-C e o Mo₂C-N foram os únicos que apresentaram áreas específicas significativas, com valores de 167 e 76 m²/g, respectivamente. Este elevado valor de área específica está associado à formação de poros durante a reação de formação do β-Mo₂C, conforme observado na Figura 4.7 para carburação da amostra MoO₃-N. O menor valor de área específica do Mo₂C-N em relação ao Mo₂C-C e os baixos valores encontrados para as amostras Ni_{0,2}MoC_x, Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N podem ser explicados pela formação de carbono pirolítico proveniente da decomposição do CH₄ que conduz a um bloqueio/entupimento dos poros dos carbetos.

Os elevados valores de quimissorção de CO para as amostras Mo₂C-C e Mo₂C-N estão de acordo com o apresentado na literatura para condições semelhantes de carburação, visto que a rampa de temperatura de 1 °C min⁻¹ e o tempo isotérmico a 700 °C fazem com que o grau de carburação aumente [55]. Consequentemente, o número de sítios ativos com comportamento de metal nobre também aumenta, sendo estes os sítios responsáveis pela quimissorção da molécula de CO [55]. O resultado da análise de dessorção a temperatura programa (TPD) de CO para estas duas amostras se encontra no Apêndice A.

As amostras com Ni apresentaram valor de quimissorção de CO nulo, o que uma vez mais pode ser explicado pelo recobrimento total do carbeto formado pelo carbono pirolítico, o que foi evidenciado pela análise de Raman (Figura 4.9).

4.2.4 Avaliação Catalítica

4.2.4.1 Testes a 850 °C com vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ de 10/10/5 mL min^{-1}

Todos os catalisadores sintetizados foram avaliados na reação de reforma seca do metano empregando-se as condições comumente reportadas na literatura [14, 16, 34]. Além dos catalisadores sintetizados, duas amostras adicionais foram avaliadas: um catalisador comercial (Ni-C) e uma mistura física NiO-MoO₃ (MF).

Os valores de conversão de CH_4 e CO_2 e a razão H_2/CO obtidas ao longo do teste para as amostras Mo₂C-C e Mo₂C-N são apresentados nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12.

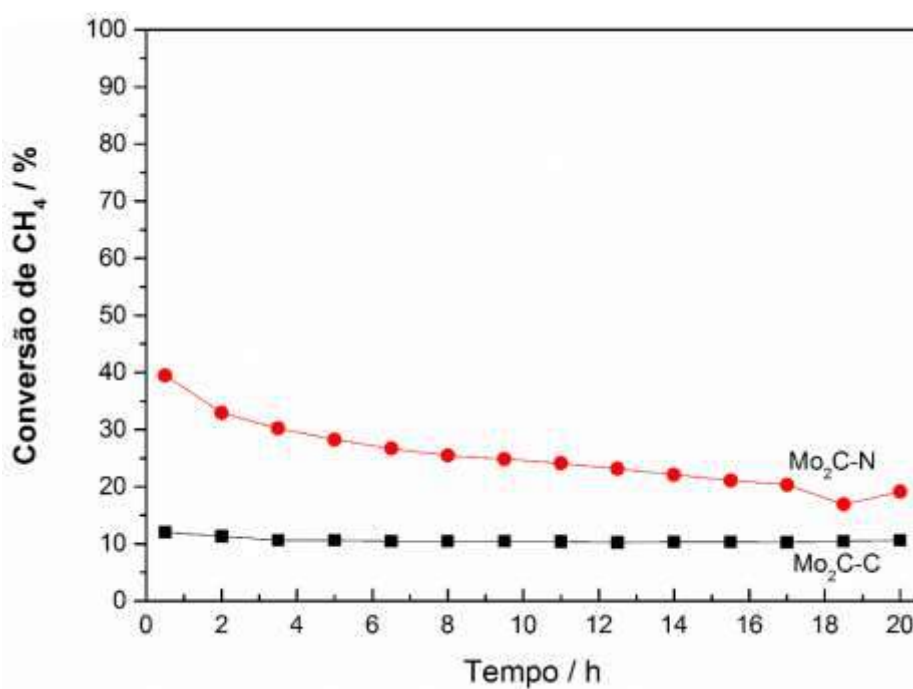


Figura 4.10 – Conversão de CH_4 em função do tempo para os catalisadores Mo₂C-C (■) e Mo₂C-N (●). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de 10/10/5 mL min^{-1} .

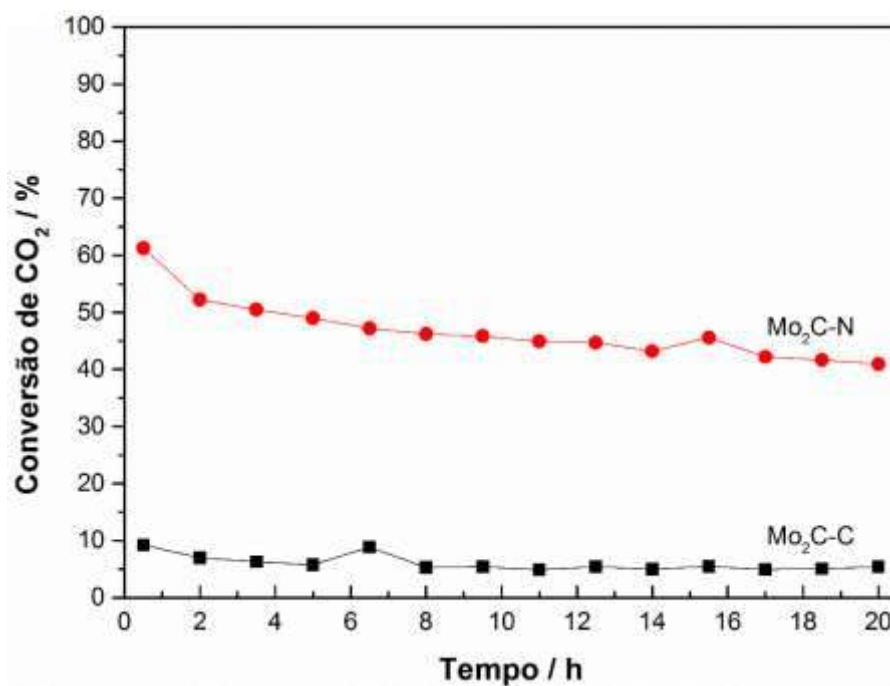


Figura 4.11 – Conversão de CO₂ em função do tempo para os catalisadores Mo₂C-C (■) e Mo₂C-N (●). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 10/10/5 mL min⁻¹.

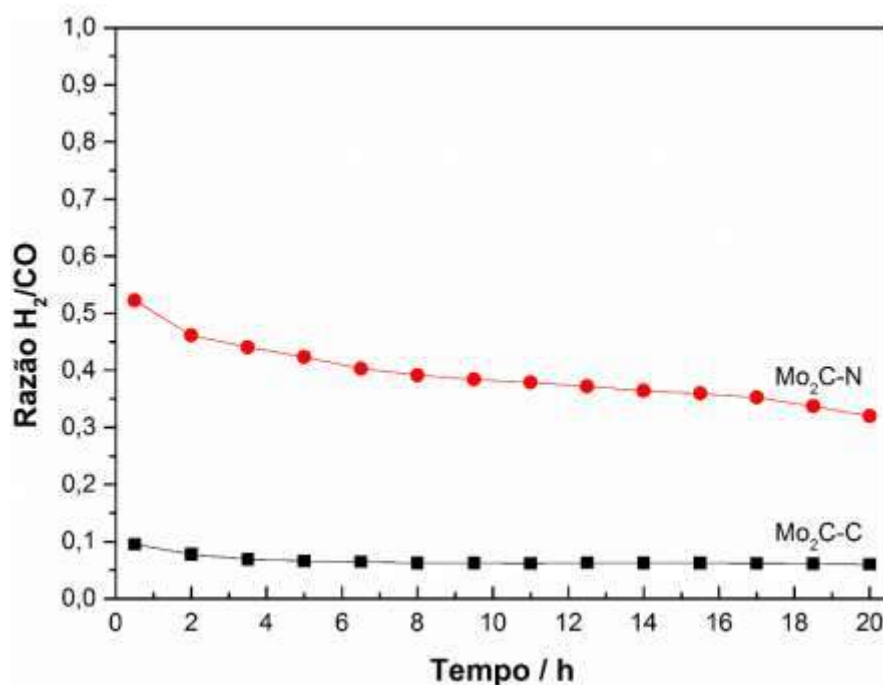
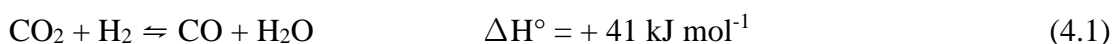


Figura 4.12 – Razão H₂/CO em função do tempo para os catalisadores Mo₂C-C (■) e Mo₂C-N (●). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 10/10/5 mL min⁻¹.

Analisando-se os valores das conversões dos reagentes fica aparente que o Mo₂C-C é, nas condições de reação empregadas, pouco ativo para a reação de reforma seca do metano. Entretanto, sabe-se da literatura que o mesmo apresenta altas conversões iniciais, mas desativa com o prosseguimento da reação [14, 34]. No caso do teste realizado, a primeira injeção do gás efluente do reator no cromatógrafo foi realizada após 0,5 h de reação, tempo suficiente para que o Mo₂C-C tivesse sofrido desativação e, desta maneira, não fosse possível observar elevados valores como os reportados na literatura. Já o Mo₂C-N apresentou conversões mais elevadas do que o Mo₂C-C, mas também desativou ao longo do tempo de campanha. Estes resultados estão de acordo com o relatado na literatura de que o β-Mo₂C só é ativo e estável para a DRM a altas pressões de operação [14, 34, 45, 56].

A razão H₂/CO apresentada na Figura 4.12 é, para os dois catalisadores, bem inferior a 1, valor esperado pela estequiometria da DRM. O fato da razão H₂/CO ser menor do que um pode ser atribuído à reação reversa de deslocamento gás-água, representada na reação (4.1)



Nas condições do teste catalítico esta reação está em equilíbrio termodinâmico [45] e ocorre em fase gasosa [57] independente da presença ou natureza do catalisador. A reação reversa de deslocamento gás-água faz com que parte do CO₂ alimentado ao reator reaja com o H₂ produzido na DRM, fazendo com que a razão H₂/CO fique abaixo de 1 e que a conversão do CO₂, em geral, seja maior do que a conversão do CH₄.

Os catalisadores tradicionalmente utilizados para reações de reforma, como os à base de Ni, costumam desativar devido à deposição de carbono na sua superfície durante a reação [34], o que conduz ao bloqueio dos sítios ativos e o entupimento do reator. Porém, no caso do β-Mo₂C a desativação observada está associada à sua oxidação a MoO₃ que ocorre devido à ativação da molécula de CO₂ [14, 16, 34, 45]. Com o intuito de avaliar este mecanismo, uma análise de TPSR de CO₂ foi realizada empregando o Mo₂C-C, sendo o resultado obtido apresentado na Figura 4.13.

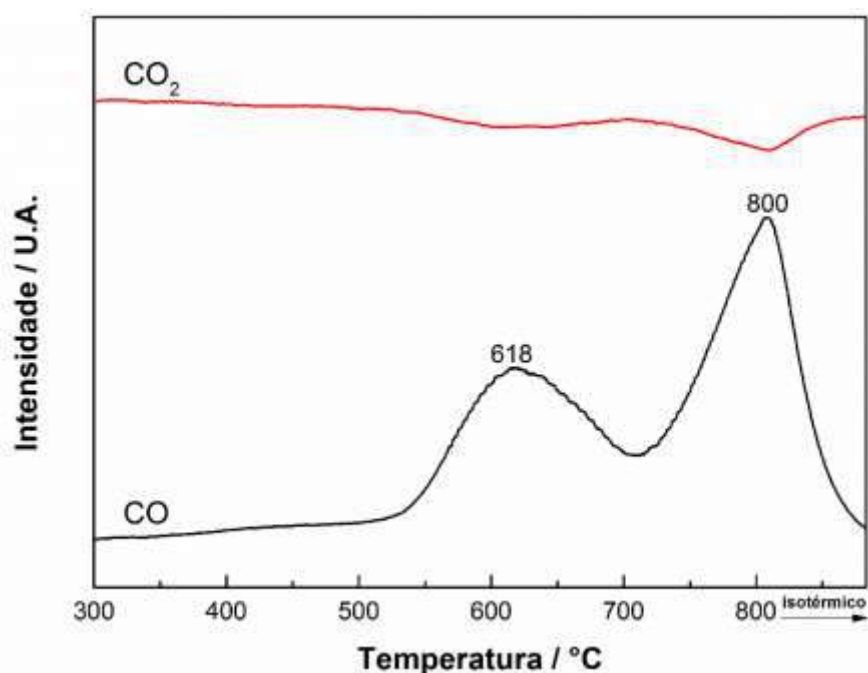


Figura 4.13 – TPSR de CO₂ empregando o Mo₂C-C. Condições de análise: P = 1 atm, taxa de aquecimento = 10 °C min⁻¹ e vazão de CO₂ de 50 mL min⁻¹.

A análise da Figura 4.13 revela que durante o aquecimento há duas regiões de consumo de CO₂ (m/z = 44) associadas à formação de CO (m/z = 28) cuja formação ocorre segundo:



O oxigênio formado reage, nas altas temperaturas de reação empregadas, com o β-Mo₂C, oxidando-o a MoO₂ que é pouco ativo para a DRM [14, 16, 34]. O primeiro pico de formação de CO está associado à oxidação da superfície do carbeto, enquanto que o segundo à oxidação da fase mássica [58].

Com o objetivo de confirmar a hipótese de que as amostras Mo₂C-N e Mo₂C-C se oxidaram a MoO₂, as mesmas foram analisadas por DRX imediatamente após o teste catalítico, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.14.

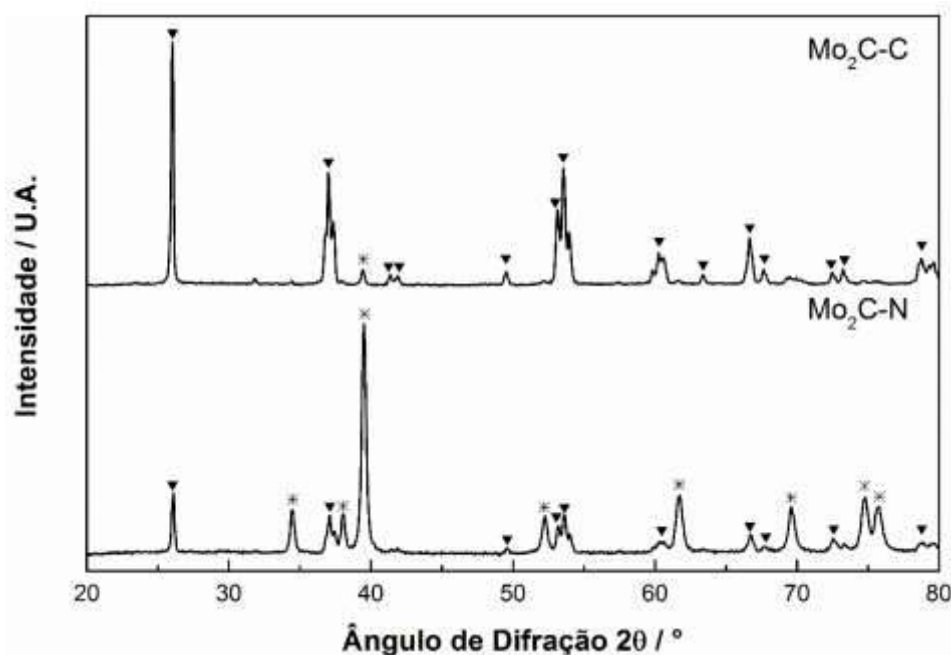


Figura 4.14 – Difratoogramas das amostras $\text{Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Mo}_2\text{C-N}$ após 20 h de reação nas condições: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$ (MoO_2 (▼) e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (*)).

Ambos os difratogramas da Figura 4.14 apresentam picos relativos ao MoO_2 (PDF#32-0671) confirmando que a desativação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ durante a reação de reforma seca provavelmente ocorrem devido à sua oxidação pelo CO_2 . Dos difratogramas pode-se inferir quanto à extensão da oxidação: o $\text{Mo}_2\text{C-C}$ apresenta picos muito intensos de MoO_2 e apenas um de baixa intensidade de difração relativo ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, indicando que a amostra está praticamente toda oxidada, explicando sua baixa atividade. Já o $\text{Mo}_2\text{C-N}$ ainda possui picos de difração relativos ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ com intensidade elevada, o que sugere que este material se oxidou em menor extensão e, portanto, apresentou uma desativação menos acentuada do que a do $\text{Mo}_2\text{C-C}$.

Tendo em vista os resultados apresentados, a diferença de estabilidade e atividade entre as amostras $\text{Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Mo}_2\text{C-N}$ pode estar associada à morfologia de nanobastões apresentada pelo último. Assim, para verificar se a morfologia é mantida mesmo após a reação, uma vez encerrado o teste de avaliação o catalisador foi analisado por MEV, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 4.15.

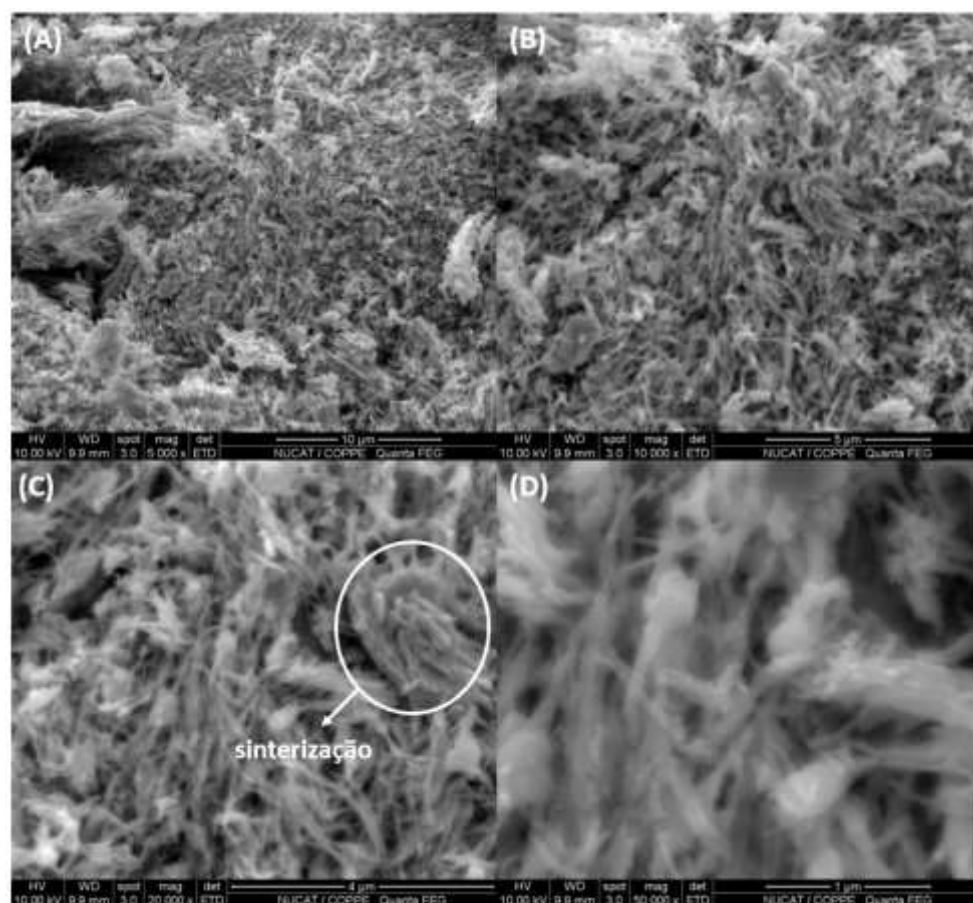


Figura 4.15 – Morfologia do catalisador $\text{Mo}_2\text{C-N}$ após 20 h de reação nas seguintes condições: $T = 850^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de 10/10/5 mL min^{-1} . Mesma região da amostra ampliada em 5 (A), 10 (B), 20 (C) e 50 (D) mil vezes.

Das micrografias da Figura 4.15 fica claro que houve perda parcial da morfologia dos nanobastões, além de serem visíveis regiões onde claramente ocorreu sinterização. A elevada temperatura do teste catalítico (850°C) e a presença de O_2 proveniente da decomposição do CO_2 , com consequente oxidação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ a MoO_2 , podem ser apontados como os fatores de perda da morfologia ao longo das 20 h de reação, visto que na temperatura final de carburação os nanobastões se mostraram termicamente estáveis, como apresentado na Figura 4.7.

O catalisador Ni-C também foi avaliado na reforma seca do metano, sendo que o objetivo deste teste foi comparar o seu desempenho ao dos carbetos $\text{Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Mo}_2\text{C-N}$ nas mesmas condições de reação. A conversão de CH_4 e CO_2 e a razão H_2/CO são apresentadas nas Figuras 4.16 e 4.17.

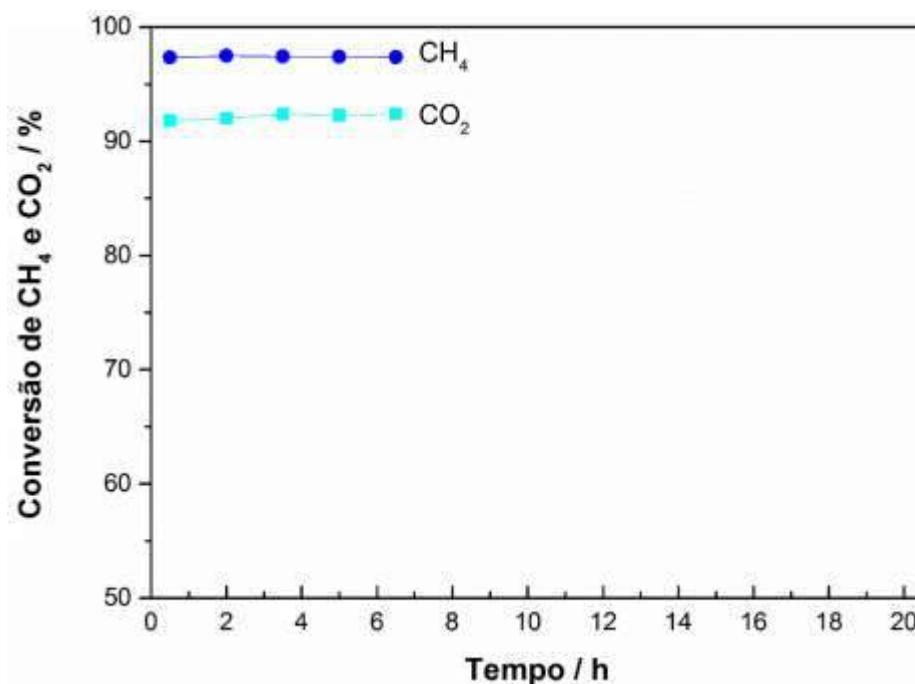


Figura 4.16 – Conversão de CH_4 e CO_2 em função do tempo para o catalisador Ni-C na reação de reforma seca do metano. Condições: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$.

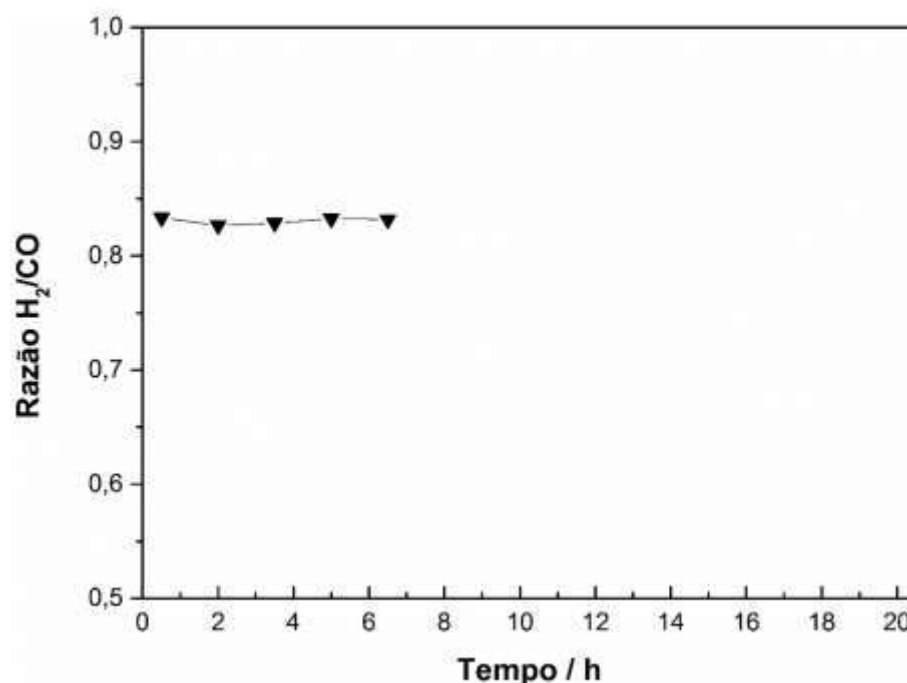
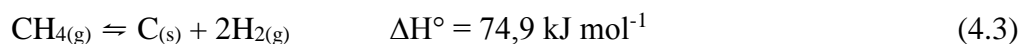


Figura 4.17 – Razão H_2/CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni-C na reação de reforma seca do metano. Condições: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$.

O Ni-C se mostrou muito ativo na DRM, porém após 6,5 h de reação o sistema apresentou um grande aumento na perda de carga e a reação teve que ser interrompida. O motivo desta perda de carga foi a formação de carbono filamental decorrente da decomposição do CH₄ catalisada pelo Ni [59], representada na reação (4.3), e que conduziu ao entupimento do reator. Outro fato que corrobora esta suposição é a observação de que a conversão de CH₄ foi maior do que a de CO₂ durante as 6,5 h de teste.



Ao abrir-se o forno constatou-se que de fato houve o entupimento do reator, devido à formação do carbono filamental, conforme mostrado na Figura 4.18.



Figura 4.18 – Reator entupido devido à formação de carbono filamental decorrente da decomposição do CH₄ no catalisador de Ni-C.

O carbetto de Ni_{0,2}MoC_x foi avaliado como catalisador na reação de reforma seca do metano sendo as conversões de CH₄ e CO₂ e a razão H₂/CO obtidas durante o teste apresentadas nas Figuras 4.19 e 4.20.

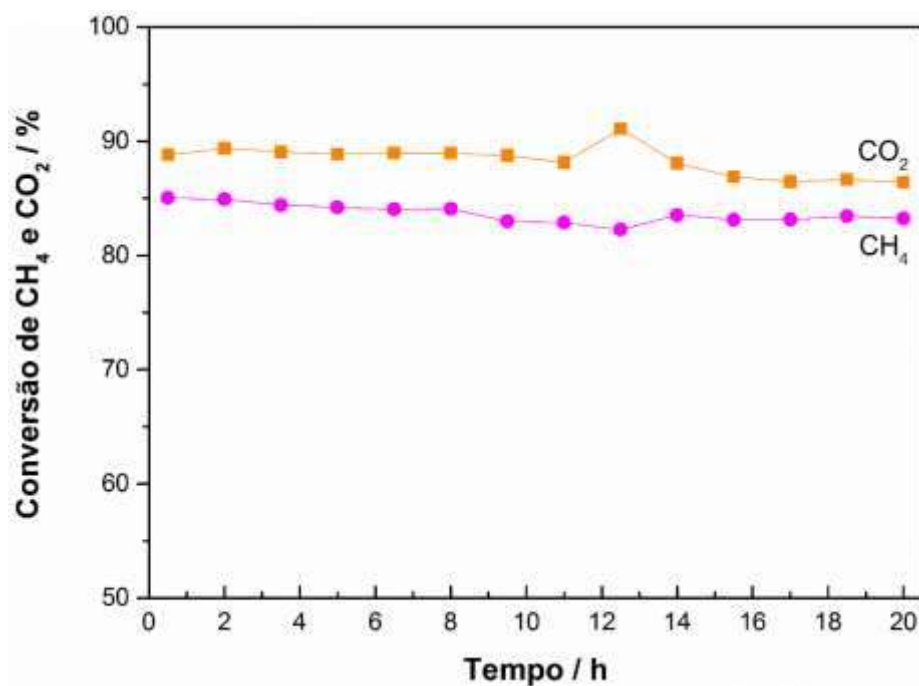


Figura 4.19 – Conversão de CH_4 e CO_2 em função do tempo de reação para o catalisador $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$. Condições de reação: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$.

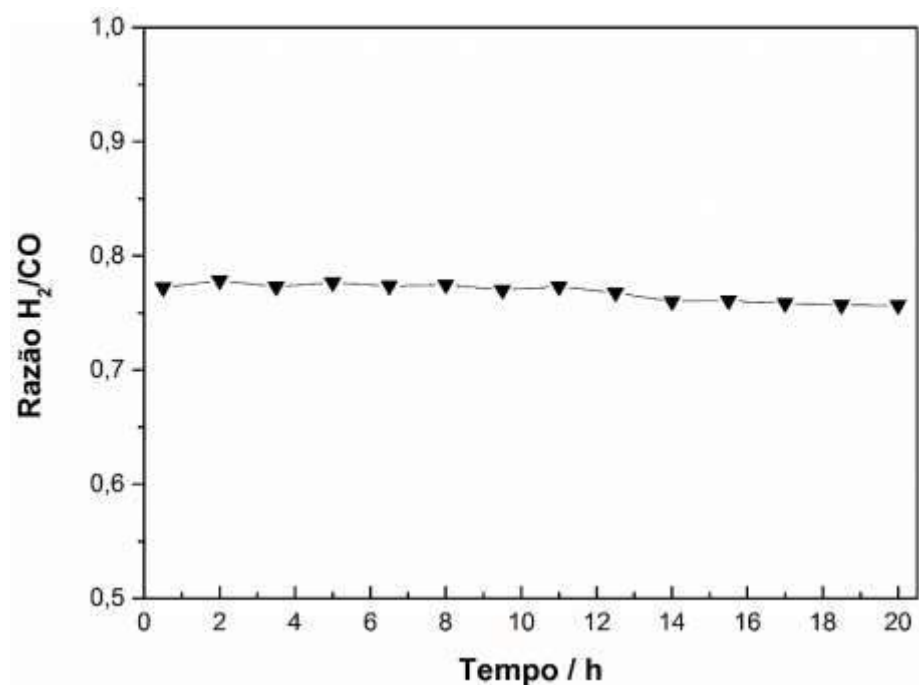
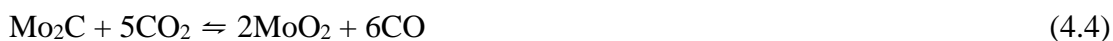
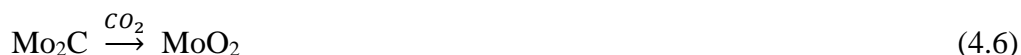


Figura 4.20 – Razão H_2/CO em função do tempo de reação para o catalisador $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$. Condições de reação: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$.

O $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ apresentou conversões de CH_4 e CO_2 elevadas e estáveis durante as 20 h de teste. Este resultado já era esperado pois o comportamento deste tipo de catalisador para a DRM é amplamente relatado na literatura [15, 16, 18, 19, 17, 60–63]. A estabilidade se dá pelo efeito de promoção entre o Ni e o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, no qual um ciclo de oxidação-recarburação é estabelecido [17]. Este ciclo pode ser representado pelas reações (4.4) e (4.5) [14]:



Conforme discutido, tanto o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ quanto o Ni sofrem, por diferentes razões, desativação na reação de reforma seca do metano. Com efeito, enquanto que o primeiro sofre desativação devido à oxidação pelo CO_2 , no segundo há a formação de carbono filamental oriundo da decomposição do CH_4 nos sítios do Ni. Assim, considerando-se que o catalisador $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ é, na verdade, constituído por $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni^0 (ver Figura 4.8) o que se pode supor é que as reações de oxidação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ pelo CO_2 (4.6) e de formação de carbono filamental nos sítios do níquel metálico (4.7) ocorrem de forma simultânea.



Se a taxa de oxidação do Mo_2C (4.6) for igual à taxa de decomposição do CH_4 (4.7) então todo o carbono formado no níquel é consumido na (re)carburação do MoO_2 e é estabelecido um ciclo de oxidação-recarburação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e o catalisador permanece estável [16–19]. Por outro lado, se as taxas de oxidação e formação de carbono filamental não foram iguais, o catalisador irá sofrer desativação.

Se a hipótese de que durante a reforma seca do metano empregando $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ há o estabelecimento de um ciclo de oxidação-recarburação que mantém o catalisador ativo for verdadeira, então pode-se esperar que o difratograma da amostra após a reação apresente apenas as difrações relativas ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni^0 , ou seja, as mesmas obtidas após a etapa de carburação (vide Figura 4.8). O resultado desta análise de DRX é apresentado na Figura 4.21.

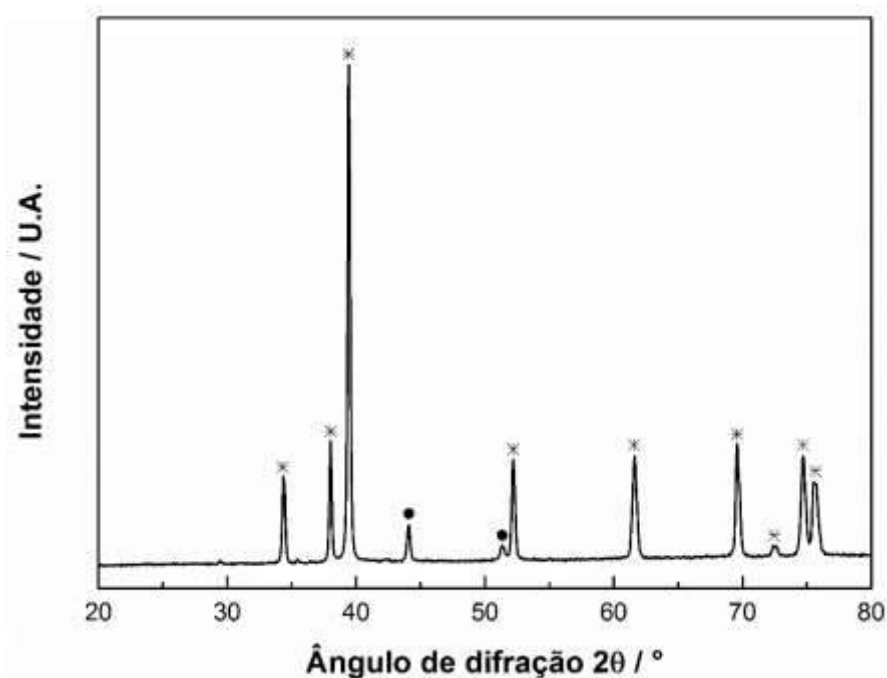


Figura 4.21 – Difratoograma da amostra de $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ após 20 h de reação. Condições de reação: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$ ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (*) e Ni^0 (•)).

Observa-se que as fases individuais de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni^0 foram preservadas, confirmado assim a hipótese levantada de durante a reação um ciclo de oxidação-recarburação é estabelecido. O tamanho de cristalito do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e do Ni^0 pôde ser calculado para a amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ antes e depois da reação empregando a equação de Scherrer, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Tamanho de cristalito para a amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ antes e após teste catalítico conduzido a $850\text{ }^\circ\text{C}$ e com vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$.

Amostra	$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (nm)	Ni (nm)
Carburada	41	34
Após teste catalítico	12% 46	23% 42

É possível observar que houve um ligeiro aumento no tamanho dos cristalitos de $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni, indicando que houve uma leve sinterização durante a DRM. Este resultado pode ser explicado quando se considera a elevada temperatura empregada no teste

catalítico (850 °C). Com efeito, pontos de sinterização também foram observados para a amostra Mo₂C-C após o teste, como mostrado nas micrografias da Figura 4.15.

De modo a se investigar se a estabilidade apresentada na reação de reforma seca pelo catalisador Ni_{0,2}MoC_x está associada a uma interação entre as partículas de β-Mo₂C e Ni⁰, a reação foi realizada empregando-se como catalisador a amostra Ni-Mo₂C (MF). Os resultados obtidos para as conversões de CH₄ e CO₂ e a razão H₂/CO ao longo do teste se encontram nas Figuras 4.22 e 4.23.

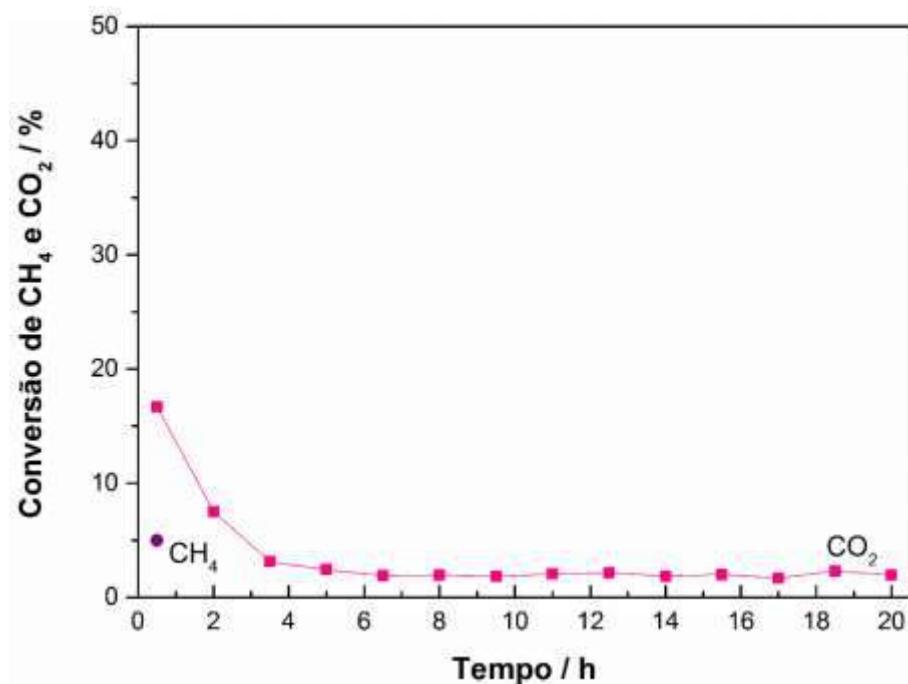


Figura 4.22 – Conversão de CH₄ e CO₂ em função do tempo de reação para o catalisador Ni-Mo₂C (MF). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 10/10/5 mL min⁻¹.

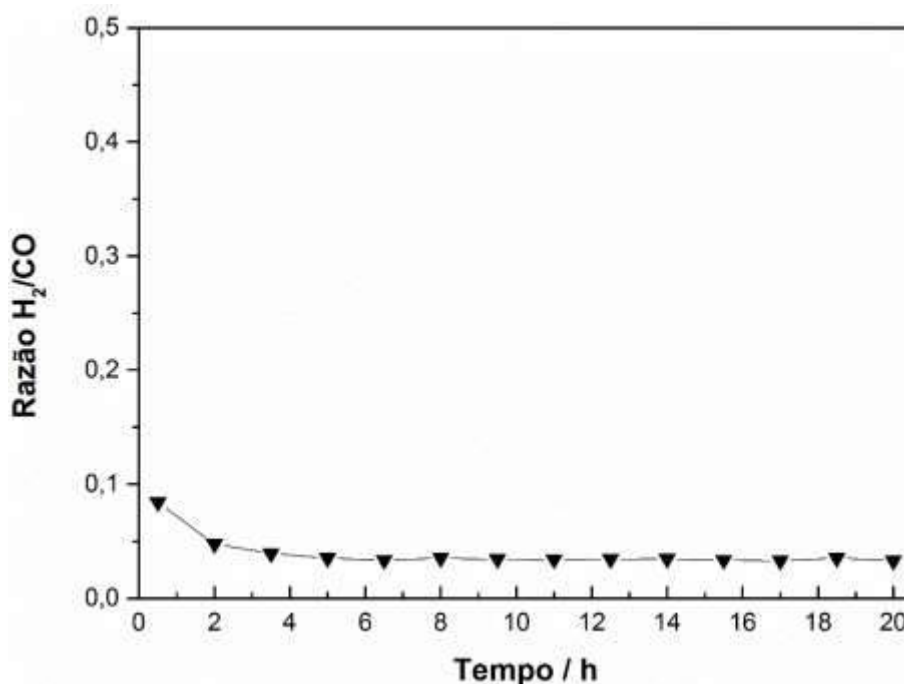


Figura 4.23 – Razão H₂/CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni-Mo₂C (MF). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 10/10/5 mL min⁻¹.

Verifica-se que a amostra é muito pouco ativa e estável para a DRM. Com cerca de 2 h de reação a conversão de CH₄ estava muito baixa, não tendo sido possível observar no cromatógrafo consumo desse reagente. Entretanto a conversão de CH₄ não foi nula já que a razão H₂/CO é superior a 0, indicando, portanto, consumo de metano.

A conversão do CO₂ ao longo das 20 h de reação sugere que a oxidação do β-Mo₂C a MoO₂ não foi total, pois, caso o fosse, este valor também deveria ser igual a 0. Para confirmar esta hipótese uma análise de DRX foi realizada na amostra após a reação, sendo o difratograma obtido reportado na Figura 4.24.

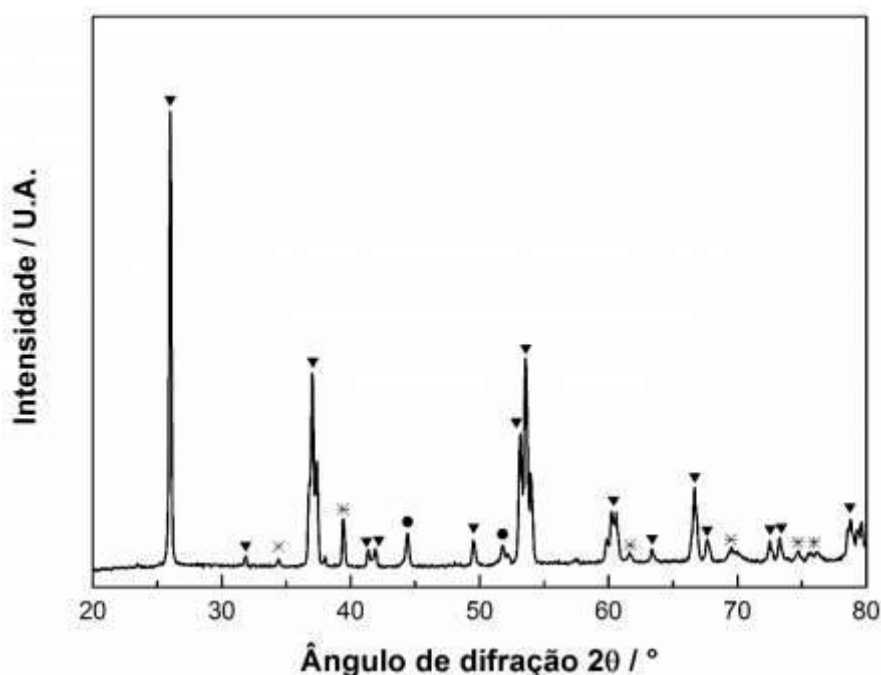


Figura 4.24 – Difratoograma da amostra Ni-Mo₂C (MF) após 20 h de reação nas condições: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 10/10/5 mL min⁻¹ (MoO₂ (▼), Ni⁰ (●) e β-Mo₂C (*)).

Observa-se na Figura 4.24 que a amostra Ni-Mo₂C (MF) apresenta um elevado grau de oxidação do β-Mo₂C já que as difrações relativas ao MoO₂ são muito intensas. O fato de haver difrações relativas à fase β-Mo₂C confirma que a oxidação do carbetto não foi total. Aparentemente as partículas de Ni foram preservadas durante o teste, sendo o tamanho de cristalito calculado de 48 nm, valor superior ao encontrado para a amostra Ni_{0,2}MoC_x.

Os resultados de atividade observados para a amostra Ni-Mo₂C (MF) permitem concluir que não basta simplesmente haver a presença de níquel metálico no carbetto de molibdênio para que o ciclo de oxidação-recarburização se estabeleça. Para que isso aconteça, deve haver um contato entre as partículas de níquel metálico e carbetto de molibdênio.

Os resultados de atividade das amostras Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N apresentados nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 parecem confirmar a hipótese de que um contato entre as partículas de Ni⁰ e β-Mo₂C é necessário, já que os catalisadores se mostraram ativos e estáveis na reação de reforma seca.

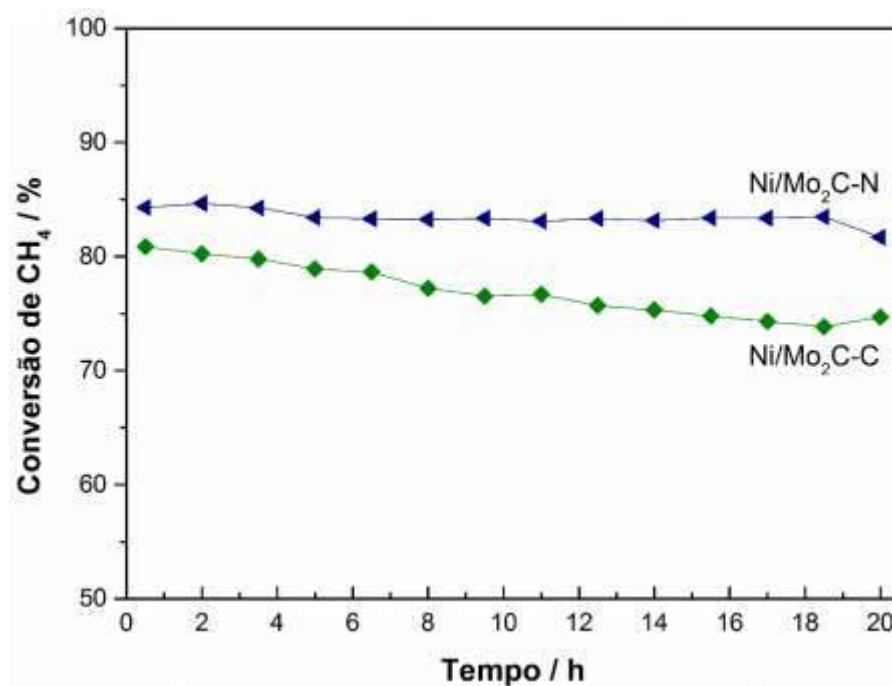


Figura 4.25 – Conversão de CH_4 em função do tempo de reação para os catalisadores $\text{Ni/Mo}_2\text{C-C}$ (♦) e $\text{Ni/Mo}_2\text{C-N}$ (◄). Condições de reação: $T = 850^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$.

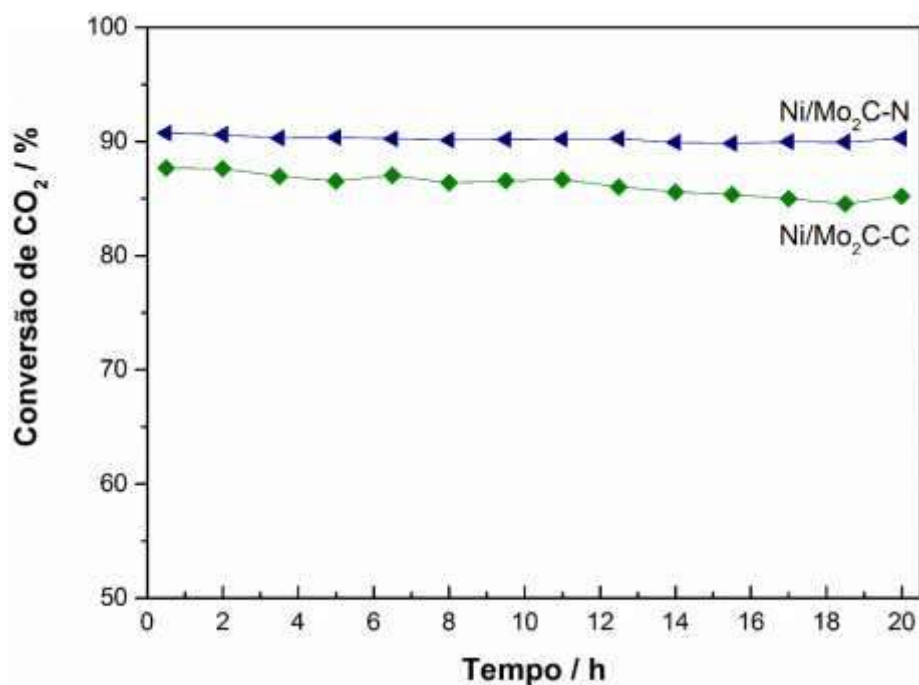


Figura 4.26 – Conversão de CO_2 em função do tempo de reação para os catalisadores $\text{Ni/Mo}_2\text{C-C}$ (♦) e $\text{Ni/Mo}_2\text{C-N}$ (◄). Condições de reação: $T = 850^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$.

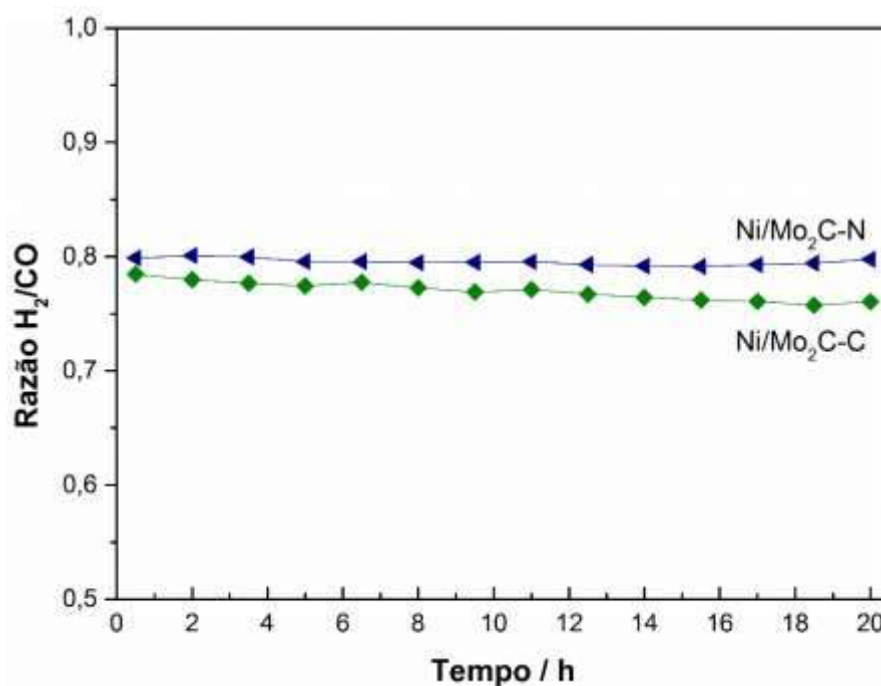


Figura 4.27 – Razão H₂/CO em função do tempo de reação para os catalisadores Ni/Mo₂C-C (♦) e Ni/Mo₂C-N (◄). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 10/10/5 mL min⁻¹.

Das Figura 4.25 e Figura 4.26 observa-se que enquanto que a amostra Ni/Mo₂C-N apresentou, durante as 20 h de reação, valores estáveis de conversão de CH₄ e CO₂, a amostra Ni/Mo₂C-C apresentou uma ligeira queda na conversão de CH₄ ao longo do teste. Esse resultado sugere que a morfologia do MoO₃ nanoestruturado promoveu um melhor contato entre as partículas de Ni e de carbeto do que a obtida para o MoO₃ comercial.

As amostras Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N foram analisadas por DRX após o teste de avaliação, sendo os difratogramas obtidos apresentados na Figura 4.28.

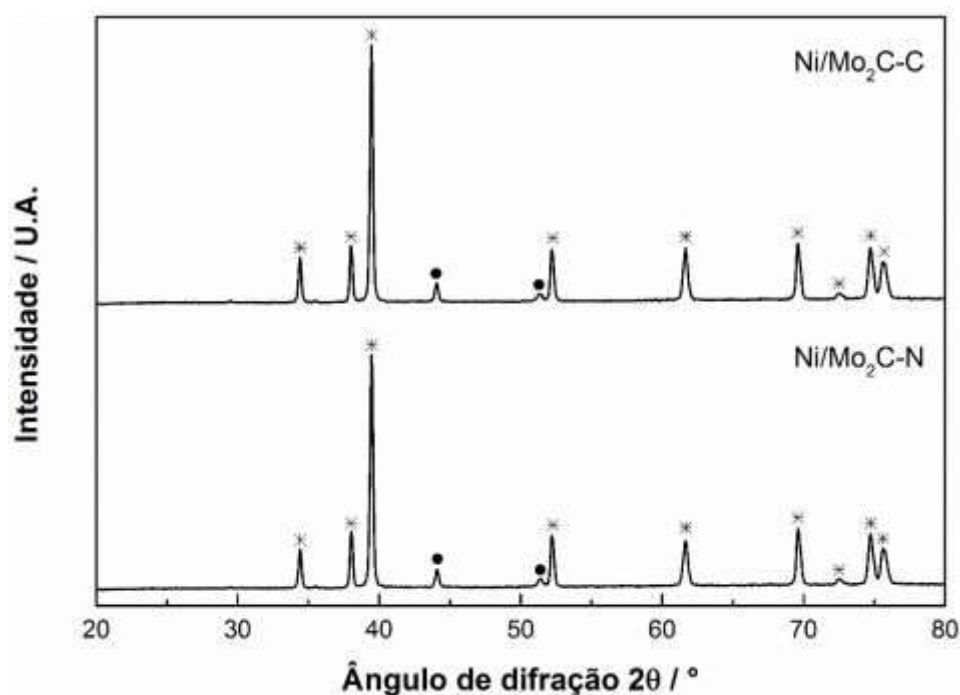


Figura 4.28 – Difrátogramas das amostras Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N após 20 h de reação nas condições: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão de CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 10/10/5 mL min⁻¹ (β-Mo₂C (*) e Ni⁰ (•)).

Pode-se observar na Figura 4.28 que os difratogramas das amostras Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N apresentam apenas as difrações relativas ao β-Mo₂C e ao Ni. Como somente estes picos de difração foram observados após a etapa de carburação, o resultado indica que não houve nenhuma mudança das estruturas cristalinas durante o teste catalítico nem que nenhuma amostra sofreu desativação. A partir dos difratogramas os tamanhos de cristalito do β-Mo₂C e do Ni foram calculados, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Tamanho de cristalito para as amostras Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N antes e após teste catalítico conduzido a 850 °C e com vazão de CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 10/10/5 mL min⁻¹

Amostra		β-Mo ₂ C (nm)	Ni (nm)
Ni/Mo ₂ C-C	Carburada	36	39
	Após teste catalítico	39% 50	13% 44
Ni/Mo ₂ C-N	Carburada	44	39
	Após teste catalítico	9% 48	5% 41

Assim como para a amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$, os catalisadores $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C}-\text{C}$ e $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C}-\text{N}$ apresentaram aumento no tamanho de cristalito tanto para o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ quanto para o Ni. O efeito de sinterização foi mais pronunciado no $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C}-\text{C}$, o que pode ter sido o motivo de uma maior queda na conversão do CH_4 e CO_2 para esta amostra, visto que o aumento no tamanho da partícula acarreta na diminuição do número de sítios do catalisador.

Os resultados até agora apresentados e discutidos levam a confirmar a hipótese de que o contato entre o Ni e o $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ é fundamental para que o ciclo de oxidação-recarburação se estabeleça de modo que o sistema permaneça estável ao longo da reação.

Com o objetivo de comprovar que a molécula de CH_4 se decompõe nos sítios de níquel, todos os catalisadores foram analisados por espectroscopia Raman após o teste catalítico, sendo os resultados apresentados na Figura 4.29.

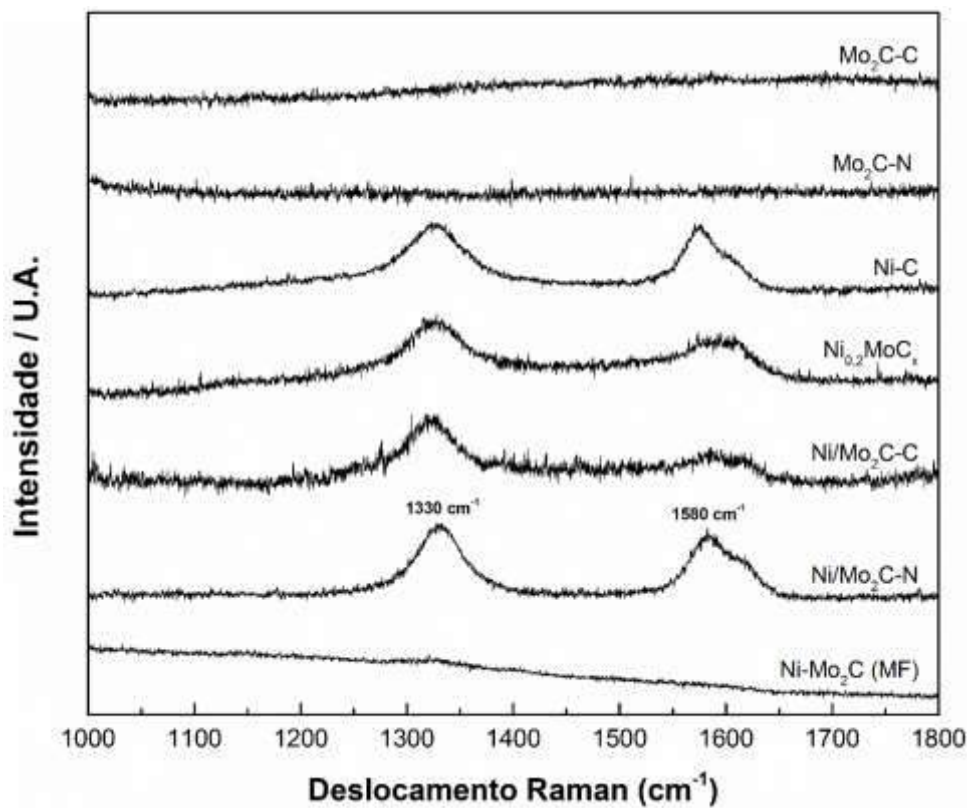


Figura 4.29 – Espectroscopia Raman das amostras $\text{Mo}_2\text{C}-\text{C}$, $\text{Mo}_2\text{C}-\text{N}$, $\text{Ni}-\text{C}$, $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$, $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C}-\text{C}$, $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C}-\text{N}$ e $\text{Ni}-\text{Mo}_2\text{C}$ (MF) após 20 h de reação nas condições: $T = 850^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $10/10/5\text{ mL min}^{-1}$.

Observa-se na Figura 4.29 que somente nos catalisadores que apresentaram conversões significativas após 20 h de reação foi possível observar as bandas relativas ao carbono pirolítico, localizadas em 1330 cm^{-1} (banda D) e 1580 cm^{-1} (banda G). O catalisador Ni-C desativou devido ao excesso de carbono filamental formado e, por isso, apresenta as bandas D e G perfeitamente definidas. Por outro lado, nas amostras $\text{Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Mo}_2\text{C-N}$ não se observam as bandas D e G, já que essas amostras sofreram oxidação. Finalmente, na amostra Ni- Mo_2C (MF) também não se observou as bandas D e G, apesar desta amostra possuir Ni na proporção Ni/Mo = 0,2.

Os resultados até agora apresentados não permitem afirmar qual dos carbetos promovidos por níquel ($\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$, Ni/ $\text{Mo}_2\text{C-C}$ e Ni/ $\text{Mo}_2\text{C-N}$) é o melhor para a reforma seca do metano. Deste modo, visando responder essa questão, testes empregando outras condições de reação foram realizados com as amostras $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$, Ni/ $\text{Mo}_2\text{C-C}$ e Ni/ $\text{Mo}_2\text{C-N}$ conforme apresentado a seguir.

4.2.4.2 Testes a $850\text{ }^\circ\text{C}$ com vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ de 20/20/10 mL min^{-1}

Os valores de conversão de CH_4 e CO_2 e a razão H_2/CO obtidas ao longo do teste são apresentados nas Figuras 4.30, 4.31 e 4.32, respectivamente. Observa-se, de imediato, que nestas condições as amostras Ni/ $\text{Mo}_2\text{C-C}$ e Ni/ $\text{Mo}_2\text{C-N}$ apresentam uma ligeira desativação durante o teste, o que não é observado para a amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ que permaneceu estável e obteve conversões e seletividade próximas às apresentadas nos testes com vazão total de 25 mL min^{-1} .

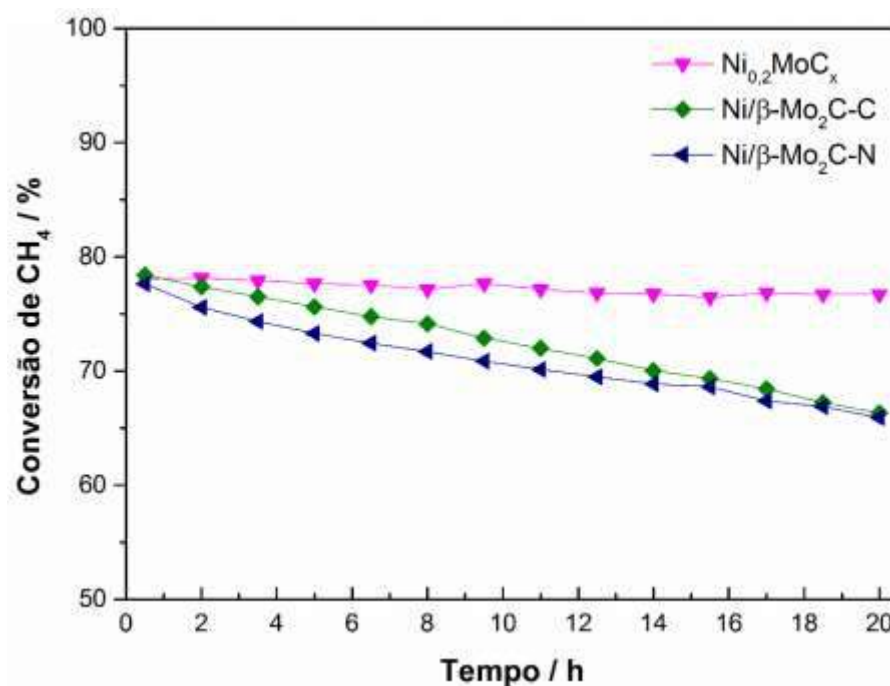


Figura 4.30 – Conversão de CH₄ em função do tempo de reação para os catalisadores Ni_{0,2}MoC_x (▼), Ni/Mo₂C-C (◆) e Ni/Mo₂C-N (◄). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm, vazão da mistura CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 20/20/10 mL min⁻¹.

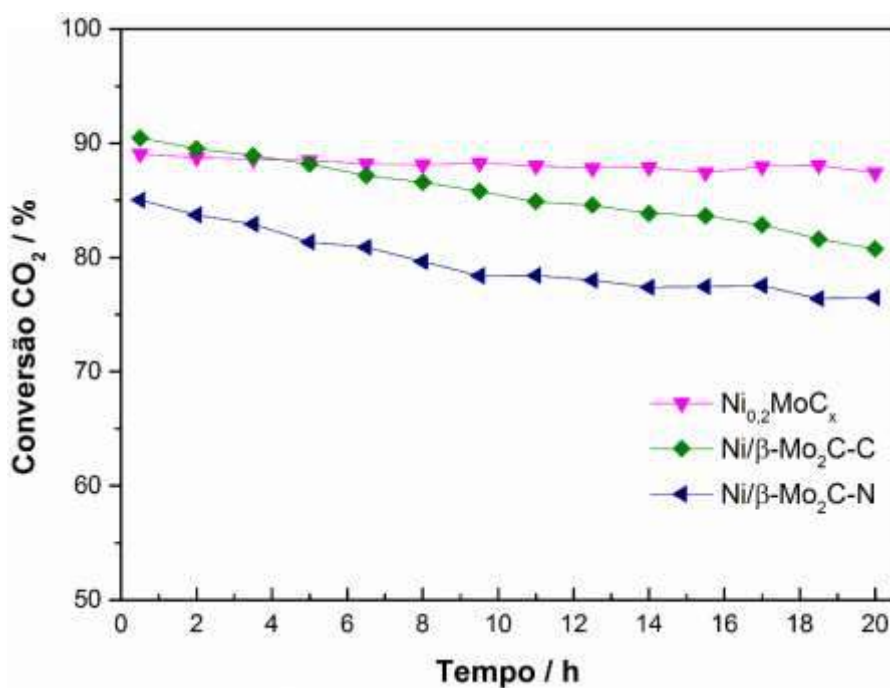


Figura 4.31 – Conversão de CO₂ em função do tempo de reação para os catalisadores Ni_{0,2}MoC_x (▼), Ni/Mo₂C-C (◆) e Ni/Mo₂C-N (◄). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm, vazão da mistura CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 20/20/10 mL min⁻¹.

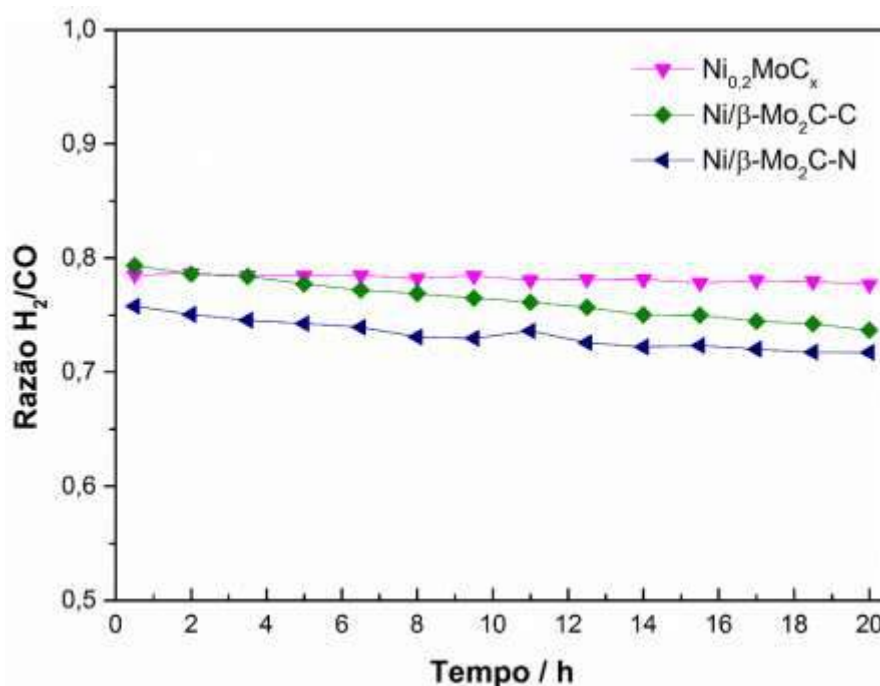


Figura 4.32 – Razão H_2/CO em função do tempo de reação para os catalisadores $Ni_{0,2}MoC_x$ (▼), Ni/Mo_2C-C (◆) e Ni/Mo_2C-N (◄). Condições de reação: $T = 850\text{ }^{\circ}C$, $P = 1\text{ atm}$, vazão da mistura $CH_4/CO_2/N_2$ na alimentação de $20/20/10\text{ mL min}^{-1}$.

Pode-se observar que enquanto que o $Ni_{0,2}MoC_x$ manteve a sua atividade constante durante as 20 h de reação, o Ni/Mo_2C-C e Ni/Mo_2C-N apresentaram uma queda nos valores de conversão, indicando a ocorrência de desativação. Na Figura 4.30 a desativação é mais perceptível já que o $Ni_{0,2}MoC_x$ apresenta um valor em torno de 77% durante todo o teste, enquanto que o Ni/Mo_2C-C e o Ni/Mo_2C-N apresentaram valores de 66% ao final do teste, o que representa uma queda de cerca de 11% em relação à conversão inicial.

Há também uma diminuição de cerca de 0,05 no valor da razão H_2/CO para as amostras Ni/Mo_2C-C e Ni/Mo_2C-N . A queda menos acentuada deste valor é devido à reação inversa de deslocamento gás-água (4.1) que está em equilíbrio nas condições do teste [45].

De modo a avaliar se os catalisadores mantiveram as fases $\beta-Mo_2C$ e Ni após as 20 h de reação, os mesmos foram analisados por DRX após o teste, sendo os resultados apresentados na Figura 4.33.

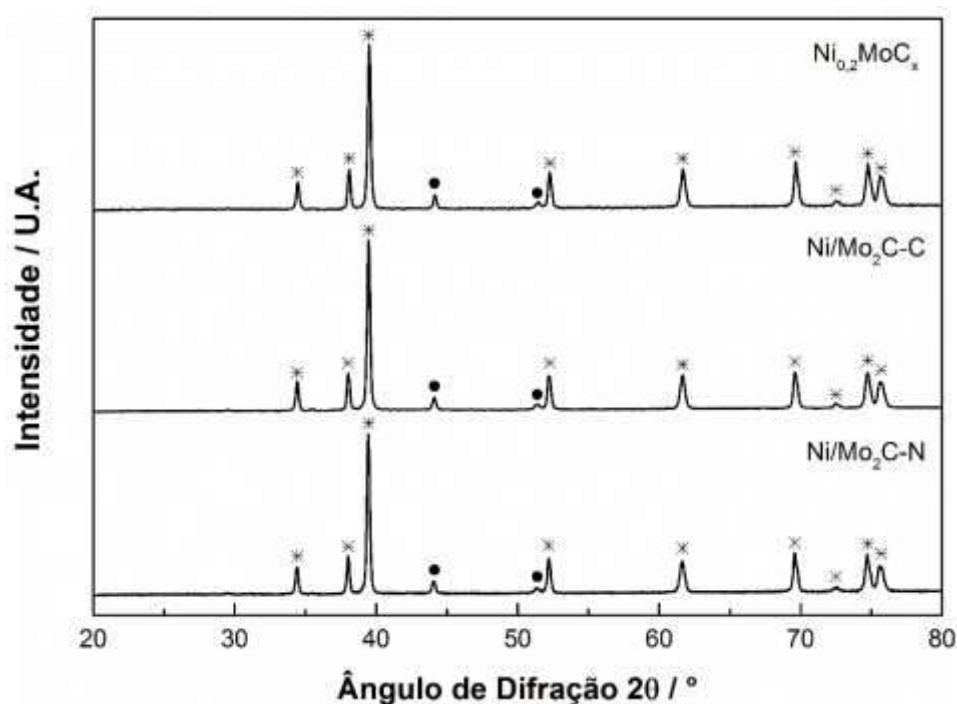


Figura 4.33 – Difratomogramas das amostras $\text{Ni}_{0.2}\text{MoC}_x$, $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-C}$, $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-N}$ após 20 h de reação nas condições $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão da mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de $20/20/10\text{ mL min}^{-1}$ ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (*) e Ni^0 (●)).

Os difratogramas de todas as amostras apresentam apenas difrações relativas ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e ao Ni , o que sugere que caso tenha havido alguma oxidação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ nas amostras $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-N}$, a mesma não foi suficiente para que o MoO_2 formado fosse detectado pela análise de DRX. A Tabela 4.4 apresenta os valores para o tamanho de cristalito, calculado pela equação de Scherrer, para as fases presentes nos difratogramas das amostras antes e após o teste de avaliação catalítica.

Tabela 4.4 – Tamanho de cristalito para as amostras $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$, $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-N}$ antes e após o teste catalítico conduzido a 850 °C e com vazão de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de 20/20/10 mL min⁻¹.

Amostra		$\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (nm)	Ni (nm)
$\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$	Carburada	41	34
	Após teste catalítico	7% 44	47% 50
$\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-C}$	Carburada	36	39
	Após teste catalítico	30% 47	8% 42
$\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-N}$	Carburada	44	39
	Após teste catalítico	9% 48	15% 45

Também nesta condição de reação as amostras apresentaram um aumento do tamanho de cristalito que ocorreu provavelmente devido à alta temperatura empregada. Porém, não parece haver uma clara relação entre o aumento do tamanho de cristalito nas amostras $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-N}$ e a sua desativação, já que a amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ apresentou um grande aumento no tamanho de cristalito para as partículas de Ni, porém não se observou desativação.

Uma vez encerrado o teste de avaliação as amostras foram analisadas por espectroscopia Raman, sendo os resultados apresentados na Figura 4.34.

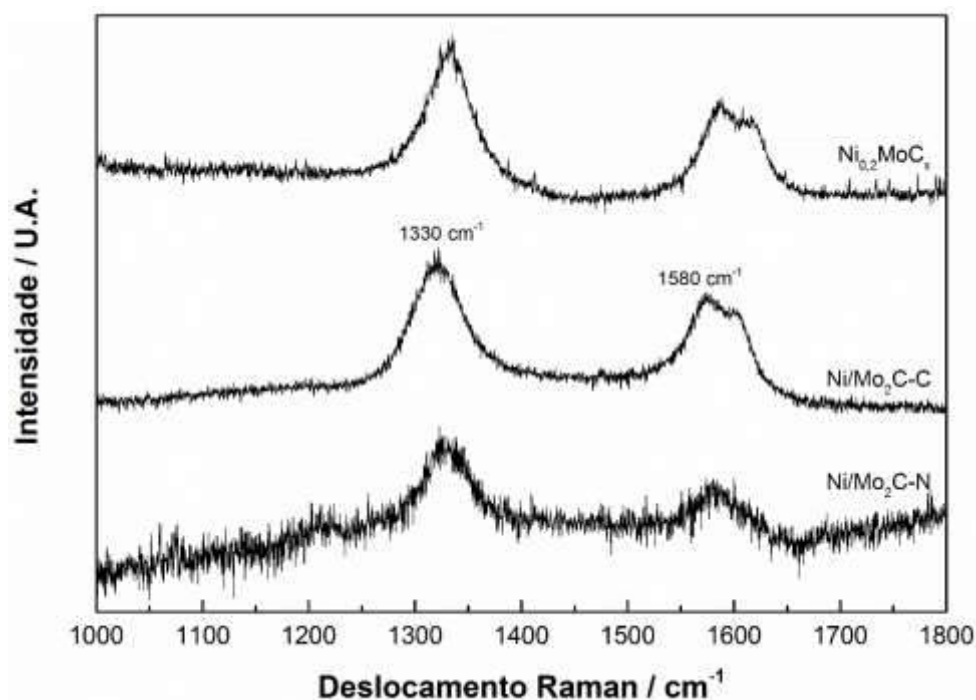


Figura 4.34 – Análise de espectroscopia Raman das amostras $\text{Ni}_{0.2}\text{MoC}_x$, $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-N}$ após 20 h. Condições de reação: $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$, vazão da mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de 20/20/10 mL min^{-1} .

A Figura 4.34 mostra que todas as amostras apresentam as bandas D (1330 cm^{-1}) e G (1580 cm^{-1}) relacionadas ao carbono pirolítico.

O que diferencia as amostras em análise é o método de preparação: as que sofreram desativação ($\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-C}$ e $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-N}$) foram preparadas por impregnação ao ponto úmido; já o catalisador estável foi sintetizado por co-precipitação dos sais precursores de Ni e Mo. A vantagem do Ni estar na forma de NiMoO_4 , ao invés de NiO no caso dos óxidos precursores dos carbetos, é o maior contato entre as partículas de Ni e $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ obtido após a carburação.

Dentre os catalisadores avaliados, o $\text{Ni}_{0.2}\text{MoC}_x$ foi o mais ativo e estável e, por esse motivo, foi selecionado para ser avaliado em menores temperaturas de reação, 750 e 800 $^\circ\text{C}$, de modo a se verificar a sua performance e estabilidade nessas condições.

4.2.4.3 Testes a 750 e 800 °C com vazão de CH₄/CO₂/N₂ de 20/20/10 mL min⁻¹

Os valores de conversão de CH₄ e CO₂, bem como da razão H₂/CO obtidos em 20 h de teste catalítico realizado com o Ni_{0,2}MoC_x nas temperaturas de 750, 800 e 850 °C, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 4.35, 4.36 e 4.37.

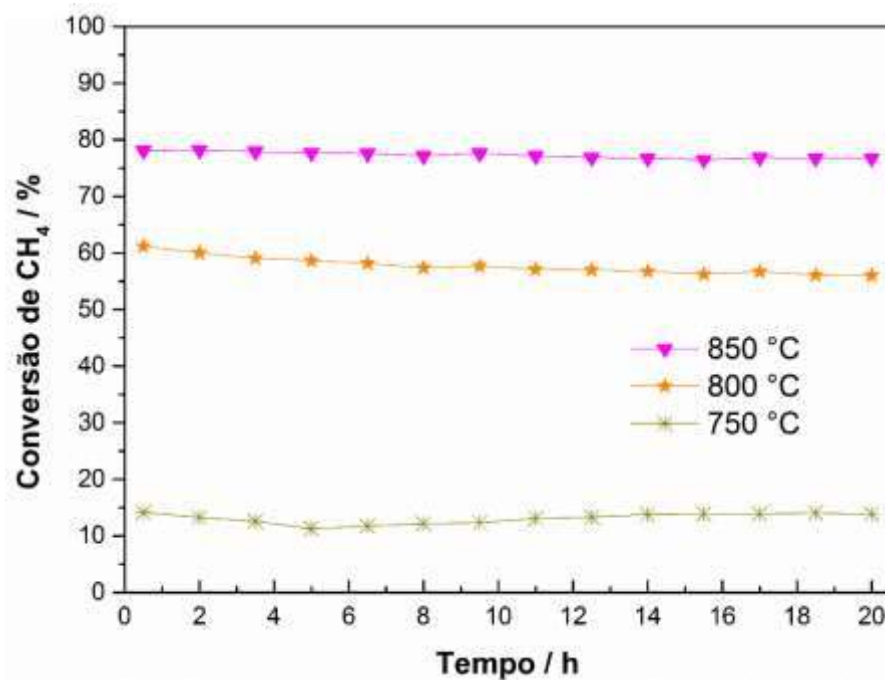


Figura 4.35 – Conversão de CH₄ em função do tempo de reação para o catalisador Ni_{0,2}MoC_x testado nas temperaturas de 850 (▼), 800 (★) e 750 °C (*). Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 20/20/10 mL min⁻¹.

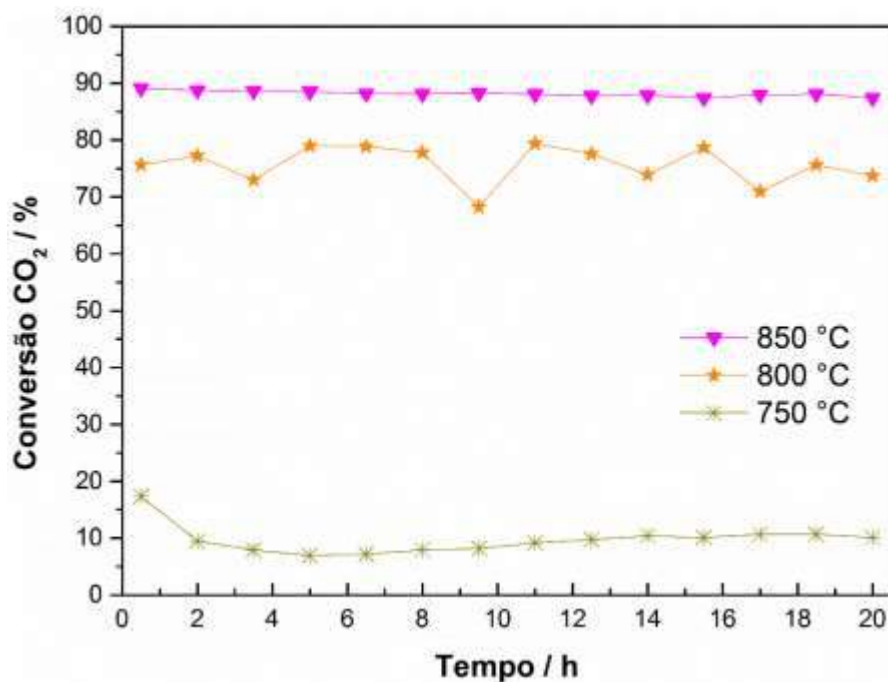


Figura 4.36 – Conversão de CO₂ em função do tempo de reação para o catalisador Ni_{0,2}MoC_x testado nas temperaturas de 850 (▼), 800 (★) e 750 °C (*). Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 20/20/10 mL min⁻¹.

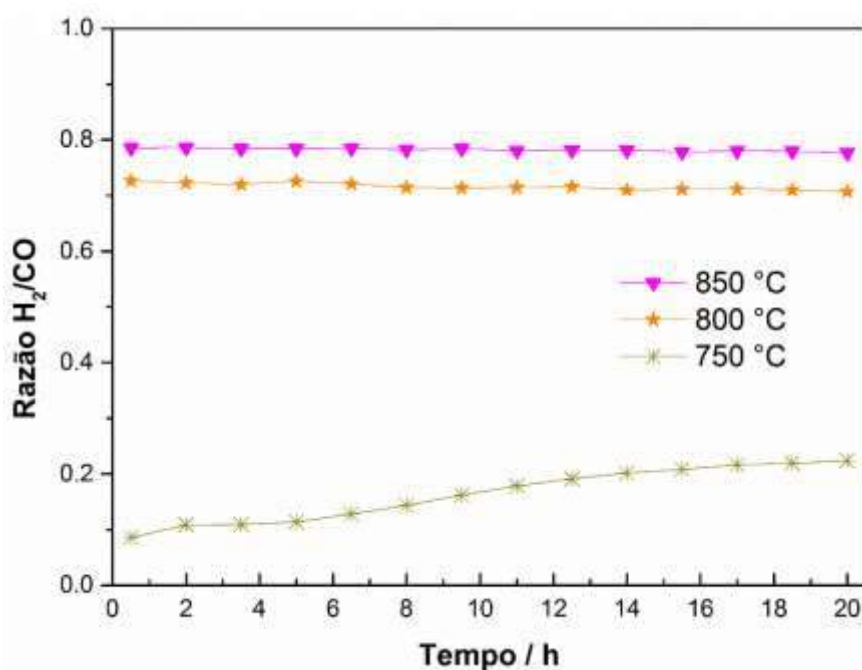


Figura 4.37 – Razão H₂/CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni_{0,2}MoC_x testado nas temperaturas de 850 (▼), 800 (★) e 750 °C (*). Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 20/20/10 mL min⁻¹.

Pode-se observar que, enquanto a 800 e 850 °C o $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ se mantém ativo e estável durante as 20 h de reação, a 750 °C o catalisador, apesar de estável, apresentou baixas conversões, o que está de acordo com a termodinâmica da reação. Além disso, este resultado sugere que a 750 °C a taxa de oxidação do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ a MoO_2 é maior do que a decomposição do CH_4 . Para confirmar esta hipótese uma análise de DRX foi realizada após os testes de avaliação, sendo os resultados obtidos reportados na Figura 4.38.

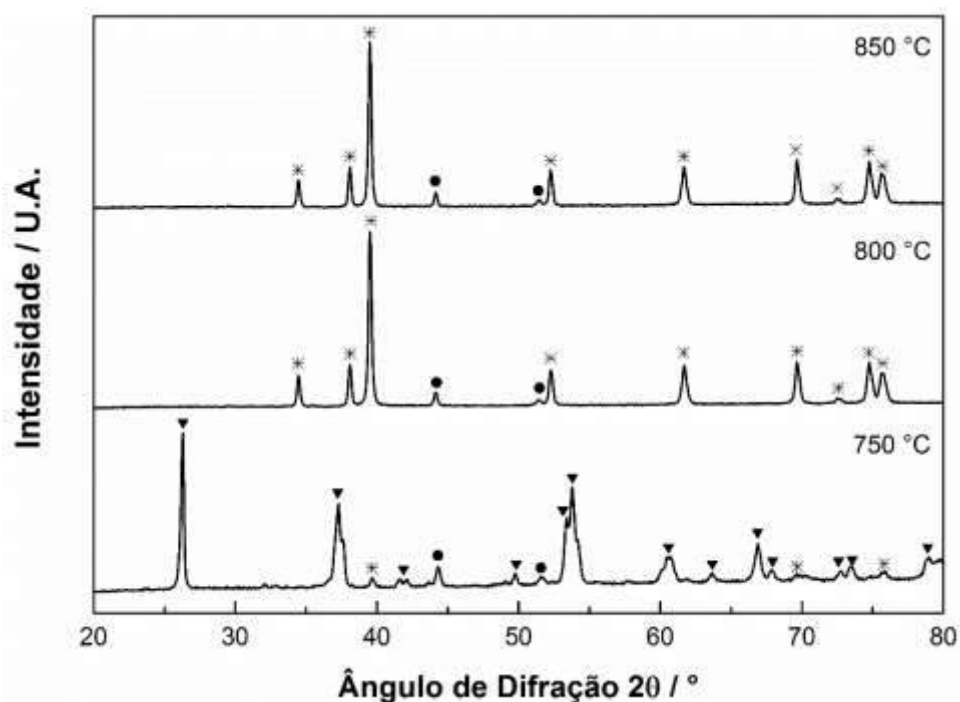


Figura 4.38 – Difrátogramas das amostras de $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ após 20 h de reação a 750, 800 e 850 °C. Condições de reação: $P = 1$ atm e vazão da mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de 20/20/10 mL min^{-1} ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (*), Ni^0 (●) e MoO_2 (▼)).

Na Figura 4.38 observa-se que as amostras de $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ após os testes a 850 e 800 °C apresentaram apenas os picos referentes às fases $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Ni^0 . Já o difratograma da amostra do teste conduzido a 750 °C apresenta picos muito intensos referentes à espécie MoO_2 , além dos picos do Ni^0 e outros pouco intensos do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, indicando que praticamente todo o carbetto foi oxidado durante o teste catalítico.

Os resultados de espectroscopia Raman para os catalisadores testados nas diferentes temperaturas são apresentados na Figura 4.39, e confirmam a observação de oxidação do catalisador quando a reação foi conduzida a 750 °C. Com efeito, observa-se na Figura 4.39 que enquanto os espectros Raman das amostras avaliadas nas temperaturas

mais elevadas, 800 e 850 °C, apresentam as bandas D e G características de carbono pirolítico a amostra a 750 °C, não. Porém, para a amostra da reação a 750 °C não há picos referentes às bandas do carbono. Este fato era esperado devido à baixa conversão do CH₄ nesta temperatura, como mostrado na Figura 4.40.

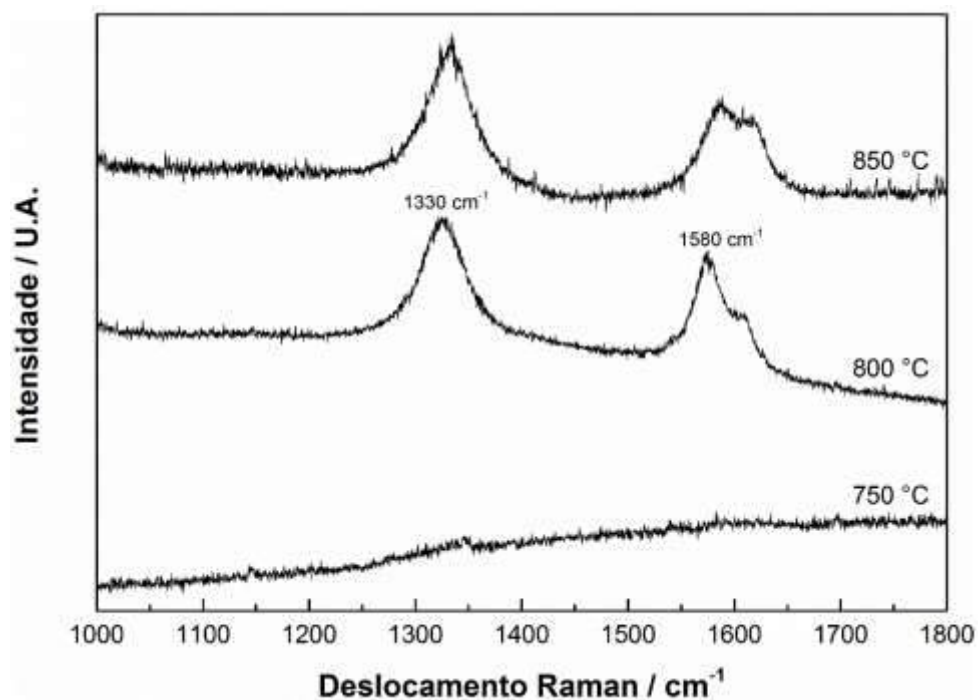


Figura 4.39 – Análise de espectroscopia Raman das amostras de Ni_{0.2}MoC_x após 20 h de reação a 750, 800 e 850 °C. Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 20/20/10 mL min⁻¹.

Um estudo de TPSR, semelhante ao apresentado na Figura 4.13, foi realizado com o intuito de se avaliar a evolução da conversão de CH₄ e CO₂ sobre o catalisador Ni_{0.2}MoC_x em função da temperatura, sendo o resultado obtido apresentado na Figura 4.40.

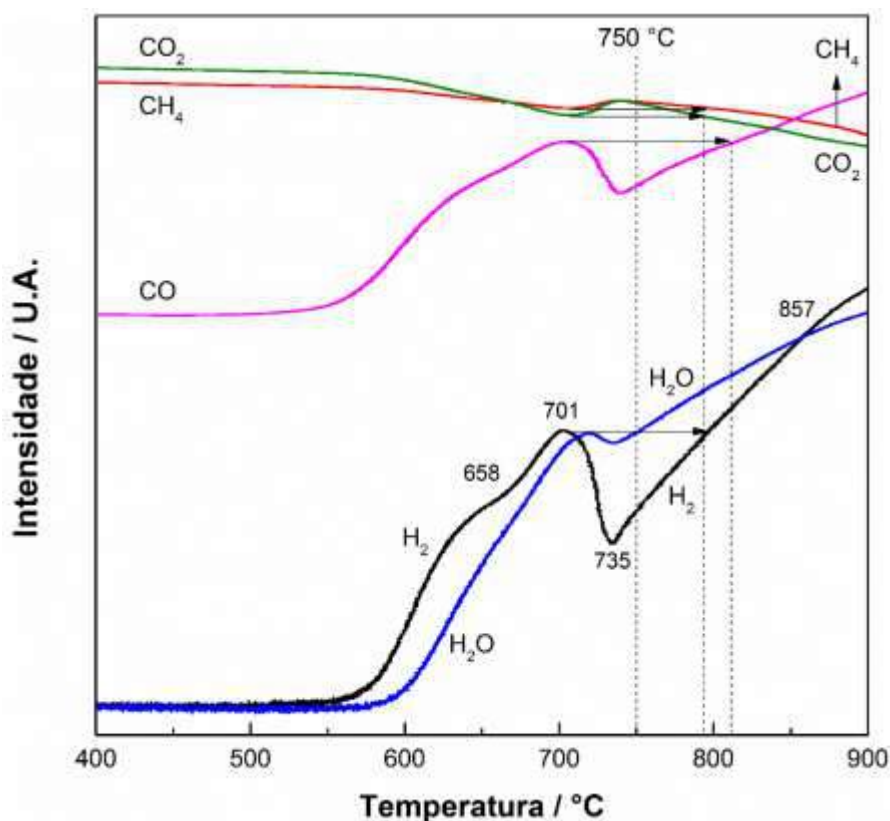


Figura 4.40 – TPSR de CH₄ e CO₂ empregando o catalisador Ni_{0,2}MoC_x. Condições de análise: P = 1 atm, taxa de aquecimento = 5 °C min⁻¹ e vazão da mistura CH₄/CO₂ de 40 mL min⁻¹, CH₄/CO₂ = 1.

A Figura 4.40 revela que a partir de 550 °C a reação de DRM começa a ocorrer em pequena extensão. Em torno de 600 °C a reação reversa de deslocamento gás-água começa a ocorrer já que o sinal relativo à H₂O também começa a aumentar. Um ombro está presente a 658 °C nos sinais de H₂ e CO e que coincidentemente é a temperatura na qual o sinal do CO₂ cruza o do CH₄, indicando que a taxa de consumo do CO₂ passou a ser maior do que a de CH₄. Em cerca de 700 °C os sinais de H₂ e CO apresentam um máximo local, enquanto os de CH₄ e CO₂ um mínimo local, o que sugere que a partir desta temperatura ou há uma mudança no mecanismo da reação ou há o início de um processo de desativação.

A partir de 735 °C as conversões de CH₄ e CO₂ voltam a aumentar e a DRM é novamente acompanhada pela reação reversa de deslocamento gás-água. Pelos testes realizados a 750 e 800 °C pode-se concluir que a decomposição do CH₄ possui uma energia de ativação maior do que de decomposição do CO₂, responsável pela oxidação do

β -Mo₂C, já que a 750 °C o carbeto foi praticamente todo oxidado a MoO₂. Pode-se ainda verificar que quanto maior a temperatura maior é a seletividade para os produtos da DRM, visto que a partir 857 °C o sinal do H₂ cruza o da H₂O, explicando o aumento observado da razão H₂/CO quando a temperatura de reação aumentou de 800 para 850 °C. Em outras palavras, mesmo que a reação reversa de deslocamento gás-água (4.1) também seja endotérmica como a DRM, o aumento de temperatura favoreceu cineticamente esta última.

Sabe-se, da literatura, que a temperaturas inferiores a 800 °C a reação reversa de deslocamento gás-água é catalítica, enquanto que a temperaturas superiores ocorre em fase gasosa independente da presença de catalisador [57]. Como o β -Mo₂C é um catalisador altamente ativo para essa reação até em temperaturas baixas na faixa de 220 a 295 °C [64], pode-se sugerir então que a baixa razão H₂/CO observada no teste realizado a 750 °C é devido ao fato de que grande parte do H₂ formado na reforma seca é consumido na reação reversa de deslocamento gás-água.

Outro resultado observado na Figura 4.40 é que os sinais do CH₄, CO₂ e H₂ observados a 700 °C apresentam as mesmas intensidades que as observadas a 800 °C, sugerindo que o catalisador pode apresentar atividades muito próximas nas duas temperaturas. Para confirmar essa hipótese, realizou-se a reforma seca a 700 °C, sendo os valores de conversão de CH₄ e CO₂ e a razão H₂/CO obtidas ao longo do teste apresentados nas Figuras 4.41 e 4.42.

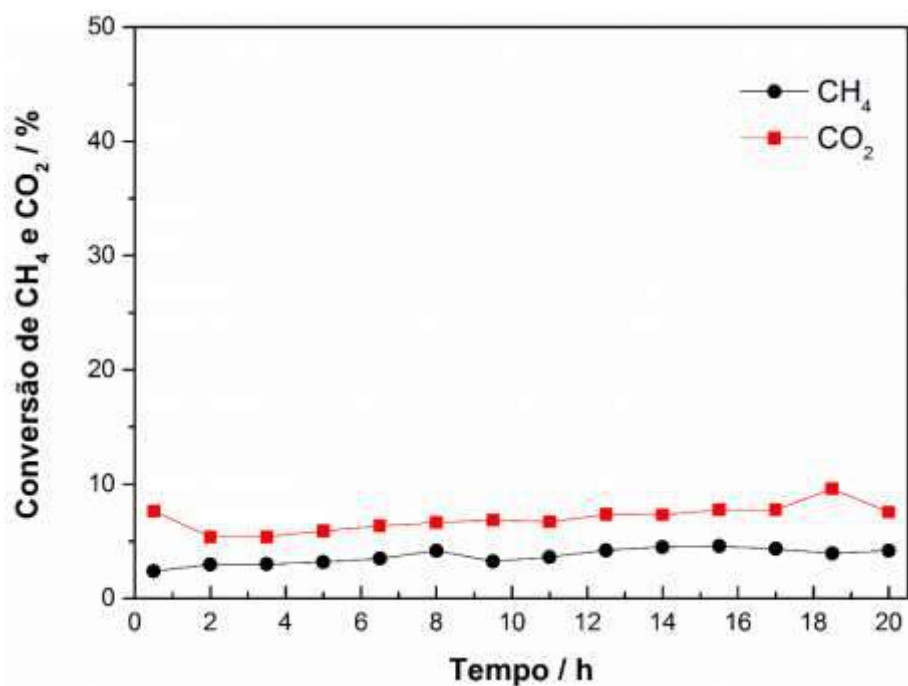


Figura 4.41 – Conversão de CH₄ e CO₂ em função do tempo de reação para o catalisador Ni_{0,2}MoC_x. Condições de reação: T = 700 °C, P = 1 atm e vazão da mistura CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 20/20/10 mL min⁻¹.

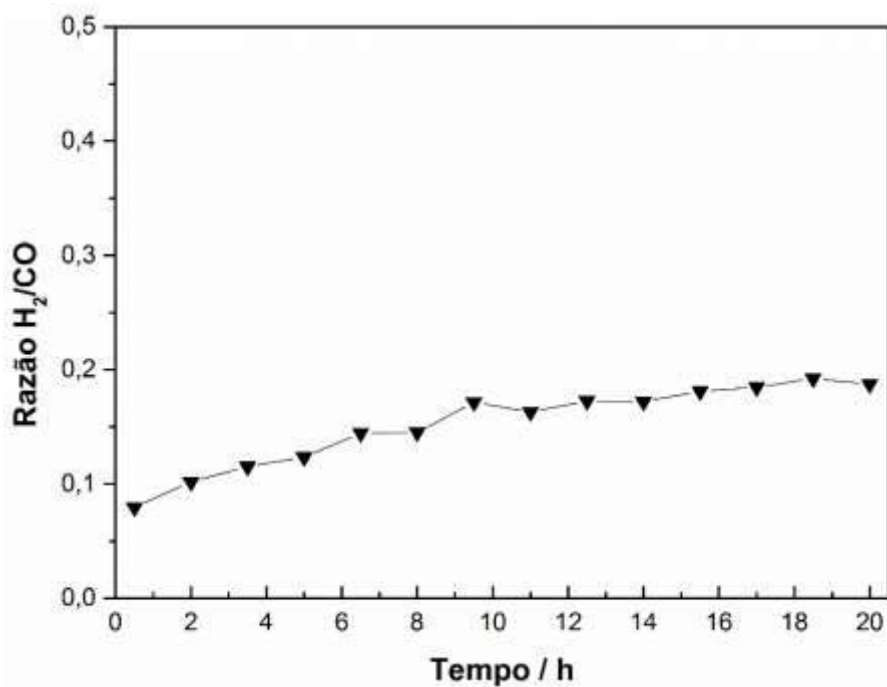


Figura 4.42 – Razão H₂/CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni_{0,2}MoC_x. Condições de reação: T = 700 °C, P = 1 atm e vazão da mistura CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 20/20/10 mL min⁻¹.

Observa-se que, ao contrário do esperado, o catalisador apresentou atividade muito inferior à observada a 800 °C. Este resultado pode ser explicado analisando o sinal do CO no TPSR da Figura 4.40: enquanto os sinais do CH₄, CO₂ e H₂ apresentam valores muito próximos nas temperaturas de 700 e 800 °C, o sinal relativo ao CO está com uma intensidade menor a 800 do que a 700 °C. Como o sinal do CO está associado à oxidação do β -Mo₂C a MoO₂ (Figura 4.13), isto indica que a 700 °C o carbeto está se oxidando a uma taxa maior do que a 800 °C e, conseqüentemente, desativando. Para confirmar esta hipótese uma análise de DRX foi realizada, o difratograma obtido encontra-se na Figura 4.42.

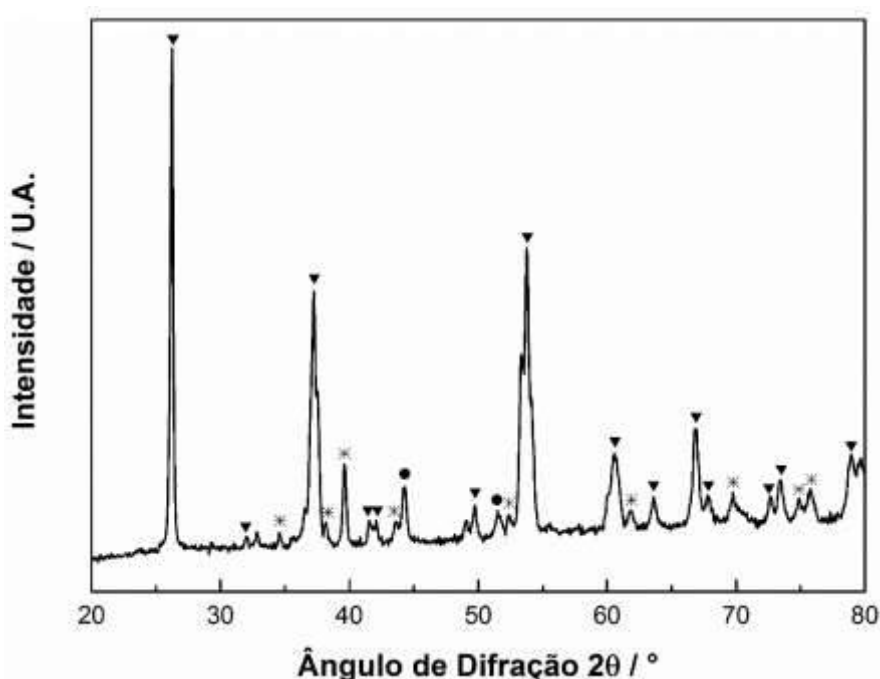


Figura 4.43 – Difratograma da amostra de Ni_{0,2}MoC_x após 20 h de reação a 700 °C. Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura CH₄/CO₂/N₂ na alimentação de 20/20/10 mL min⁻¹ (β -Mo₂C (*), Ni⁰ (●) e MoO₂ (▼)).

O difratograma apresentado na Figura 4.42 confirma a suposição de que a 700 °C a taxa de oxidação do Ni_{0,2}MoC_x é maior que a 800 °C, já que foi identificado difrações muito intensas relativas ao MoO₂. Com intuito de comprovar que a taxa de decomposição do CH₄ não foi significativa durante as 20 h de reação foi realizada uma análise de espectroscopia Raman, cujo o resultado é apresentado na Figura 4.44.

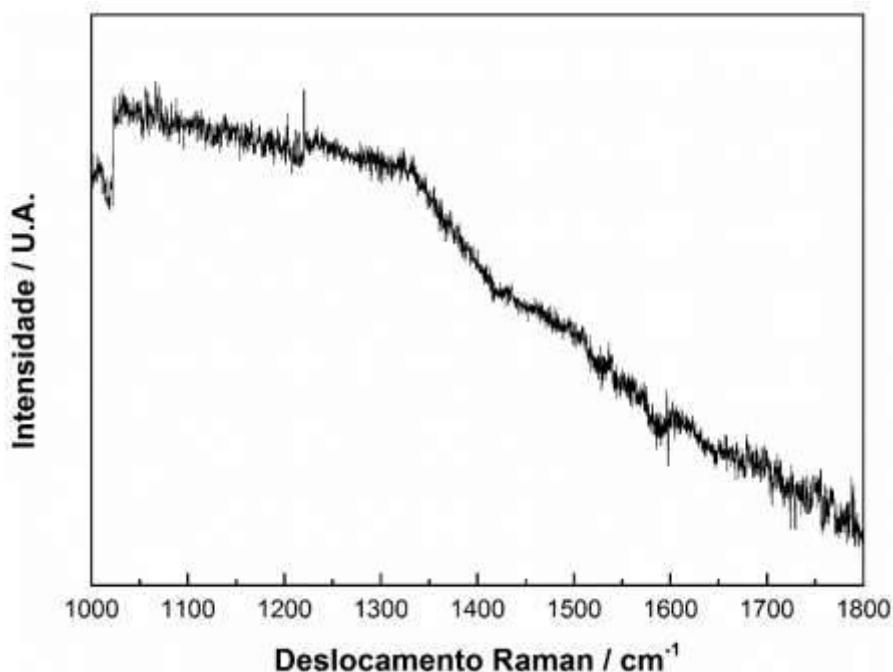


Figura 4.44 – Análise de espectroscopia Raman da amostra $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ após 20 h de reação a 700 °C. Condições de reação: P = 1 atm e vazão da mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ na alimentação de 20/20/10 mL min^{-1} .

Na Figura 4.44 não é possível observar as bandas D e G relativas ao carbono pirolítico, confirmando que a 700 °C a taxa de decomposição do CH_4 no catalisador $\text{Ni}_{0,2}\text{MoC}_x$ é muito lenta.

4.2.4.4 Testes a 850 °C com vazão total de 25 mL min^{-1} , empregando razões de CH_4/CO_2 iguais a 0,67 e 1,5

Por ter apresentado um bom desempenho na reação de reforma seca e por se tratar de um sistema inédito na literatura, o catalisador $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-N}$ teve o seu desempenho avaliado empregando-se misturas reacionais contendo excesso ou falta de CO_2 onde a razão CH_4/CO_2 foi de 0,67 ou 1,5, respectivamente. Os valores obtidos para conversão dos reagentes e para razão H_2/CO quando as razões CH_4/CO_2 foram 1, 0,67 e 1,5, são apresentados nas Figuras 4.45, 4.46 e 4.47, respectivamente.

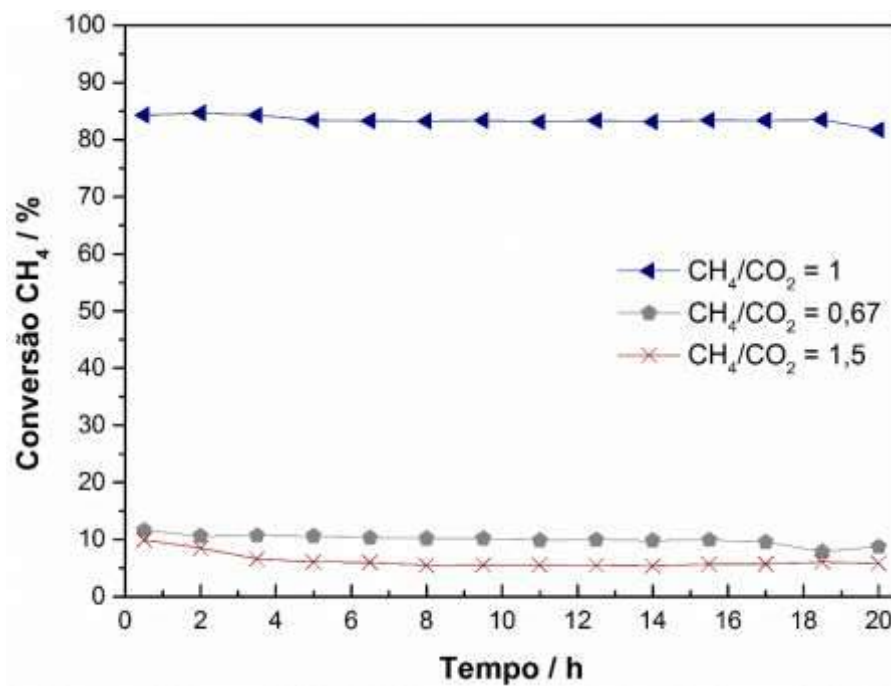


Figura 4.45 – Conversão de CH₄ em função do tempo de reação para o catalisador Ni/Mo₂C-N empregando razões CH₄/CO₂ na carga de 1 (◄), 0,67 (●) e 1,5 (X). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão na alimentação de 25 mL min⁻¹.

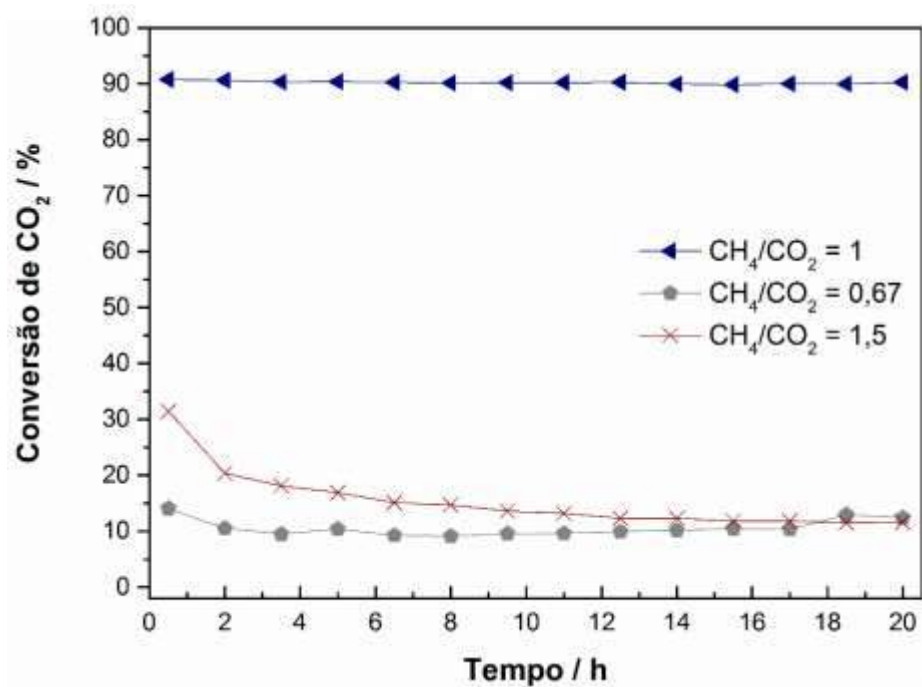


Figura 4.46 – Conversão de CO₂ em função do tempo de reação para o catalisador Ni/Mo₂C-N empregando razões CH₄/CO₂ na carga de 1 (◄), 0,67 (●) e 1,5 (X). Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão na alimentação de 25 mL min⁻¹.

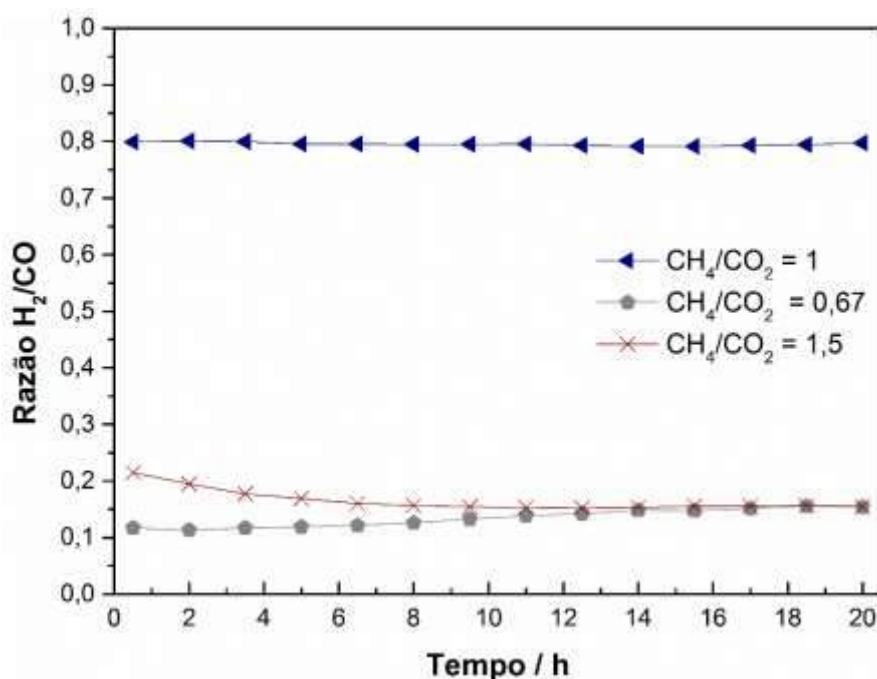


Figura 4.47 – Razão H_2/CO em função do tempo de reação para o catalisador Ni/Mo_2C-N empregando razões CH_4/CO_2 na carga de 1 (◄), 0,67 (●) e 1,5 (X). Condições de reação: $T = 850\text{ }^{\circ}C$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão na alimentação de 25 mL min^{-1} .

Observa-se pelas curvas de conversão que apenas na razão $CH_4/CO_2 = 1$ o catalisador apresentou elevados valores de conversão. Já para as razões CH_4/CO_2 iguais a 0,67 e 1,5 o catalisador Ni/Mo_2C-N apresentou valores de conversão muito baixos. Como nas condições de reação empregadas ($T = 850\text{ }^{\circ}C$, $P = 1\text{ atm}$, $CH_4/CO_2 = 0,67$, 1 ou 1,5) a conversão de equilíbrio de CH_4 é maior que 90% [37], então os baixos valores observados sugerem que a alteração da razão CH_4/CO_2 de 1 para 1,5 ou 0,67 afetou o catalisador de tal forma que a atividade foi perdida.

Com efeito, quando se analisa a conversão de CO_2 nos experimentos onde a razão CH_4/CO_2 empregada foi diferente de 1, pode-se observar que os valores decrescem com o tempo de reação, indicando que o catalisador provavelmente estava sendo oxidado, principalmente nas primeiras horas do teste catalítico. O motivo da conversão de CO_2 do teste empregando a razão $CH_4/CO_2 = 1,5$ ser inicialmente maior e apresentar uma queda mais acentuada do que a curva da razão $CH_4/CO_2 = 0,67$ é que, no caso da primeira, há menos CO_2 sendo alimentado ao reator, logo sua conversão percentual é maior e mais sensível à ocorrência dessa reação paralela.

O resultado para a amostra testada na razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,67$ está coerente com as discussões feitas anteriormente: uma maior quantidade de CO_2 em relação à de CH_4 , além de criar uma atmosfera mais oxidante, favorece a oxidação do carbeto, visto que a ativação do CO_2 é extremamente favorecida na superfície do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ a 850°C , como visto na literatura [19, 45] e mostrado na Figura 4.13. Logo, era de se esperar que a amostra se oxidasse.

Já para o teste com a razão de alimentação $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,5$, esperava-se, a princípio, que o catalisador não desativasse, já que a atmosfera redutora evitaria uma possível oxidação excessiva do carbeto. Entretanto, os resultados de DRX apresentados na Figura 4.48 mostram que esse não foi o caso, já que o difratograma do catalisador empregado na reação onde foi usada uma razão CH_4/CO_2 de 1,5 apresenta as difrações características do MoO_2 .

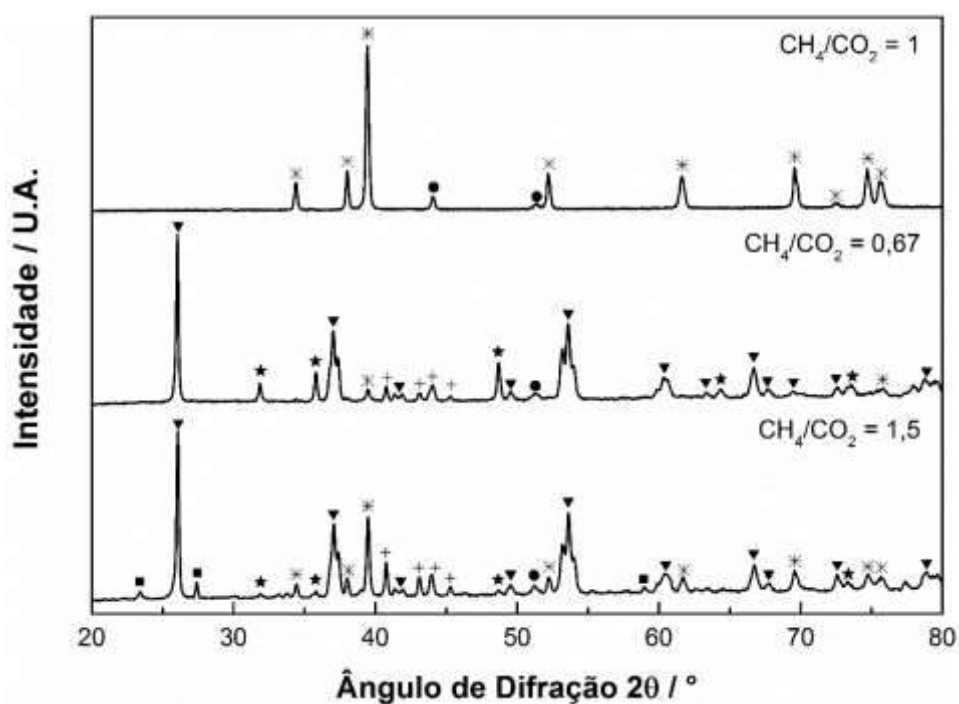


Figura 4.48 – Difrátogramas das amostras de $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C-N}$ após 20 h de reação empregando razões CH_4/CO_2 iguais a 1, 0,67 e 1,5. Condições de reação: $T = 850^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$ e vazão total na alimentação de 25 mL min^{-1} (Ni^0 (●), $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (*), MoO_2 (▼), MoC (★), MoNi (+) e MoO_3 (■)).

Pode-se perceber que diferentemente dos demais difratogramas pós teste catalítico, os apresentados na Figura 4.48 são os que apresentam maior variedade de espécies formadas. Além dos picos de Ni^0 , $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e MoO_2 , há picos referentes às espécies MoC (PDF#45-1015), MoNi (PDF#48-1745) e MoO_3 . Para a razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,67$ os picos das difrações relativas ao MoO_2 e ao MoC , sendo este último de estrutura hexagonal [65], apresentam intensidades elevadas. Já os picos do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ apresentam intensidade muito baixa, indicando que grande parte desta espécie foi transformada durante a reação. A fase MoC pode ser formada por meio da reação (4.8) e, segundo relatado na literatura, é a fase mais estável a 850°C , com razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ e conversões de CH_4 acima de 85%, porém a sua formação parece ser lenta [45]. Analisando a reação (4.8) sugere-se que após a formação do MoO_2 o CO disponível pode vir a reagir com o óxido, formando o MoC , e que, com razões CH_4/CO_2 menores, este composto tem uma cinética de formação mais rápida e se torna mais termodinamicamente estável a conversões de CH_4 menores.



Já para a amostra proveniente do teste empregando a razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,5$, o difratograma apresenta picos mais intensos do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, o que é coerente visto a atmosfera redutora, que também pode ser a razão da formação da liga MoNi .

Com menos Ni disponível na superfície do catalisador o ciclo de oxidação-recarburação deixa de ser estabelecido. Logo, a fase $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ pode estar sendo oxidada a MoO_2 . Sugere-se então que a formação do MoO_3 é consequência da baixa vazão do CO_2 , que não é suficiente para que as moléculas difundam até a fase *bulk*, reagindo apenas na superfície e, dessa forma, oxidando parte do MoO_2 a MoO_3 que, mesmo na atmosfera redutora da corrente de alimentação, não é recarburado.

Na Figura 4.49 são apresentados os resultados das análises de espectroscopia Raman afim de verificar se houve formação carbono nas amostras.

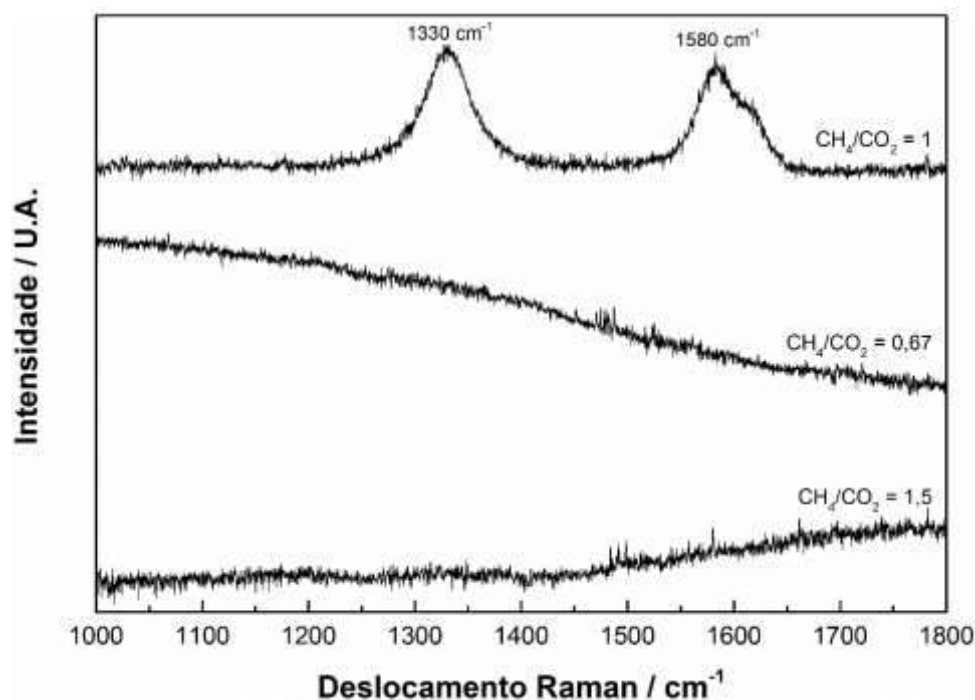


Figura 4.49 – Espectroscopia Raman das amostras de Ni/Mo₂C-N após 20 h de reação empregando razões CH₄/CO₂ iguais a 1, 0,67 e 1,5. Condições de reação: T = 850 °C, P = 1 atm e vazão total na alimentação de 25 mL min⁻¹.

Observa-se que apenas a amostra do teste com razão CH₄/CO₂ = 1 apresenta as bandas características do carbono pirolítico. O fato de que nenhum dos catalisadores que foram pouco ativos para DRM deste trabalho apresentaram a formação do carbono pirolítico leva a crer que a alta conversão do CH₄ é fundamental para a manutenção dessa estrutura no catalisador, garantindo a sua estabilidade. O carbono pirolítico parece ser consumido rapidamente no início da reação, visto que após a carburação o mesmo está presente na superfície do Mo₂C-N (Figura 4.9), porém após as 20 h de reação já não foi possível detectá-lo por espectroscopia Raman (Figura 4.29).

Os resultados apresentados nesta seção mostram que os catalisadores do tipo Ni-Mo₂C não são versáteis: é necessária uma elevada temperatura de operação (a partir de 800 °C), um eficiente contato e dispersão das partículas de Ni na fase β-Mo₂C e o ajuste da razão CH₄/CO₂ na alimentação em torno de 1 para que os mesmos sejam ativos e estáveis. Porém, estes materiais se mostraram melhores catalisadores do que os carbeto puros e do que o catalisador comercial Ni-C, mantendo as suas estruturas cristalinas intactas durante a DRM e não formando carbono filamentar além do necessário para manter o ciclo de oxidação/recarburação.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões

5.1 Conclusões

A partir dos resultados apresentados no Capítulo 4 conclui-se que:

- As amostras $\text{MoO}_3\text{-C}$ e $\text{MoO}_3\text{-N}$, analisadas por DRX, apresentaram crescimento preferencial dos planos $(0k0)$, onde $k = 2, 4, 6$, do $\alpha\text{-MoO}_3$, indicando que esta fase é a mais estável também para a morfologia de nanobastões;
- Como observado por DRX, o níquel pode estar sob duas formas nos óxidos precursores: NiMoO_4 , para as amostras $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$ e $\text{Ni/Mo}_2\text{C-N}$, e NiO na amostra $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$. Este resultado mostrou que o método de síntese e a morfologia do MoO_3 influenciam na fase cristalina do Ni, visto que o $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$ foi sintetizado por co-precipitação e o $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$ e o $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ por impregnação ao ponto úmido.
- O $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$ também apresenta NiO em sua composição, porém com tamanho de partícula abaixo do limite de detecção do aparelho de DRX, como foi observado por MET empregando a técnica de EELS. Nas micrografias também foi possível observar que as partículas de níquel estão depositadas nos nanobastões;
- Pela observação dos picos de formação de H_2O e CO durante a análise de TPC identificou-se que a carburação ocorre em duas etapas: redução $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$ e redução simultânea à carburação $\text{MoO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$. Ainda, para as amostras $\text{Ni}_{0,2}\text{MoO}_x$, $\text{Ni/MoO}_3\text{-C}$ e $\text{Ni/MoO}_3\text{-N}$ o NiO e o NiMoO_4 também são reduzidos em temperaturas próximas à redução do MoO_3 , fazendo com que não haja picos muito definidos até a transformação $\text{MoO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$;
- O MoO_3 mantém a morfologia de nanobastões durante a carburação, apesar da formação de microporos, como observado por MET;

- Durante a carburação das amostras Mo₂C-C, Mo₂C-N, Ni_{0,2}MoC_x, Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N ocorreu a formação do β -Mo₂C. Ainda, também foi observado no DRX das amostras: Mo₂C-N uma difração relativa ao MoC e para o Ni_{0,2}MoC_x, Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N difrações relativas ao Ni⁰;
- As amostras Mo₂C-C e Mo₂C-N foram as únicas que apresentaram área superficial e quimissorção de CO significativas, pois as amostras Ni_{0,2}MoC_x, Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N apresentaram a formação de carbono pirolítico em grande quantidade devido à decomposição do CH₄, catalisada pelo níquel, durante a etapa de carburação, ocasionando no bloqueio/entupimento dos poros formados.
- Nos testes preliminares da reação de reforma seca do metano, a 850 °C e vazão na alimentação de 25 mL min⁻¹, as amostras Mo₂C-C e Mo₂C-N desativam devido à oxidação β -Mo₂C \rightarrow MoO₂, já o Ni-C desativa devido à formação de carbono filamentar em sua superfície, indicando que o carbeto é responsável pela ativação da molécula de CO₂ e o níquel pela de CH₄.
- As amostras Ni_{0,2}MoC_x, Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N foram ativas e estáveis nos testes preliminares devido ao contato entre as fases β -Mo₂C e Ni⁰, criando um ciclo de oxidação-recarburação responsável pela manutenção da estrutura do catalisador;
- Dentre as amostras Ni_{0,2}MoC_x, Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N a primeira é a mais estável, o que pode ser atribuído à formação do NiMoO₄ no óxido precursor, favorecendo que um maior número de partículas de Ni e β -Mo₂C coexistam na mesma fase;
- Nas temperaturas abaixo de 800 °C avaliadas, a decomposição do metano ocorre numa menor taxa do que a ativação do CO₂ na amostra Ni_{0,2}MoC_x, fazendo com que o β -Mo₂C se oxide a MoO₂ e o catalisador perca a sua atividade;
- É necessário que a razão CH₄/CO₂ na alimentação seja próxima a 1 para obtenção de elevadas conversões, visto que a amostra Ni/Mo₂C-N desativou quando empregadas razões de CH₄/CO₂ iguais a 0,67 e 1,5 a 850 °C, mostrando que o catalisador só é estável numa faixa estreita de condições de reação.

5.2 Sugestões

Pode-se fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Empregar temperaturas acima de 400 °C na etapa de calcinação relativa à síntese das amostras Ni/MoO₃-C e Ni/MoO₃-N de forma a avaliar a influência deste parâmetro na formação da fase NiMoO₄ nestes óxidos;
- Estudar a carburação em temperaturas abaixo de 700 °C e com maior taxa de aquecimento, já que os sinais obtidos na análise de TPC sugerem que as amostras já estão carburadas antes de se alcançar a temperatura final;
- Realizar uma análise de XPS nas amostras Ni_{0,2}MoC_x, Ni/MoO₃-C e Ni/MoO₃-N de forma a identificar as diferenças na superfície das mesmas;
- Avaliar cataliticamente as amostras Ni_{0,2}MoC_x, Ni/Mo₂C-C e Ni/Mo₂C-N por mais de 20 h de reação nas condições empregadas na Seção 4.2.4.2 afim de verificar a estabilidade em tempos de campanha mais elevados;
- Efetuar uma análise de TPSR de CH₄ na amostra Ni_{0,2}MoC_x afim de verificar a temperatura em que a decomposição de CH₄ apresenta maior taxa.

Referências bibliográficas

- [1] BUDIMAN, A. W., SONG, S. H., CHANG, T. S., SHIN, C. H., CHOI, M. J. "Dry Reforming of Methane Over Cobalt Catalysts: A Literature Review of Catalyst Development". **Catalysis Surveys from Asia**, v. 16, n. 4, p. 183–197, 2012.
- [2] CONTE, M., IACOBAZZI, A., RONCHETTI, M. VELLONE, R. "Hydrogen economy for a sustainable development: State-of-the-art and technological perspectives". **Journal of Power Sources**, v. 100, n. 1-2, p. 171–187, 2001.
- [3] BP. "BP Energy Outlook 2035". http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/energy-outlook-2015/Energy_Outlook_2035_booklet.pdf. February, p. 98, 2015.
- [4] RICHARDSON, J. T., PARIPATYADAR, S. A. "Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium". **Applied Catalysis**, v. 61, n. 1, p. 293–309, 1990.
- [5] SOLYMOSI, F., KUTSÁN, G., ERDÖHELYI, A. "Catalytic reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals". **Catalysis Letters**, v. 11, n. 2, p. 149–156, 1991.
- [6] ROSTRUP-NIELSEN, J., BAK HANSEN, J.-H. "CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals". **Journal of Catalysis**, v. 144, n.1 , p. 38–49, 1993.
- [7] PAWELEC, B., DAMYANOVA, S., ARISHTIROVA, K., FIERRO, J. L. G., PETROV, L. "Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂". **Applied Catalysis A: General**, v. 323, p. 188–201, 2007.
- [8] ARISHTIROVA, K., PAWELEC, B., NIKOLOV, R. N., FIERRO, J. L. G., DAMYANOVA, S. "Promoting effect of Pt in Ni-based catalysts for CH₄ reforming". **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 91, n. 2, p. 241–248, 2007.
- [9] JUAN-JUAN, J., ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C., ILLÁN-GÓMEZ, M. J. "Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane". **Applied Catalysis A: General**, v. 301, n. 1, p. 9–15, 2006.
- [10] PECHIMUTHU, N. A., PANT, K. K., DHINGRA, S. C. "Deactivation Studies over Ni–K/CeO₂–Al₂O₃ Catalyst for Dry Reforming of Methane". **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 6, p. 1731–1736, 2007.
- [11] SHAMSI, A. "Partial Oxidation and Dry Reforming of Methane Over Ca/Ni/K(Na) Catalysts". **Catalysis Letters**, v. 109, n. 3-4, p. 189–193, 2006.
- [12] LEVY, R. B., BOUDART, M. "Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis". **Science (New York, N.Y.)**, v. 181, n. 4099, p. 547–549, 1973.
- [13] YORK, A. P. E., XIAO, T., GREEN, M. L. H., CLARIDGE, J. B. "Methane Oxyforming for Synthesis Gas Production". **Catalysis Reviews**, v. 49, n. 4, p. 511–560, 2007.
- [14] CLARIDGE, J. B., YORK, A. P. E., BRUNGS, A. J., MARQUEZ-ALVAREZ,

- C., SLOAN, J., TSANG, S. C., GREEN, M. L. H. "New Catalysts for the Conversion of Methane to Synthesis Gas : Molybdenum and Tungsten Carbide". **Journal of Catalysis**, v. 180, p. 85–100, 1998.
- [15] FERREIRA-APARICIO, P., MENAD, S., GUERRERO-RUIZ, A., RODRÍGUEZ-RAMOS, I. "Alumina supported molybdenum-nickel carbides as catalysts for the dry reforming of methane". **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 138, p. 437–444, 2001.
- [16] CHENG, J., HUANG, W. "Effect of cobalt (nickel) content on the catalytic performance of molybdenum carbides in dry-methane reforming". **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 185–193, 2010.
- [17] ZHANG, A., ZHU, A., CHEN, B., ZHANG, S., AU, C. SHI, C. "In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane". **Catalysis Communications**, v. 12, n. 9, p. 803–807, 2011.
- [18] SHI, C., ZHANG, A., LI, X., ZHANG, S., ZHU, A., MA, Y., AU, C. "Ni-modified Mo₂C catalysts for methane dry reforming". **Applied Catalysis A: General**, v. 431–432, p. 164–170, 2012.
- [19] SHI, C., ZHANG, S., LI, X., ZHANG, S., SHI, M., ZHU, Y., QIU, J., AU, C. "Synergism in NiMoO_x precursors essential for CH₄/CO₂ dry reforming". **Catalysis Today**, v. 233, p. 46–52, 2014.
- [20] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Key World Energy Statistics 2015. p. 81, 2015.
- [21] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Balanço Energético Nacional. p. 288, 2015.
- [22] GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES "Exame e Avaliação de Dez Descobertas e Prospectos Seleccionadas no Play do Pré-sal em Águas Profundas na Bacia de Santos, Brasil"., 2010.
- [23] YORK, A P. E., XIAO, T. C., GREEN, M. L. H. "Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas". **Topics in Catalysis**, v. 22, n. April, p. 345–358, 2003.
- [24] LABINGER, J. A., OTT, K. C. "Mechanistic studies on the oxidative coupling of methane". **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 11, p. 2682–2684, 1987.
- [25] LABINGER, J. A. "Oxidative coupling of methane: an inherent limit to selectivity?" **Catalysis Letters**, v. 1, p. 371–376, 1988.
- [26] MAI, E. F., 2011, "Síntese de Catalisadores de Cobalto Suportados em Nanotubos de Carbono e sua Aplicação na Reforma a Vapor de Etanol para a Produção de Hidrogênio". Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [27] LAVOIE, J.-M. "Review on dry reforming of methane, a potentially more environmentally-friendly approach to the increasing natural gas exploitation". **Frontiers in Chemistry**, v. 2, n. November, p. 1–17, 2014.
- [28] SHAH, Y. T., GARDNER, T. H. "Dry Reforming of Hydrocarbon Feedstocks". **Catalysis Reviews**, v. 56, n. 4, p. 476–536, 2014.
- [29] ROSTRUP-NIELSEN, J. R., ANDERSON, J. R., BOUDART, M. "Catalytic

- Steam Reforming". **Catalysis: Science and Technology**. v. 5, p.1, 1984. Springer, Berlin.
- [30] ER-RBIB, H., BOUALLOU, C., WERKOFF, F. "Dry Reforming of Methane – Review of Feasibility Studies". **Chemical Engineering Transactions**, v. 29, p. 163–168, 2012.
 - [31] GUERRERO-RUIZ, A., SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A., RODRÍGUEZ-RAMOS, I. "Cooperative action of cobalt and MgO for the catalysed reforming of CH₄ with CO₂". **Catalysis Today**, v. 21, n. 2-3, p. 545–550, 1994.
 - [32] TSANG, S. C., CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H. "Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas". **Catalysis Today**, v. 23, n. 1, p. 3–15, 1995.
 - [33] GADALLA, A. M., SOMMER, M. E. "Synthesis and Characterization of Catalysts in the System Al₂O₃-MgO-NiO-Ni for Methane Reforming with CO₂". **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 4, p. 683–687, 1989.
 - [34] YORK, A. P. E., CLARIDGE, J. B., MARQUEZ-ALVAREZ, C., BRUNGS, A. J., TSANG, S. C., GREEN, M. L. H. "Synthesis of early transition metal carbides and their application for the reforming of methane to synthesis gas". **3Rd World Congress on Oxidation Catalysis**, v. 110, p. 711–720, 1997.
 - [35] O'CONNOR, A. M., ROSS, J. R. H. "The effect of O₂ addition on the carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO₂ catalysts". **Catalysis Today**, v. 46, n. 2-3, p. 203–210, 1998.
 - [36] KURZ, G., TEUNER, S. "Calcor process for CO production". **Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie**, v. 43, n. 5, p. 171–172. Erdöl und Kohle.
 - [37] NIKOO, M. K., AMIN, N. A. S. "Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation". **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 678–691, 2011.
 - [38] FERREIRA-APARICIO, P., GUERRERO-RUIZ, A., RODRÍGUEZ-RAMOS, I. "Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts". **Applied Catalysis A: General**, v. 170, n. 1, p. 177–187, 1998.
 - [39] RUCKENSTEIN, E., WANG, H. "Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts". **Applied Catalysis A: General**, v. 204, n. 2, p. 257–263, 2000.
 - [40] LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M. "Molybdenum Carbide Catalysts I. Synthesis of Unsupported Powders". **Journal of Catalysis**, v. 106, p. 125–133, 1987.
 - [41] OYAMA, S. T. "Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides". **Catalysis Today**, v. 15, n. 2, p. 179–200, 1992.
 - [42] TOTH, V. L. "Transition Metal Carbides and Nitrides". **Angewandte Chemie**, v. 84, n. 19, p. 960-960, 1971.
 - [43] WILLIAMS, A. R. Materials Research Society Symposium v. 81. p.168, 1983.

- [44] VOLPE, L., BOUDART, M. "Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area". **Journal of Solid State Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 348–356, 1985.
- [45] SEHESTED, J., JACOBSEN, C. J. . J. H., ROKNI, S., ROSTRUP-NIELSEN, J. R. R. "Activity and Stability of Molybdenum Carbide as a Catalyst for CO₂ Reforming". **Journal of Catalysis**, v. 201, n. 2, p. 206–212, 2001.
- [46] SHAH, S., MARIN-FLORES, O. G., NORTON, M. G., HA, S. "Molybdenum carbide supported nickel–molybdenum alloys for synthesis gas production via partial oxidation of surrogate biodiesel". **Journal of Power Sources**, v. 294, p. 530–536, 2015.
- [47] SUSLICK, K. S.; HYEON, T.; FANG, M. "Nanostructured Materials Generated by High-Intensity Ultrasound: Sonochemical Synthesis and Catalytic Studies". **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 2172–2179, 1996.
- [48] VIEIRA, L. L., 2008 "Síntese de Materiais nanoestruturados de MS₂ (M = Mo, W) com alta pureza de fase e morfologia". Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- [49] PATZKE, G. R., MICHAILOVSKI, A., KRUMEICH, F., NESPER, R., GRUNWALDT, J., BAIKER, A. "One-Step Synthesis of Submicrometer Fibers of MoO₃". **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 17, p. 1126–1134, 2004.
- [50] FEITOSA, L. F., 2011, "Síntese e avaliação catalítica de carbeto de tungstênio (W₂C) para a reação de HDS". Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [51] SINAIM, H., HAM, D. J., LEE, J. S., PHURUANGRAT, A., THONGTEM, S., THONGTEM, T. "Free-polymer controlling morphology of α -MoO₃ nanobelts by a facile hydrothermal synthesis, their electrochemistry for hydrogen evolution reactions and optical properties". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 516, p. 172–178, 2012.
- [52] SOUSA, L. A., 2013 "Hidrotratamento de óleo de girassol e ácidos graxos empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina". Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- [53] BRITO, J. L., LAINE, J., PRATT, K. C. "Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxides". **Journal of materials Science**, v. 24, p. 425–431, 1989.
- [54] BOUCHY, C., SCHMIDT, I., ANDERSON, J. R., JACOBSEN, C. J. H., DEROUANE, E. G., DEROUANE-ABD HAMID, S. B. "Metastable fcc α -MoC(1-x) supported on HZSM5: Preparation and catalytic performance for the non-oxidative conversion of methane to aromatic compounds". **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 163, n. 1-2, p. 283–296, 2000.
- [55] CHOI, J.-S. S., BUGLI, G., DJEGA-MARIADASSOU, G. "Influence of the Degree of Carburization on the Density of Sites and Hydrogenating Activity of Molybdenum Carbides". **Journal of Catalysis**, v. 193, n. 2, p. 238–247, 2000.
- [56] BRUNGS, A J., YORK, A P. E., GREEN, M. L. H. "Comparison of the group V and VI transition metal carbides for methane dry reforming and thermodynamic prediction of their relative stabilities". **Catalysis Letters**, v. 57, p. 65–69, 1999.

- [57] TINGEY, G. L. "Kinetics of the water-gas equilibrium reaction. The reaction of Carbon Dioxide with Hydrogen". **The Journal of Physical Chemistry**, v. 70, n. 5, p. 1406–1412, 1965.
- [58] GUO, J., ZHANG, A. J., ZHU, A. M. XU, Y., AU, C. T., SHI, C. "A carbide catalyst effective for the dry reforming of methane at atmospheric pressure". **ACS Symposium Series**, v. 1056, p. 181–196, 2010.
- [59] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. "Equilibria of decomposition reactions of carbon monoxide and methane over nickel catalysts". **Journal of Catalysis**, v. 27, n. 3, p. 343–356, 1972.
- [60] HIROSE, T., OZAWA, Y., NAGAI, M. "Preparation of a Nickel Molybdenum Carbide Catalyst and Its Activity in the Dry Reforming of Methane". **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 5, p. 771–776, 2011.
- [61] HUANG, J., HUANG, T., LIU, L., HUANG, W., MA, R. "MoC/SBA-15 Modified by Ni for the Dry Reforming of Methane". **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 33, n. 24, p. 2249–2256, 2011.
- [62] 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.
- [63] ZHANG, S., SHI, C., CHEN, B., ZHANG, Y., ZHU, Y., QIU, J., AU, C. "Catalytic role of β -Mo₂C in DRM catalysts that contain Ni and Mo". **Catalysis Today**, p. 1–8, 2015.
- [64] PATT, J., MOON, D. J., PHILLIPS, C., THOMPSON, L. "Molybdenum carbide catalysts for water – gas shift". **Catalysis Letters**, v. 65, p. 193–195, 2000.
- [65] HUGOSSON, H. W., ERIKSSON, O., NORDSTRÖM, L., JANSSON, U., FAST, L., DELIN, A., WILLS, J. M., JOHANSSON, B. "Theory of phase stabilities and bonding mechanisms in stoichiometric and substoichiometric molybdenum carbide". **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 1999, p. 3758–3767, 1999.

Apêndice A: dessorção à temperatura programada (TPD)

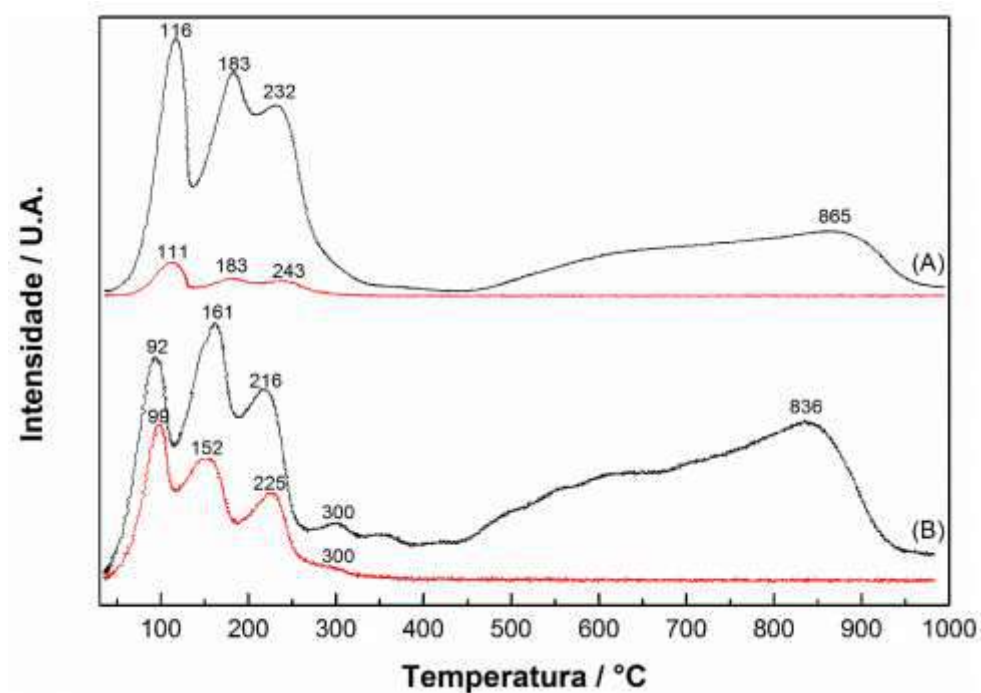


Figura A.1 – Perfil de dessorção de CO das amostras Mo₂C-C (A) e Mo₂C-N (B). Condições: de 25 até 1000 °C com taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹ sob corrente de He (50 mL min⁻¹). Para cada amostra: linha superior m/z = 28 (CO) e linha inferior m/z = 44 (CO₂).