



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO TERMODINÂMICO E EXPERIMENTAL DA
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DAS REAÇÕES
DE REFORMA A VAPOR E OXIDATIVA DO GÁS
LIQUEFEITO DE PETRÓLEO USANDO PRECURSORES DO
TIPO PEROVSKITA**

PRISCILA PEREIRA SILVA

Uberlândia – MG

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ESTUDO TERMODINÂMICO E EXPERIMENTAL DA PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO A PARTIR DAS REAÇÕES DE REFORMA A VAPOR E
OXIDATIVA DO GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO USANDO PRECURSORES
DO TIPO PEROVSKITA**

PRISCILA PEREIRA SILVA

**Orientadores: Prof.ºDra. Carla Eponina Hori
Dr. Fábio Bellot Noronha**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia – MG

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

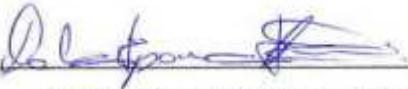
S586c Silva, Priscila Pereira, 1978-
2014 Estudo termodinâmico e experimental da produção de hidrogênio a partir das reações de reforma a vapor e oxidativa do gás liquefeito de petróleo usando precursores do tipo perovskita / Priscila Pereira Silva. - 2014.
186 f. : il.

Orientadores: Carla Eponina Hori e Fábio Bellot Noronha.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia Química - Teses. 2. Hidrogênio - Teses. 3. - Teses. 4. - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Noronha, Fábio Bellot. III. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

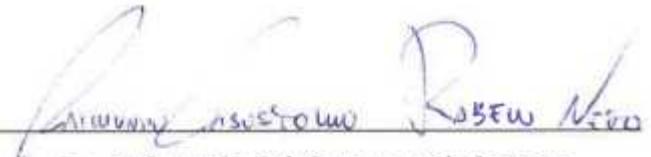
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE PRISCILA PEREIRA SILVA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 08 DE MAIO DE 2014.

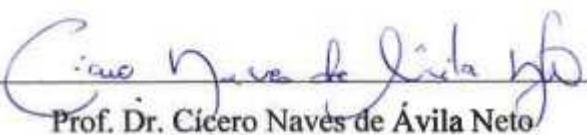
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr^a. Carla Eponina Hori
Orientadora (PPGEQ/UFU)


Dr. Fábio Bellot Noronha
Co-orientador (INT/RJ)


Prof. Dr^a. Lisiane Veiga Mattos
(UFF)


Dr. Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto
(INT/RJ)


Prof. Dr. Cícero Naves de Ávila Neto
(PPGEQ/UFU)

“Rendei graças ao Senhor, porque a sua misericórdia dura para sempre.”
(II Cr 20: 21,b)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela graça de realizar este trabalho e pelo cuidado com minha vida e família todos estes anos.

A minha família, em especial ao meu marido Levi e meu filho Otávio que estiveram ao meu lado em todo tempo. Sem vocês eu não teria chegado até aqui!!!. A meus pais João e Vilma pelas orações e amor incondicional. A vocês dedico esta conquista com a mais profunda admiração e amor.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori não só pela orientação, mas pela amizade, compreensão e paciência durante todos estes anos de convívio. Obrigada por não ter desistido de mim e por sempre acreditar que eu posso ser cada dia melhor. Você sempre será um exemplo de pessoa e profissional.

Ao meu co-orientador Dr. Fábio Bellot Noronha pelo apoio e orientação.

A professora Dr^a. Lucienne Romanielo pela colaboração fundamental nos dados de análise termodinâmica.

À Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) pela liberação parcial para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos da UFTM (DEQ) pelo apoio e por compreenderem a minha situação.

À Universidade Federal de Uberlândia pela execução deste trabalho.

Ao meu amigo Alvino Neto por ter me dado abrigo em sua casa. Não só por isso, mas principalmente pela amizade e carinho. Ah! e por todas as caronas de madrugada ao laboratório.

Ao meu amigo/irmão Rondinele, obrigada por estar sempre ao meu lado, por ser esta pessoa amiga e companheira. Obrigada por sempre me ouvir, principalmente nos momentos em que o desânimo batia e também por toda ajuda na realização deste trabalho.

Aos meus queridos amigos do laboratório: Janaína, Ricardo, Karen, José Alberto, Letícia, Rachel e Sara por todos os dias juntos no laboratório. Sentirei muita falta dos nossos almoços e confraternizações. Vocês são muito especiais!.

À FAPEMIG (PMCD II) pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma com este trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	vi
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 – O GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO.....	4
2.2 – USO DA ANÁLISE TERMODINÂMICA NAS REAÇÕES DE REFORMA DO PROPANO VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO.....	5
2.3 – REAÇÕES DE REFORMA DO PROPANO, BUTANO, GLP E HIDROCARBONETOS DE MAIOR PESO MOLECULAR.....	13
2.4 – DESEMPENHO DE CATALISADORES ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA EM REAÇÕES DE REFORMA DE HIDROCARBONETOS.....	27
2.5 – TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DO GLP.....	37
2.5.1 – Reforma a vapor.....	38
2.5.2 – Oxidação Parcial.....	41
2.5.3 – Reforma Oxidativa.....	44
CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1 – ESTUDO TERMODINÂMICO.....	46
3.1.1 – Sistema de reações considerado.....	46
3.1.2 – Análise termodinâmica.....	48
3.1.3 – Validação do programa computacional.....	56
3.2 – EXPERIMENTAL.....	61
3.2.1 – Materiais e Equipamentos utilizados.....	61
3.2.2. – Preparação dos catalisadores.....	62
3.2.3 – Caracterização dos catalisadores.....	63
3.2.3.1 - Difração de raios X (DRX).....	63

3.2.3.2 – Área específica (BET).....	64
3.2.3.3 – Redução à temperatura programada (TPR).....	64
3.2.3.4 – Capacidade de armazenar oxigênio (OSC).....	65
3.2.3.5 – Dessorção de oxigênio à temperatura programada (TPD-O ₂).....	65
3.3 – TESTES CATALÍTICOS.....	66
3.3.1 - Reação de Reforma a Vapor e Oxidativa do GLP.....	66
CAPITULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
4.1 – ANÁLISE TERMODINÂMICA E EXPERIMENTAL DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO GLP.....	68
4.1.1 – ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	68
4.1.1.1 – Cálculo da constante de equilíbrio.....	68
4.1.1.2 – Cálculo das frações molares.....	70
4.1.1.3 – A adição de excesso de água.....	75
4.1.2 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS TERMODINÂMICOS E EXPERIMENTAIS.....	82
4.2 – ANÁLISE TERMODINÂMICA E EXPERIMENTAL DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO GLP.....	92
4.2.1 – ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	93
4.2.1.1 – Cálculo da constante de equilíbrio.....	93
4.2.1.2 – Comparação entre a substituição gradativa da água pelo oxigênio puro e do ar.....	94
4.2.2 – ANÁLISE TERMODINÂMICA E EXPERIMENTAL DA SUBSTITUIÇÃO DA ÁGUA POR OXIGÊNIO.....	100
4.3 – DESEMPENHO DE CATALISADORES DO TIPO PEROVSKITA A BASE DE LANTÂNIO E NÍQUEL NAS REAÇÕES DE REFORMA DO GLP.....	110
4.3.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	110
4.3.1.1 – Área específica (BET).....	110
4.3.1.2 – Difração de raios X (DRX).....	111
4.3.1.3 – Redução à temperatura programada (RTP).....	118
4.3.1.4 – Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC).....	123

4.3.1.5 – Dessorção de oxigênio à temperatura programada (TPD-O ₂).....	125
4.3.2 – REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO GLP.....	127
4.3.3 – REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO GLP.....	140
CAPITULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	151
ANEXOS.....	153
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	162

Lista de Figuras

Figura 2.1	Distribuição nacional de GLP.....	4
Figura 2.2	Rendimento de hidrogênio (mol/mol de propano) em função das razões H_2O/C_3H_8 e O_2/C_3H_8 . Temperaturas: (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C.....	7
Figura 2.3	Rendimento de coque (mol/mol de propano) em função das razões H_2O/C_3H_8 e O_2/C_3H_8 . Temperaturas: (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C.....	9
Figura 2.4	Mols de H_2 obtidos por mol de C_3H_8 alimentado. $CO_2/C_3H_8=3$; $H_2O/C_3H_8=6$; Símbolo sólido (reforma a vapor); símbolo vazado (reforma seca).....	10
Figura 2.5	Mols de H_2 (A), mols de CO (B), mols de CH_4 (C) e mols de $C_{(s)}$ depositado por mol de C_3H_8 alimentado ($P=1$ atm).....	11
Figura 2.6	Conversão do querosene em função do tempo de reação da reforma a vapor do querosene ($S/C=3,5$) a 800°C. ■ CRI-089; ♦ CRI-101; ▲ Ni/Al_2O_3 (comercial).....	14
Figura 2.7	Rendimento de H_2 , CH_4 , CO e CO_2 na reforma do nafta em função de diferentes condições operacionais (P , T , Água/C e catalisador HT 15).....	16
Figura 2.8	Rendimento de H_2 em função da temperatura (mol.mol ⁻¹ $C_{16}H_{34}$).....	17
Figura 2.9	Conversão do ($C_{10}H_8$) (a), rendimento de H_2 , CO, CO_2 e CH_4 (b), rendimento de coque (c), em função das diferentes quantidades de níquel. Condições reacionais: $T=1023$ K, $H_2O/C_{10}H_8=16$, $P=1$ atm, $GHSV=10080$ h^{-1}	18
Figura 2.10	Determinação das melhores condições operacionais (T ; O_2/C_3H_8 ; SV) para a reação de oxidação parcial do propano. Catalisador: $LiLaNiO/Al_2O_3$	20
Figura 2.11	Seletividade para H_2 obtida na reação de reforma a vapor do GLP a 900°C: ● CeO_2 (HSA); ○ CeO_2 (LSA); ▲ Ni/Al_2O_3	25
Figura 2.12	Estrutura ideal de uma perovskita ABX_3 : (a) cátion A; (b) cátion B no centro da célula unitária, X é o oxigênio.....	28
Figura 2.13	Difratograma das amostras antes da redução (A), após redução (B) e após reação (C) sendo que: (○) perovskita, (□) níquel, (▼) óxido de níquel; (a) $Ni/LaAlO_3$, (b) $Ni/SrTiO_3$, (c) $Ni/LaFeO_3$, (d) $Ni/BaTiO_3$, (e) $Ni/LBCF$	29
Figura 2.14	Conversão do octano e seletividade para H_2 obtida na reação de reforma a	

vapor da gasolina (C_8H_{18}) em função da temperatura (600 – 800°C) e do catalisador $La_{1-x}Ce_xNiO_3$	31
Figura 2.15 Conversão do octano e seletividade para H_2 obtida a partir da reforma autotérmica do octano a 700°C utilizando o catalisador $La_{0,8}Ce_{0,2}NiO_3$	32
Figura 2.16 Difratograma das amostras $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ preparadas pela técnica de precipitação. $LaNiO_3$ (*), CeO_2 (■), NiO (+), La_2NiO_4 (◆).....	34
Figura 2.17 Perfil de redução à temperatura programada (TPR) das amostras $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ preparadas pela técnica de precipitação.....	35
Figura 2.18 Conversão do propano (a) e rendimento para hidrogênio (b) obtidos na reação de reforma autotérmica do propano utilizando os catalisadores $Ni(15)-Ce(x)/LaAlO_3$, $x=0; 0,2; 1; 5; 10\%$	36
Figura 2.19 Conversão e distribuição de produtos formados na reação de reforma a vapor do GLP com razão de alimentação $GLP/H_2O=1/4$	39
Figura 2.20 Seletividade para H_2 , CO , CH_4 e CO_2 obtida na reação de reforma a vapor do GLP: (a) 0,3%Ru-Ni/MgAl; (b) 0,3% Rh-Ni/MgAl.....	41
Figura 2.21 Rendimento de H_2 obtido na reação de oxidação parcial do GLP a 850°C.....	43
Figura 3.1 Rampa de temperatura do forno do cromatógrafo.....	67
Figura 3.2 Rampa de pressão do cromatógrafo	67
Figura 4.1 Número de mols de hidrogênio obtido nas condições de equilíbrio com diferentes quantidades de água e alimentação: (a) 1 mol de C_3H_8 , (b) 0,5 mols de C_3H_8 e 0,5 mols de C_4H_{10} e (c) 1 mol de C_4H_{10}	76
Figura 4.2 Número de mols de metano obtido nas condições de equilíbrio com diferentes quantidades de água e alimentação: (a) 1 mol de C_3H_8 , (b) 0,5 mols de C_3H_8 e 0,5 mols de C_4H_{10} e (c) 1 mol de C_4H_{10}	79
Figura 4.3 Número de mols de coque ($C_{(s)}$) obtido nas condições de equilíbrio com diferentes quantidades de água e alimentação: (a) 1 mol de C_3H_8 , (b) 0,5 mol de C_3H_8 e 0,5 mol de C_4H_{10} e (c) 1 mol de C_4H_{10}	80
Figura 4.4 Dados Termodinâmicos: Fração molar em base seca de H_2 , CO , CH_4 e CO_2 (A), Relação H_2/CO obtida no equilíbrio (B). ($GLP/H_2O=0,5C_4H_{10}-0,5C_3H_8/3,5$).....	83
Figura 4.5 Dados obtidos na reação de reforma a vapor do GLP: (A)Fração molar em base seca para H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e, conversão das espécies C_3 e C_4 ; (B) Relação H_2/CO . Precursor: $LaNiO_3$	86
Figura 4.6 Razão H_2/CO obtida em função da variação da temperatura e excesso de	

água na reação de reforma a vapor do GLP.....	88
Figura 4.7 Dados de fração molar de H ₂ em base seca e conversão de butano e propano obtida na reação de reforma a vapor do GLP (A: H ₂ O/GLP = 1/3,5; B: H ₂ O/GLP = 1/7,0; C: H ₂ O/GLP = 1/10; LaNiO ₃ ; W/F=0,05 mg.min.L ⁻¹ ; YH ₂ : 873K ■ , 973K ●, ▲ 1073K ▽ 173K ; ◆% C ₄ H ₁₀ ; ✕% C ₃ H ₈).....	89
Figura 4.8 Frações molares em base seca de H ₂ obtidas com uma razão molar C ₃ H ₈ /H ₂ O/O ₂ = 1 /3,0/0,25 (A), 0,5C ₃ H ₈ -0,5C ₄ H ₁₀ /H ₂ O/O ₂ =1/3,5/0,25 (B), C ₄ H ₁₀ /H ₂ O/O ₂ =1 /4,0/0,25 utilizando o precursor LaNiO ₃ calculadas no equilíbrio.....	107
Figura 4.9 Difratograma das amostras: LaNiO ₃ , La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ , La _{0,90} Ce _{0,1} NiO ₃ . (●)CeO ₂ , (■) NiO.....	111
Figura 4.10 Difratogramas das amostras: (a) LaNiO ₃ , (b) La _{0,95} Sr _{0,05} NiO ₃ , (c) La _{0,90} Sr _{0,05} NiO ₃ . (●) LaSrNiO ₄ , (■)NiO.....	113
Figura 4.11 Difratogramas após redução a 973K e passivação a 274K: LaNiO ₃ , La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ , La _{0,90} Ce _{0,1} NiO ₃ . (●) La(OH) ₃	115
Figura 4.12 Difratogramas após redução a 973K e passivação a 274K: LaNiO ₃ , La _{0,95} Sr _{0,05} NiO ₃ , La _{0,90} Sr _{0,1} NiO ₃ . (●) La(OH) ₃	116
Figura 4.13 Perfis de TPR das amostras: (a) LaNiO ₃ , (b) La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ e (c)La _{0,90} Ce _{0,1} NiO ₃	118
Figura 4.14 Perfis de TPR das amostras: (a) LaNiO ₃ , (b) La _{0,95} Sr _{0,05} NiO ₃ , (c) La _{0,90} Sr _{0,10} NiO ₃	121
Figura 4.15 Perfis de TPD-O ₂ para a série de catalisadores.....	125
Figura 4.16 Fração em base seca de H ₂ obtida na reação de reforma a vapor do GLP. Condições de reação: GLP/H ₂ O=1/3,5; W/F=0,05 mg*min/L.....	128
Figura 4.17 Resultados da conversão de butano e propano na reação de reforma a vapor do GLP em fase homogênea. Condições: GLP/H ₂ O=1/7,0; T= 873K.....	130
Figura 4.18 Conversão do butano nos testes de reforma a vapor do GLP a 873 K para definição da região onde apenas existe efeito cinético.....	131
Figura 4.19 Conversão do propano nos testes de reforma a vapor do GLP a 873 K para definição da região onde apenas existe efeito cinético.....	132
Figura 4.20 Conversão de C ₄ H ₁₀ obtida na reação de reforma a vapor do GLP. Condições de reação: T=873K, GLP/H ₂ O=1/7,0; W/F=0,05 mg*min/L.....	132

Figura 4.21 Conversão de C ₃ H ₈ obtida na reação de reforma a vapor do GLP. Condições de reação: T=873K, GLP/H ₂ O=1/7,0; W/F=0,05 mg*min/L.....	133
Figura 4.22 Fração molar de H ₂ em base seca, obtida a partir da reação de reforma a vapor do GLP para todos as amostras.....	134
Figura 4.23 Relação H ₂ /CO obtida experimentalmente em função da variação da temperatura, para a reação de reforma a vapor do GLP, utilizando o precursor La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ . Condições: GLP/H ₂ O=1/7,0; W/F=0,05 mg*min/L.....	137
Figura 4.24 Conversão de C ₃ H ₈ e C ₄ H ₁₀ obtida na reação de reforma a vapor do GLP. Condições de reação: T=873K, GLP/H ₂ O=1/7,0; W/F=0,05 mg*min/L.....	138
Figura 4.25 Fração molar de H ₂ e CO em base seca, obtida a partir da reação de reforma a vapor do GLP durante 24 horas de reação.....	138
Figura 4.26 Resultados da conversão do butano, propano e oxigênio na reação de reforma oxidativa do GLP em fase homogênea. Condições: GLP/H ₂ O/O ₂ =1/7/0,25; W/F=0,05 mg*min/L; T=873 K.....	141
Figura 4.27 Conversão de C ₄ H ₁₀ obtida na reação de reforma oxidativa do GLP. Condições de reação: T=873K, GLP/H ₂ O/O ₂ =1/7,0/0,25; W/F=0,05 mg*min/L.....	142
Figura 4.28 Conversão de C ₃ H ₈ obtida na reação de reforma oxidativa do GLP. Condições de reação: T=873K, GLP/H ₂ O/O ₂ =1/7,0/0,25; W/F=0,05 mg*min/L.....	142
Figura 4.29 Conversão de O ₂ obtida na reação de reforma oxidativa do GLP. Condições de reação: T=873K, GLP/H ₂ O/O ₂ =1/7,0/0,25; W/F=0,05 mg*min/L.....	143
Figura 4.30 Fração molar de H ₂ em base seca, obtida a partir da reação de reforma oxidativa do GLP para todas as amostras. Condições de reação: T=873 K, GLP/H ₂ O/O ₂ =1/7,0/0,25; W/F=0,05 mg*min/L.....	144
Figura 4.31 Relação H ₂ /CO obtida experimentalmente em função da variação da temperatura, para a reação de reforma oxidativa do GLP, utilizando o precursor La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃ . Condições: GLP/H ₂ O/O ₂ =1/7,0/0,25; W/F=0,05 mg*min/L.....	147
Figura 4.32 Conversão de C ₃ H ₈ e C ₄ H ₁₀ obtida na reação de reforma oxidativa do GLP durante 24 horas de reação. Condições de reação: T=873K, GLP/H ₂ O=1/7,0; W/F=0,05 mg*min/L.....	148
Figura 4.33 Fração de H ₂ em base seca em função do tempo de reação da reforma	

oxidativa do GLP, utilizando o precursor $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ a diferentes temperaturas.....	149
Figura A.1 Cromatograma.....	159

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Conversão do butano, rendimento de H ₂ , CO, CH ₄ e CO ₂ (%) na pré-reforma do GLP (SUZUKI <i>et al.</i> (2001)).....	23
Tabela 2.2	Efeito da substituição de lantânio por cério na formação da estrutura do tipo perovskita (AIDU QI <i>et al.</i> (2005)).....	30
Tabela 2.3	Efeito da temperatura e razão Oxigênio/C na formação de carbono do catalisador La/ Ce-ZrO ₂ na reação de oxidação parcial do GLP (LAOSIRIPOJANA <i>et al.</i> (2010)).....	43
Tabela 3.1	Sistema reacional considerado para a reforma a vapor do GLP.....	46
Tabela 3.2	Reações consideradas na reforma oxidativa do GLP.....	48
Tabela 3.3	Valores de ΔH _f ⁰ padrão, ΔG _f ⁰ padrão e Capacidades caloríficas dos Gases no Estado de Gás Ideal (SMITH <i>et al.</i> 2007).....	49
Tabela 3.4	Comparação dos dados obtidos pelo programa computacional utilizado nesta tese e os resultados de LI e colaboradores (2008).....	57
Tabela 3.5	Comparação dos dados obtidos pelo programa computacional utilizado nesta tese e os resultados de ZENG e colaboradores (2010).....	59
Tabela 4.1	Constante de equilíbrio para as reações consideradas nas reações de reforma a vapor do GLP como função da temperatura.....	69
Tabela 4.2	Frações molares de todos os componentes considerando duas diferentes composições de GLP em cinco temperaturas.....	71
Tabela 4.3	Rendimento de H ₂ , CO, CO ₂ , C _(s) , CH ₄ e porcentagem de conversão da água no equilíbrio em função da temperatura e da composição da alimentação (A- 0,5/0,5/0,0/0,0, B-0,17/0,13/0,35/0,35, C- 0,35/0,35/0,17/0,13e D-0,0/0,0/0,5/0,5).....	74
Tabela 4.4	Quantidade de água necessária para manter os níveis de coque menores que 1% em condições de equilíbrio em diferentes alimentações contendo vapor (a) 1 mol de C ₃ H ₈ , (b) 0,5 mols de C ₃ H ₈ e 0,5 mols de C ₄ H ₁₀ e (c) 1 mol de C ₄ H ₁₀ e demanda energética para operar o sistema como função da água adicionada nas mesmas condições.....	82
Tabela 4.5	Demanda energética de operação do sistema como função da quantidade de água adicionada.....	92
Tabela 4.6	Valores da constante de equilíbrio (K) em função da temperatura para o sistema reacional estudado.....	93
Tabela 4.7	Tabela 4.9: Resultados calculados no equilíbrio supondo uma alimentação	

(0,5 mols C ₃ H ₈ /0,5 mols C ₄ H ₁₀ / H ₂ O/O ₂ (puro)) em função da temperatura.....	95
Tabela 4.8 Resultados calculados no equilíbrio supondo uma alimentação (0,5 mols C ₃ H ₈ /0,5 mols C ₄ H ₁₀ / H ₂ O/O ₂ (ar)) em diferentes temperaturas.....	98
Tabela 4.9 Frações molares de H ₂ , CO, CH ₄ , CO ₂ em base seca no equilíbrio a 873K, 973K, 1073K e 1173K (Alimentação: 1 mol de C ₃ H ₈ /H ₂ O/O ₂).....	101
Tabela 4.10 Frações molares de H ₂ , CO, CH ₄ , CO ₂ em base seca no equilíbrio a 873K, 973K, 1073K e 1173K (Alimentação: 0,5 mol de C ₃ H ₈ /0,5 mol de C ₄ H ₁₀ /H ₂ O/O ₂).....	102
Tabela 4.11 Frações molares de H ₂ , CO, CH ₄ , CO ₂ em base seca no equilíbrio a 873K, 973K, 1073K e 1173K (Alimentação: 1 mol de C ₄ H ₁₀ /H ₂ O/O ₂).....	104
Tabela 4.12 Demanda energética para operar o sistema como função do hidrocarboneto utilizado e da quantidade estequiométrica de água adicionada.....	109
Tabela 4.13 Área específica das amostras determinadas pelo método de BET.....	110
Tabela 4.14 Parâmetros de rede (a≠b≠ c), volume da célula unitária (V) e densidade do cristalito.....	114
Tabela 4.15 Tamanho do cristalito e dispersão metálica.....	117
Tabela 4.16 Consumo de H ₂ durante o TPR, consumo teórico e grau de redução.....	122
Tabela 4.17 Resultados de medida da capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em H ₂ puro a 1073 K e medidas realizadas a 723K.....	123
Tabela 4.18 Quantidade de O ₂ dessorvida (TPD-O ₂).....	126

RESUMO

A transformação do gás liquefeito de petróleo (GLP) em hidrogênio tem adquirido importância, devido ao interesse na viabilização do sistema de células a combustível. Contudo, condições adequadas de operação e o uso específico de catalisadores ativos e resistentes é um desafio. Assim, um dos objetivos desta tese foi avaliar termodinamicamente condições como temperatura, razão de alimentação, demanda energética, excesso de água e oxigênio na alimentação a fim de se obter dados operacionais que maximizem a produção de hidrogênio e minimizem o acúmulo de coque. Os resultados termodinâmicos mostraram que independente da alimentação, a produção de hidrogênio é favorecida com o aumento da temperatura e, que o uso de temperaturas mais baixas favorece a produção de coque ($C_{(s)}$). A adição de compostos insaturados na alimentação de GLP não causou diferenças significativas na composição da fase gasosa, assim o GLP pode ser considerado experimentalmente apenas como uma mistura contendo C_3H_8 e C_4H_{10} . A adição de excesso de água e oxigênio ao sistema foi necessária para produzir baixos níveis de coque e maior conversão a H_2 no equilíbrio. Além do estudo termodinâmico, foram avaliados experimentalmente precursores de catalisadores com estrutura perovskita $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$) e $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$) preparados pela técnica de precipitação nas reações de reforma a vapor e oxidativa do GLP. O conjunto de técnicas de caracterização revelaram que, a estrutura tipo perovskita foi à principal fase obtida após calcinação para todas as amostras. Além disso, as amostras dopadas com cério apresentaram menor diâmetro de partícula de níquel e, maiores valores de dispersão metálica em comparação com as amostras contendo estrôncio. Os resultados de redução à temperatura programada e capacidade de armazenamento oxigênio mostraram que as amostras contendo cério apresentaram maior grau de redução e capacidade de armazenamento de oxigênio. Todos os resultados de caracterização estão de acordo com os testes catalíticos pois as amostras contendo cério apresentaram maior atividade e estabilidade durante as reações de reforma a vapor e oxidativa do GLP. Dentre os catalisadores, o mais promissor foi o com composição $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ que se mostrou mais ativo e resistente devido à pequena substituição do lantâncio por cério que contribuiu para melhorias na atividade e na estabilidade deste material. A reforma oxidativa do GLP apresentou melhores resultados de atividade e formação de hidrogênio em comparação à reforma a vapor. A adição de uma pequena quantidade de oxigênio à alimentação reacional proporcionou maior resistência à desativação o que contribuiu para o melhor desempenho das amostras.

ABSTRACT

The transformation of liquefied petroleum gas (LPG) in hydrogen has gained importance due to the interest in the viability of the fuel cell system. However, operating conditions and the specific use of active and resistant catalysts is a challenge. Thus, one aim of this thesis was to evaluate thermodynamically conditions such as temperature, feed ratio, energy demand, excess water and oxygen in the feed in order to obtain operational data that maximize hydrogen production and minimize the coke amount. The thermodynamic results showed that independent feeding, hydrogen production is favored with increasing temperature and that the use of lower temperatures favors the coke production (C (s)). The addition of unsaturated compounds in the feed of LPG did not cause significant differences in the composition of the gas phase, so the LPG can experimentally be considered only as a mixture containing C_3H_8 and C_4H_{10} . The addition of excess water and oxygen to the system was required in order to produce low coke levels and higher conversion to H_2 in equilibrium. In addition, was evaluated experimentally with catalysts precursors with perovskite like $La_{1-x}Ce_xNiO_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$) and $La_{1-x}Sr_xNiO_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1$) prepared by the methods of precipitation in the reactions of steam and oxidative reforming LPG. The set of characterization techniques showed that the perovskite structure is the main phase obtained after calcination for all samples. In addition, cerium-doped samples showed lower particle diameter of nickel and metal dispersion values larger compared to the samples containing strontium. The results of temperature-programmed reduction and the ability to storage oxygen showed that the samples containing cerium showed higher storage capacity and reduction of oxygen. All characterization results are in agreement with the catalytic tests, because samples containing cerium showed higher activity and stability during the steam and oxidative reactions reforming of LPG. Among the catalysts, the most promising was the composition with $La_{0.95}Ce_{0.05}NiO_3$ which was more active and resistant, due to small substitution of lanthanum cerium which contributed significantly in the activity and stability of this material. The oxidative reforming of LPG showed a better activity and hydrogen formation compared to steam reforming. The addition of a small amount of oxygen to the reactive power provided greater resistance to deactivation which contributed to the better performance of the samples.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

O uso de novas tecnologias associado ao grande interesse pelo uso de células à combustível em residências, transporte e indústria química, tem estimulado a demanda em larga escala para produção de hidrogênio (AHMED, KRUMPELT (2001)). Existem várias rotas para a produção de hidrogênio, incluindo quebra elétrica da água, ciclos termoquímicos e a reforma de combustíveis como gás natural, hidrocarbonetos de maior peso molecular e outros. A produção de hidrogênio pode ocorrer a partir de diversas rotas como reforma a vapor, oxidativa e oxidação parcial. Entretanto, a obtenção de hidrogênio a partir de uma matéria prima que já possui uma ampla rede de distribuição bem estabelecida como o gás natural, o etanol e o gás liquefeito de petróleo (GLP) é apontada como uma boa alternativa a curto e médio prazo para a produção e distribuição de hidrogênio. (AHMED, KRUMPELT (2001), MOON (2008), LIMA (2010)).

O Gás Liquefeito de Petróleo – GLP ou Gás LP, também conhecido como gás de cozinha, proveniente do refino do petróleo, é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, principalmente propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}). Possui grande aplicabilidade como combustível devido às suas características como alto poder calorífico, excelente qualidade de queima, fácil manuseio, facilidade de armazenamento e transporte. Além disso, o GLP apresenta-se na forma líquida e é relativamente estável, o que facilita seu transporte e armazenamento em recipientes apropriados e sua utilização, domiciliar ou a granel. É um produto inodoro que, na fase líquida é menos denso do que a água sendo assim, quando em contato com qualquer corpo d'água, o GLP permanece na superfície. Na fase gasosa é mais denso do que o ar e, em caso de vazamento, vai ocupar sempre os locais mais baixos (www.liquigas.com.br). Sendo assim, em grandes centros urbanos e também em regiões remotas, devido a esta facilidade de obtenção e utilização, o GLP destaca-se como uma matéria-prima potencial para a produção de H_2 , principalmente em locais distantes das grandes cidades.

Industrialmente, a via mais utilizada para produção de hidrogênio tem sido a reforma do metano com vapor d'água pois gera uma alta razão H_2/CO . Porém, é uma reação altamente endotérmica e os catalisadores usados sofrem forte desativação por deposição de coque (VAN KEULEN *et al.*, 1997). A reação de oxidação parcial do

metano para produção de H₂ é uma alternativa vantajosa pois, é moderadamente exotérmica e a literatura já relata o uso de catalisadores à base de óxidos mistos de cério-zircônio que mantém a atividade por um longo período reacional (YAO *et al.* (1997); SILVA *et al.*, (2005)). Contudo, a relação H₂/CO é mais baixa do que a obtida pela reforma a vapor. Atualmente, a reforma oxidativa, que envolve o acoplamento das reações de reforma a vapor e a oxidação parcial, parece ser uma boa rota para produção de hidrogênio, pois tem promovido uma menor desativação do catalisador devido a deposição de coque e um melhor equilíbrio térmico, dependendo da concentração de oxigênio alimentado (DIAS; ASSAF (2004)).

Recentemente, alguns trabalhos vêm estudando o uso de propano (SILBEROVA *et al.*, (2005), CORBO; MIGLIARDINI, (2007), FARIA *et al.*, (2008)), butano (AVCI *et al.*, (2004); FERRADON *et al.*, (2010)) e gás liquefeito de petróleo (GLP) (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGAT (2006), MOON (2008)) , para produção de hidrogênio. Contudo, o maior problema enfrentado nas reações de reforma destes compostos é a formação de coque que provoca a desativação do catalisador. Neste sentido, a busca por catalisadores que minimizem a formação de coque ou que promovam a sua remoção tem sido um desafio.

A literatura (SUZUKI *et al.*(2001)) relata o uso de diversos metais de transição como Ni, Pt, Ru, Rh visando a formação de catalisadores que promovam a retirada de depósitos de coque da superfície catalítica, MELO;MORLANÉS (2008); MOON (2008)); produzidos durante a reforma a vapor de GLP. Dentre os metais testados destaca-se o Ni por apresentar bons resultados de atividade e estabilidade diante de reações de reforma de hidrocarbonetos que geram grande quantidade de C(s). Além disso, seu baixo custo, em comparação com outros metais como Pt e Rh, é outro fator que favorece seu uso. No entanto, para viabilizar este processo além da utilização de um metal apropriado é necessário também encontrar catalisadores com alta atividade, seletividade e, principalmente, estabilidade, uma vez que os catalisadores usados nestas reações de reforma são rapidamente desativados (MOON, D. J (2008)).

Na busca de catalisadores mais estáveis, os óxidos precursores com estrutura tipo perovskita, de fórmula geral ABO₃ (A = metais alcalinos, alcalinos terrosos ou terras raras; B = metal de transição) apresentam-se como uma opção vantajosa por possuírem uma estrutura capaz de aceitar uma grande faixa de defeitos ocasionados pela substituição parcial nas posições A e/ou B (LIMA *et al.* (2006)). Esses defeitos são responsáveis pela melhora na atividade catalítica e também por promoverem mobilidade de oxigênio no

interior da rede cristalina, graças a não estequiometria gerada principalmente pela substituição na posição A (PEÑA; FIERRO, (2001)). Além disso, esses materiais são capazes de gerar partículas metálicas muito pequenas, com alta dispersão, que proporcionam uma minimização na formação dos depósitos carbonáceos. São catalisadores altamente resistentes a altas temperaturas, apresentam estabilidade mecânica, química e propriedades condutoras e dielétricas (TEJUCA *et al.* (1989)). A literatura (ALVAREZ (1999)) relata que perovskitas do tipo LaNiO_3 , podem ser uma boa opção para as reações de reforma de hidrocarbonetos pois, o tamanho relativamente grande do cátion La^{3+} determina uma estrutura romboédrica fracamente distorcida. Além disso, o excesso de átomos de oxigênio em termos estequiométricos, promove a limpeza dos depósitos de carbono da superfície catalítica.

Para as reações de reforma do GLP, fatores como temperatura reacional, razão de alimentação propano/butano e a relação vapor d'água/carbono são parâmetros operacionais ainda não muito definidos na literatura. Desta forma, dentre os poucos trabalhos experimentais existentes, ainda não existe uma uniformidade na utilização destes parâmetros. Sendo assim, estudos de análise termodinâmica devem ser aplicados a este processo a fim de se determinar condições e parâmetros ótimos de operação que permitam a obtenção máxima de hidrogênio a partir de custos operacionais mais baixos.

Portanto, tendo em vista a necessidade do desenvolvimento de catalisadores e a obtenção de parâmetros operacionais específicos para a produção de hidrogênio a partir de GLP, os objetivos desta tese de doutorado foram realizar uma análise termodinâmica das reações de reforma a vapor e oxidativa do GLP a fim de obter condições reacionais que maximizem a produção de hidrogênio e minimizem a formação de coque. Além disso, avaliar o desempenho de precursores óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$), a fim de analisar suas propriedades fisico-químicas quanto à atividade, seletividade e estabilidade nas reações de reforma a vapor e oxidativa do GLP.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O gás liquefeito de petróleo (GLP)

O GLP, ou gás de cozinha, consiste em uma mistura gasosa de hidrocarbonetos, em que predomina o propano (C_3H_8) e o butano (C_4H_{10}), obtido das reservas do subsolo, ou do processo de refino do petróleo cru nas refinarias. O consumo mundial de GLP é de aproximadamente 200 milhões de toneladas anuais (2012) e tem nas economias emergentes o maior potencial de consumo. No Brasil, 73% de todo GLP comercializado destina-se a utilização doméstica, essencialmente para fins de cocção de alimentos. A Figura 2.1 mostra um esquema de distribuição nacional do GLP.

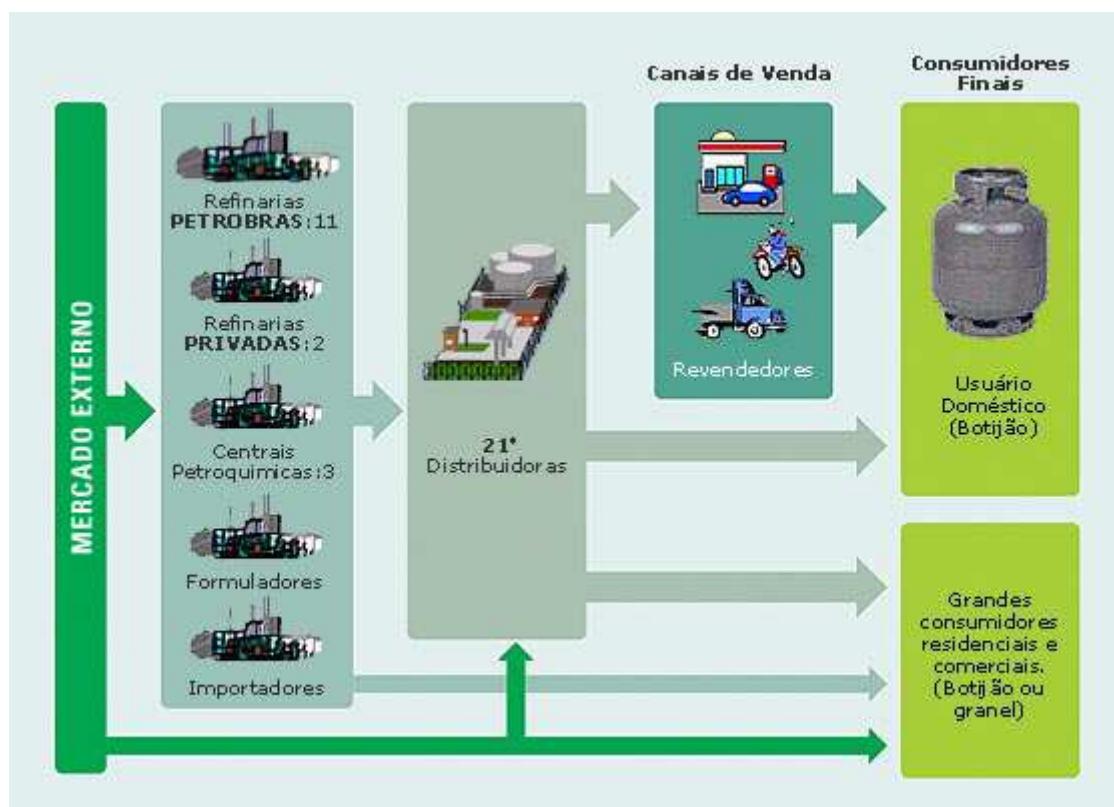


Figura 2.1- Distribuição nacional de GLP (www.petrobras.com.br)

A distribuição de GLP em recipientes transportáveis, os denominados botijões de gás, abrange 100% do território nacional e garante o abastecimento de 95% dos domicílios, o que

lhe confere uma penetração nos lares ainda maior do que a luz elétrica e água encanada. Por suas características de portabilidade e armazenamento, o GLP não possui limites de utilização geográfica, atendendo, assim, a uma grande parcela dos municípios brasileiros. Neste cenário, o gás liquefeito de petróleo destaca-se, devido ao seu potencial de produção de hidrogênio e a sua rede de distribuição consolidada em todo o país. Desta forma, o GLP poderia atender a uma parte da demanda de hidrogênio necessária para viabilizar a tecnologia de células a combustível em pequenos e grandes centros urbanos.

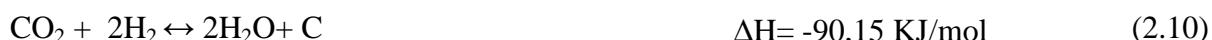
Com o intuito de analisar a viabilidade do processo de produção de H₂ a partir da reforma do GLP, esta revisão bibliográfica versará sobre trabalhos que mostram o uso de propano, butano, GLP e hidrocarbonetos de maior peso molecular para a produção de hidrogênio. Será dividida em quatro partes principais: (i) análise termodinâmica das reações de reforma de propano para a produção de hidrogênio, (ii) reações de reforma de propano, butano, GLP e hidrocarbonetos mais pesados para a produção de H₂, (iii) desempenho de catalisadores do tipo perovskita em reações de reforma de hidrocarbonetos e, (iv) tecnologias de conversão do GLP.

2.2 – USO DA ANÁLISE TERMODINÂMICA NAS REAÇÕES DE REFORMA DO PROPANO VISANDO A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Um dos grandes problemas existentes na produção de hidrogênio a partir da reforma do GLP é a desativação catalítica devido à deposição de coque (C(s)). Sendo assim, parâmetros operacionais que inibiam a formação e a deposição de carbono sólido na superfície catalítica devem ser avaliados. Além disso, condições como temperatura ótima de reação, razão de alimentação GLP/H₂O/O₂, são parâmetros que devem ser previamente selecionados, a fim de viabilizar experimentalmente a geração de H₂ a partir do gás liquefeito de petróleo. Porém, ainda não existem trabalhos na literatura que envolvam o uso da análise termodinâmica, com o objetivo de realizar o levantamento de condições operacionais ótimas nas reações de reforma do gás liquefeito de petróleo. Para o propano, um dos principais componentes do GLP, existem poucos trabalhos que aplicam a análise termodinâmica com o intuito de prever condições adequadas para a produção de hidrogênio e/ou gás de síntese (ZENG *et al.* (2010); WANG *et al.* (2010)). A grande maioria dos trabalhos relacionados às reações de reforma do propano, butano e GLP são experimentais (SUZUKI *et al.* (2001); BOROWIECKI *et al.* (2002); AYABE *et al.* (2003); PINO *et al.* (2006); CORBO;

MIGLIARDINI (2007); RABERG *et al.* (2007); PINO *et al.* (2008); GOKALILER *et al.* (2008); MOON, D. J (2008); MODAFFERI *et al.* (2008); LIM *et al.* (2009); ZHANG *et al.* (2009); FERRADON *et al.* (2010); LAOSIRIPOJANA *et al.* (2010)).

ZENG e colaboradores (2010) determinaram condições operacionais que favoreçam a produção de H₂ a partir da reforma autotérmica do propano, por meio de análise termodinâmica. Utilizando o método de minimização da energia livre de Gibbs, foi calculada a composição de equilíbrio das espécies C₃H₈, H₂O, O₂, CH₄, CO, CO₂, H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C_(s) com o software Outokumpu HSC Chemistry 4.0. Para os autores, a reação de reforma autotérmica do propano é composta por reações de oxidação parcial, reforma a vapor, reação de deslocamento da água e formação de metano (Reações 2.1-2.4). Além disso, incluem-se também, reações de craqueamento do propano e formação de carbono sólido (Reações 2.5-2.10).



Segundo os autores, a rota da reação depende da composição de reação, temperatura, tempo de residência e sistema catalítico envolvidos no processo. A formação de carbono inicia-se quando a razão H₂O/C₃H₈ diminui e, a adição de oxigênio à mistura reagente contendo

propano e água deve, em princípio, gerar menor deposição de carbono. Em sistemas onde ocorre a adição de oxigênio, existe um aumento da energia total do sistema o que, consequentemente provoca, o deslocamento das reações formadoras de carbono, que são exotérmicas, para o sentido inverso. A composição de equilíbrio em função da temperatura (300, 500, 700 e 900°C), a vazão molar de alimentação H_2O/C_3H_8 (1,0-20,0) e a razão molar de alimentação contendo oxigênio O_2/C_3H_8 (0,0-2,0) foram avaliadas como pode ser observado na Figura 2.2.

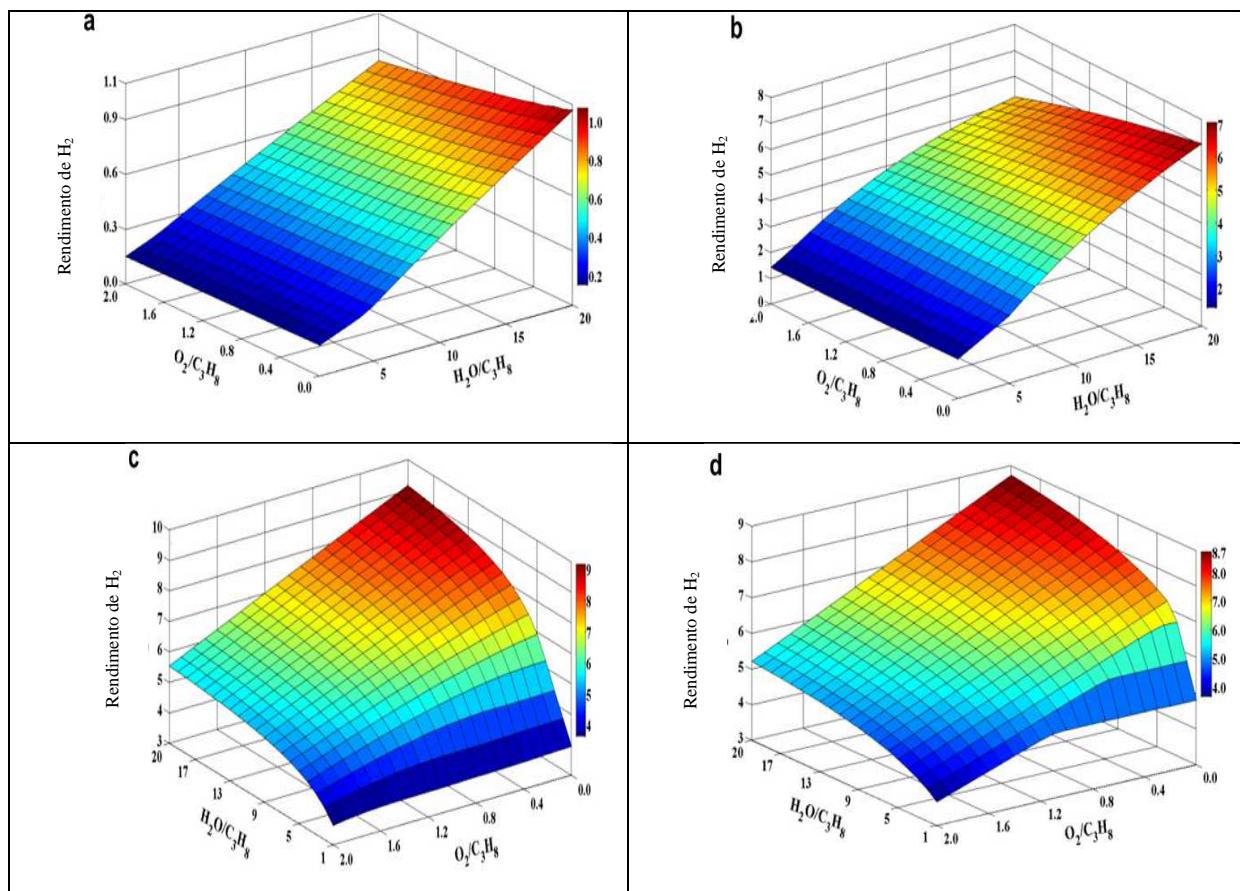


Figura 2.2: Rendimento de hidrogênio (mol/mol de propano) em função das razões H_2O/C_3H_8 e O_2/C_3H_8 . Temperaturas: (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C. (ZENG *et al.*(2010)).

O rendimento de hidrogênio a 300°C foi muito mais baixo (0,1-0,8 mols) do que o obtido em temperaturas mais elevadas, como 900°C, em que obteve-se rendimentos de hidrogênio entre 3,5 a 8,5 mols de H₂ por mol de propano alimentado. Este resultado indica que o uso de temperaturas mais altas, em torno de 900°C aumenta significativamente a produção de hidrogênio. Além disso, a produção de H₂ é reduzida com o aumento da relação O_2/C_3H_8 .

principalmente em altas temperaturas (Figura 2.7). O uso de água em excesso conduz a um aumento significativo na produção de hidrogênio e monóxido de carbono. No entanto, os custos são mais elevados devido à maior a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura da água à temperatura reacional. A Figura 2.3 mostra a formação de coque (mol/mol de C_3H_8) em diferentes condições de operação. A 300° C, a formação de coque é inibida com o aumento da razão H_2O/C_3H_8 adicionada mas apresenta um ponto de máxima produção de $C(s)$, em condições de alta concentração de O_2 e baixa de H_2O adicionada. Segundo os resultados apresentados a 300°C, a retirada ou inibição da formação dos depósitos de carbono está muito mais relacionada com a adição de água do que com a adição de oxigênio. A maior tendência para a produção de coque ocorre com o uso de razões H_2O/C_3H_8 menores do que 4,0 independente da relação O_2/C_3H_8 utilizada. Em proporções de H_2O/C_3H_8 superiores a 5, não existe formação de coque. Nas outras temperaturas (500°C, 700°C, 900°C), os dados no equilíbrio indicam que com o aumento da temperatura tem-se uma queda acentuada na produção de coque independente da relação $H_2O/O_2/C_3H_8$ utilizada. Este fato está relacionado com as reações formadoras de coque consideradas (6-10) que são exotérmicas. Além disso, nestas condições a adição de oxigênio influencia diretamente na inibição à formação de $C(s)$. Assim, em temperaturas mais altas, pode-se trabalhar com quantidades moderadas de água e, pequenas quantidades de oxigênio para se manter baixos níveis de depósitos de carbono. De forma geral, para os autores, os resultados mostraram que os parâmetros operacionais mais adequados para se obter maior produção de hidrogênio e menor formação de coque na reação de reforma autotérmica do propano são: temperatura = 700°C, razão molar de alimentação H_2O/C_3H_8 = 7,0 e/ou razão molar O_2/C_3H_8 > 1,3.

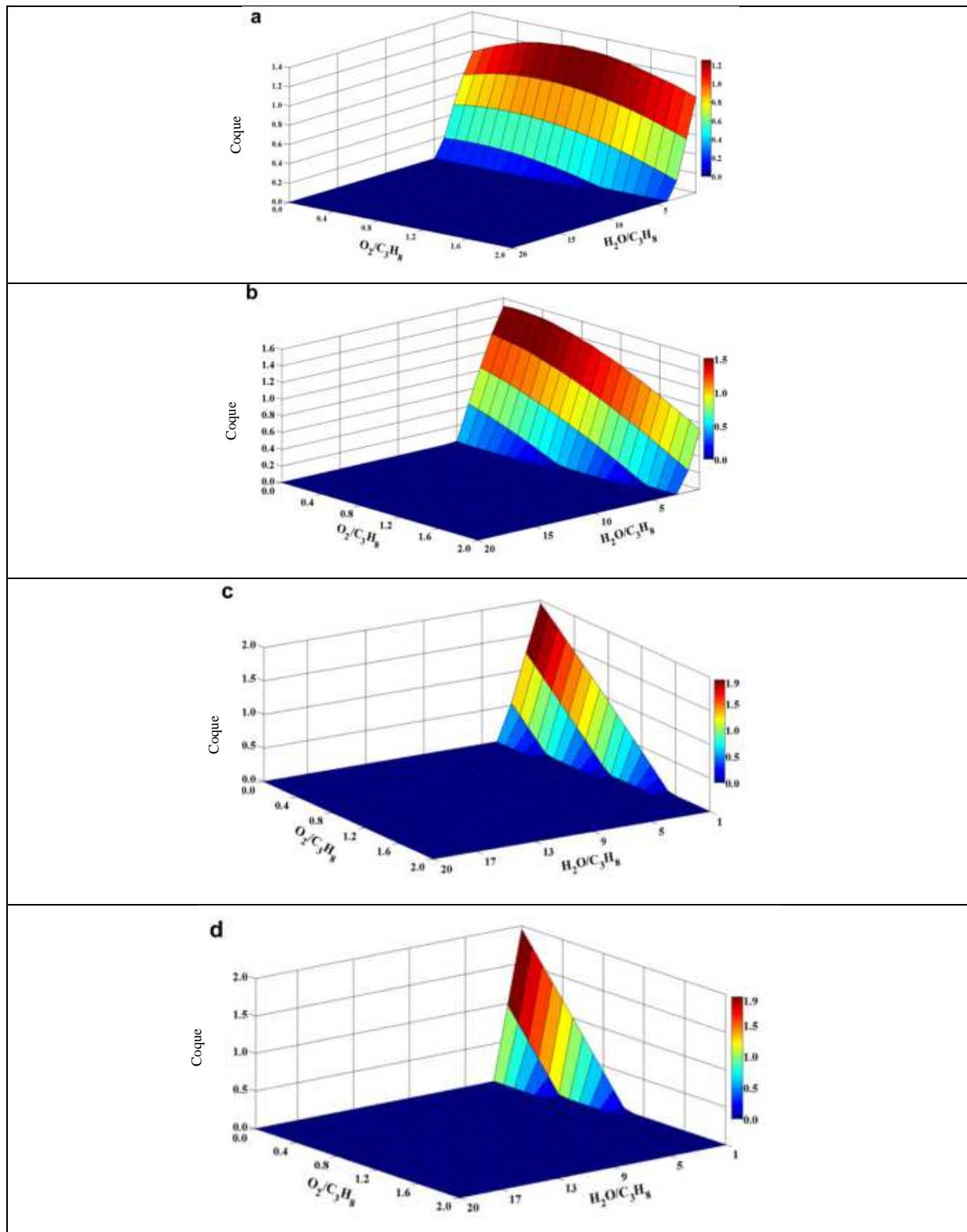


Figura 2.3: Rendimento de coque (mol/mol de propano) em função das razões H_2O/C_3H_8 e O_2/C_3H_8 . Temperaturas: (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C e (d) 900°C.(ZENG *et al.*(2010)).

WANG e colaboradores (2010) utilizaram a análise termodinâmica com o intuito de avaliar as melhores condições operacionais para as reações de reforma seca e a vapor do propano. Os resultados termodinâmicos foram obtidos utilizando-se o software Outokumpu HSC Química 4.0, que calcula diretamente as composições dos produtos no equilíbrio baseado no método da Minimização da Energia Livre de Gibbs. As condições operacionais avaliadas foram: pressão (1-5 atm), temperatura (700-1100 K), razão $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ (1-12) na reforma seca do propano, razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ (1-18) na reação a vapor e, os compostos considerados neste trabalho foram H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C(s) , H_2O e C_3H_8 . No intervalo de pressão e temperatura avaliadas neste trabalho, a conversão de propano foi igual a 100%. A Figura 2.4 mostra os resultados de hidrogênio produzidos por mol de propano alimentado para os dois tipos de reações consideradas em função da temperatura e pressão:

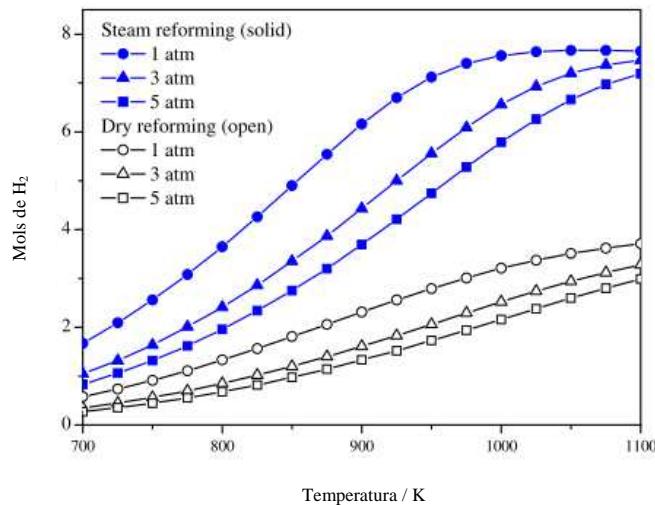


Figura 2.4: Mols de H_2 obtidos por mol de C_3H_8 alimentado. $\text{CO}_2/\text{C}_3\text{H}_8=3$; $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8=6$; Símbolo sólido (reforma a vapor); símbolo vazado (reforma seca). (WANG *et al.* (2010))

Segundo os autores, a produção de hidrogênio, independente do tipo de reação avaliada, diminui com o aumento da pressão. Isto pode estar relacionado com as reações de reforma seca (2.11) e vapor (2.12), consideradas neste trabalho, que estão descritas a seguir:



O uso de baixas pressões desloca o equilíbrio para a direita (maior número de mols) enquanto, a utilização de valores mais altos de pressão reduz a capacidade de produção de hidrogênio significativamente. Desta forma, a fim de se obter melhor rendimento para hidrogênio, o uso da pressão igual a 1 atm é o mais adequado nos dois processos. Outro fato interessante é que com a elevação da temperatura a quantidade em mols de hidrogênio formada aumenta independente do tipo de reação avaliada. Porém a reação de reforma a vapor, independente da temperatura e pressão testada apresentou-se mais eficaz na formação de hidrogênio. A fim de avaliar as melhores condições operacionais para o processo a vapor, foram analisadas as quantidades em mols de H_2 , CO , CH_4 e $C_{(s)}$ em função do excesso de água e aumento da temperatura (Figura 2.5).

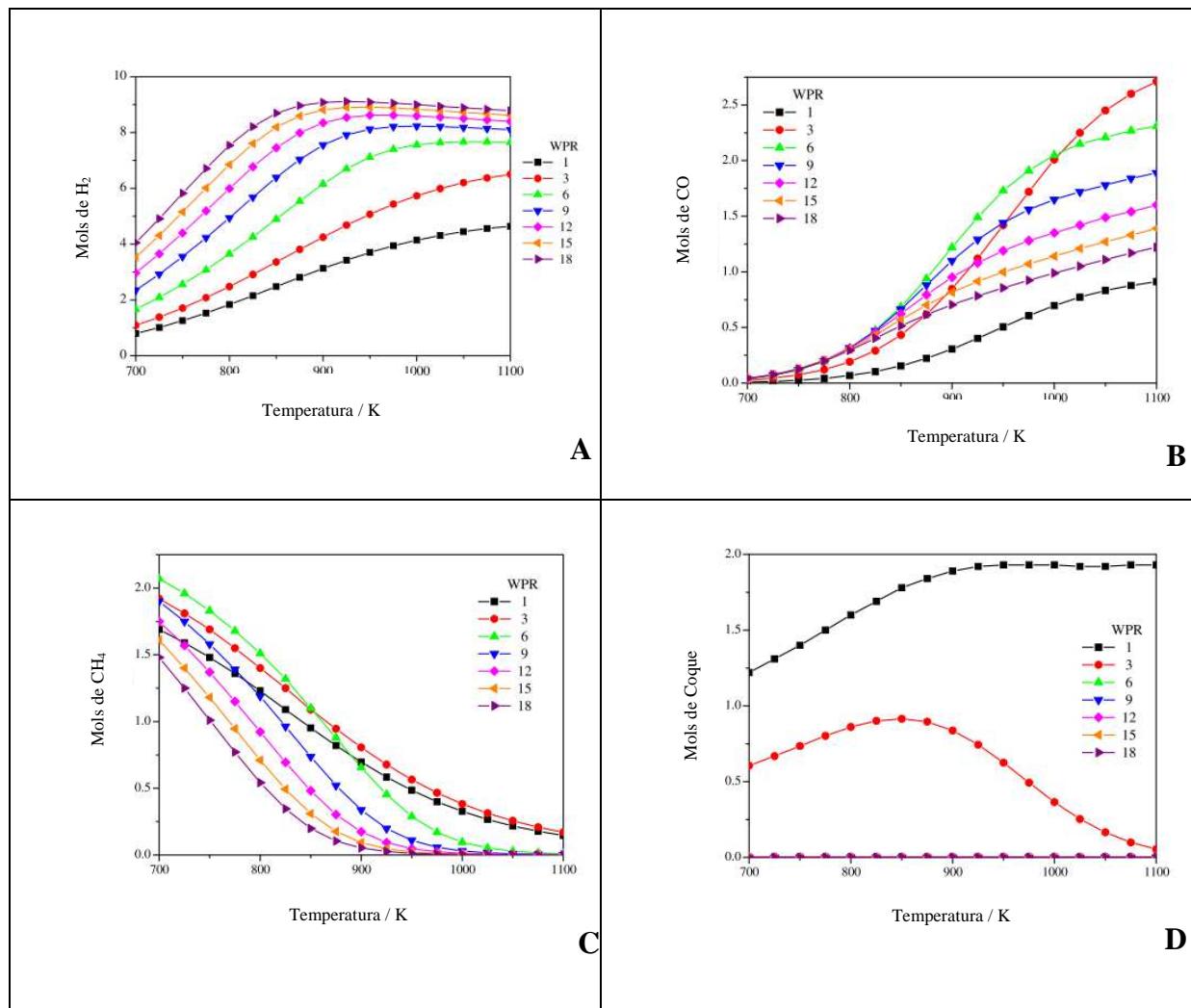


Figura 2.5: Mols de H_2 (A), mols de CO (B), mols de CH_4 (C) e mols de $C_{(s)}$ depositado por mol de C_3H_8 alimentado ($P=1$ atm). (WANG *et al.* (2010))

Em relação à quantidade de hidrogênio obtida nota-se que o número de mols de H₂ aumenta constantemente, com o aumento da temperatura, quando a relação H₂O/C₃H₈ é inferior/igual a 6. Porém, em condições com maior quantidade de água (H₂O/C₃H₈ > 6), em aproximadamente 950K tem-se um ponto máximo de geração de H₂ e posterior estabilização. Para os autores, em uma razão H₂O/C₃H₈ acima de 12, as diferenças na quantidade de H₂ observadas são muito pequenas a fim de justificar o uso de um volume maior do reator e maiores custos energéticos agregados ao processo. Assim, segundo os autores, as melhores condições operacionais previstas para se maximizar a produção de hidrogênio seriam: P=1 atm, T=950K, H₂O/C₃H₈=12. A reação de deslocamento da água (water-gas-shift) (2.13) que é exotérmica é utilizada para justificar a formação do monóxido de carbono.



Assim, o uso de temperaturas mais elevadas gera maiores quantidade de CO, porém em quantidade de água acima da estequiométrica (H₂O/C₃H₈=6) tendem a uma menor formação deste composto. Para o metano (Figura 2.5 (C)), a elevação da temperatura e da quantidade de água alimentada no sistema são fatores que inibem a sua formação. Além disso, o uso dessas mesmas condições influencia diretamente na formação de depósitos de carbono, isso porque, o uso de temperaturas elevadas e maiores quantidades de água podem proporcionar melhores condições operacionais a um sistema catalítico por gerar menores quantidades de coque (Figura 2.5 (D)). Outro fato analisado neste sistema de reforma a vapor do propano foi a relação H₂/CO. Isso porque, mesmo os autores não considerando a reação de reforma a vapor do propano como formadora direta do gás de síntese (H₂ + CO) sua formação é um indicativo do mecanismo da reação. É importante observar também que além do interesse pelo hidrogênio, a formação do gás de síntese, agrega grande importância comercial pois, dependendo da razão H₂/CO obtida podem-se formar novos produtos ou utilizá-lo em tecnologias de processamento de combustível. Para a síntese de metanol, uma razão H₂/CO igual a 2 é a mais adequada (SIMONETTI *et al.* (2007)) mas, proporções iguais a 1,7 e 2,15 são as mais apropriadas para a síntese de Fischer-Tropsch (DRY (2002)). Segundo VANNICE (1976), acima de 1000K, independente da quantidade de água adicionada, a razão H₂/CO obtida é pequena e adequada à síntese direta de combustíveis e produtos químicos.

Desta forma, pode-se observar a importância da aplicação da análise termodinâmica em sistemas que possuem muitos compostos agregados e cujos trabalhos experimentais não

mostram uma direção clara das melhores condições que devem ser aplicadas ao processo. Assim no caso específico do GLP que é uma mistura gasosa formado predominantemente por propano e butano o uso de simulação termodinâmica torna-se imprescindível a fim de promover a viabilidade das reações de reforma dessa mistura.

2.3- REAÇÕES DE REFORMA DO PROPANO, BUTANO, GLP E HIDROCARBONETOS DE MAIOR PESO MOLECULAR

A literatura relata que diferentes tipos de hidrocarbonetos têm sido testados para a produção de hidrogênio como o metano, propano, butano e outros (AVCI *et al.* (2004); FONSECA *et al.* (2005); GOKALILER *et al.* (2008); LIM *et al.* (2009)). Industrialmente a via mais utilizada é a reforma a vapor do metano (CH_4), que é uma reação altamente endotérmica e que necessita de grande quantidade de energia e, consequentemente, apresenta custos elevados. Desta forma, a busca por outras opções de hidrocarbonetos que gerem hidrogênio tem sido grande no meio científico e, portanto, hidrocarbonetos de maior massa molecular têm sido testados.

SUZUKI e colaboradores (2000) realizaram um estudo sobre a produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor do querosene. O querosene não possui fórmula química específica pois é um composto formado por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, naftalênicos e aromáticos com faixa de destilação compreendida entre 150°C e 239°C. De acordo com os autores, a facilidade de obtenção do querosene (postos de combustíveis) estimula a avaliação deste material como possível matéria prima para geração de hidrogênio, já que, o H_2 poderia ser produzido em qualquer local. Foram testados catalisadores a base de rutênio (2% em peso) suportado em alumina ($\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$) e, preparado pelo método de impregnação. A primeira amostra, denominada CRI 089 obteve uma dispersão metálica em torno de 32%. A segunda, preparada com a mesma alumina, denominada de CRI 101 apresentou uma dispersão metálica em torno de 65%. Para comparação, um catalisador comercial a base de níquel/alumina foi testado. A Figura 2.6 mostra a conversão do querosene para os três catalisadores durante 120 horas de reação.

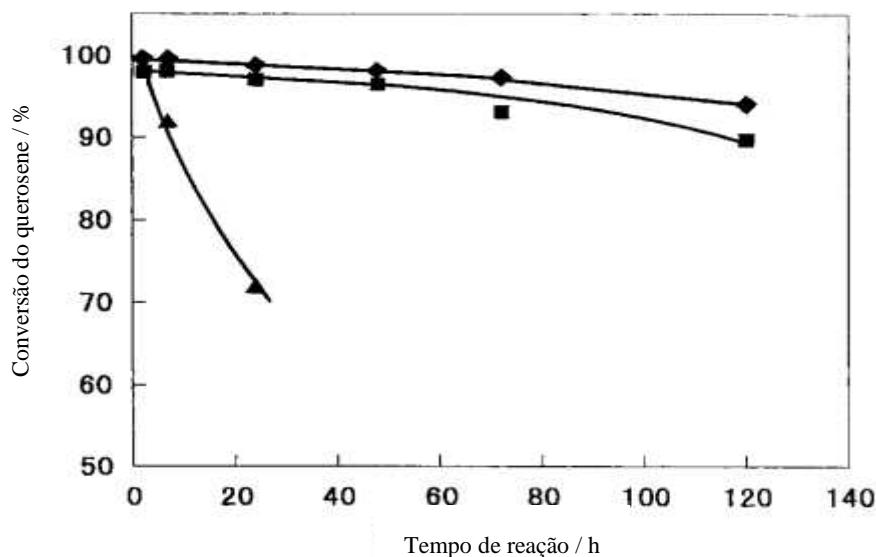


Figura 2.6: Conversão do querosene em função do tempo de reação da reforma a vapor do querosene (S/C=3,5) a 800°C. ■ CRI-089; ♦ CRI-101; ▲ Ni/Al₂O₃ (comercial). (SUZUKI *et al.*(2000)).

O catalisador que continha níquel desativou fortemente durante as primeiras 30 horas de reação devido à grande deposição de coque produzida por compostos aromáticos presentes no querosene. As outras duas amostras que continham rutênio mantiveram a conversão do querosene aproximadamente constante durante as 120 horas de reação. Entretanto, o catalisador CRI 101, que apresentou dispersão metálica em torno de 65%, revelou melhor resistência com aproximadamente 100% de conversão durante todo o período reacional. Além disso, durante as primeiras 24 horas de reação, esta amostra apresentou os melhores resultados de seletividade para H₂, CO, CH₄ e CO₂, alcançando valores em torno de 70,2%, 14%, 4,1% e 11,7% respectivamente. Segundo os autores, o uso de um metal adequado e a alta dispersão metálica são fatores de grande importância para atividade e resistência à desativação por coque quando se utiliza hidrocarbonetos de maior peso molecular.

A reforma a vapor do nafta foi estudada com o objetivo de se avaliar as melhores condições para a produção de hidrogênio (MELO; MORLANES (2005). O nafta foi considerado como uma mistura formada por heptano e hexano (C₇/C₆=2) e, catalisadores do tipo hidrotalcita a base de níquel-magnésio-alumínio foram testados. Sete catalisadores foram preparados pela técnica de precipitação com a quantidade de níquel variando de 5 a 60% em peso de níquel (HT5, HT10, HT15, HT20, HT 30, HT40, HT50, HT60) e, um catalisador

comercial contendo 18% de níquel (níquel suportado em alumínio-magnésio) foi testado também para comparação. Várias condições operacionais foram avaliadas como temperatura (775-925K), pressão (1-10 bar), $W/F=1-8 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h/mol HC}$ e razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{nafta}$ (3-6). Em todas as condições avaliadas os catalisadores do tipo hidrotalcita apresentaram atividade catalítica superior ao comercial devido a sua maior área superficial e dispersão metálica relacionadas à estrutura hidrotalcita. Em relação ao teor de níquel, em todas as amostras do tipo hidrotalcita, a atividade diminui com o aumento do teor do metal isso porque, as amostras com menores porcentagens de níquel apresentaram melhor interação com o suporte o que, após processo de redução geraram menores tamanho de partícula e maior dispersão metálica. Segundo os autores, um menor tamanho de partícula metálica e alta dispersão geram menor taxa de formação de coque, uma vez que aumenta o período de indução para a nucleação do carbono o que justificaria a melhor atividade apresentada pelas amostras com menor teor de níquel. Além disso, menores quantidades de vapor seriam necessárias para realizar a retirada destes depósitos carbonáceos formados, diminuindo assim os custos do sistema. Desta forma, a amostra contendo 15% de níquel, por conter quantidades moderadas de níquel, apresentou melhores resultados de tamanho de partícula e dispersão metálica e, foi utilizada para avaliar o efeito da variação da temperatura (775-925K), pressão (1-10 bar) e razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{nafta}$ (3-6) para a reação de reforma a vapor do nafta. A Figura 2.7 mostra a relação da variação das condições de temperatura, pressão e taxa de alimentação em função da produção de hidrogênio.

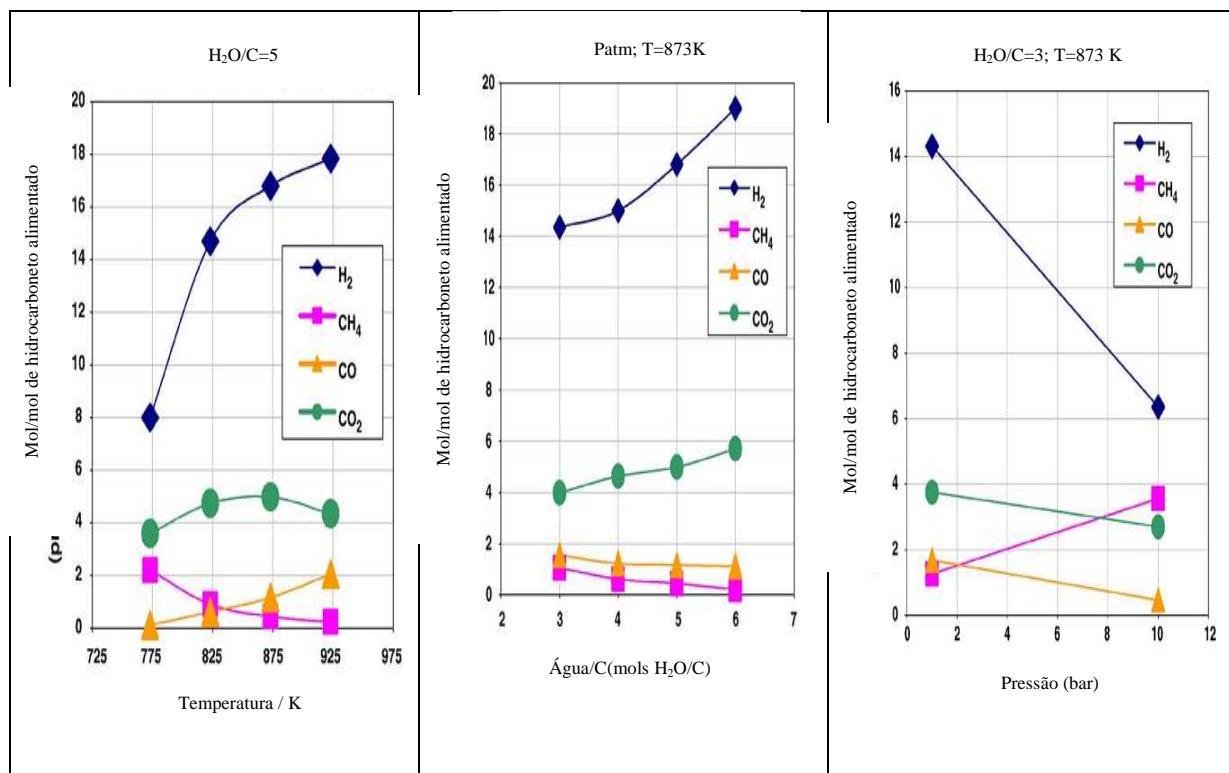


Figura 2.7: Rendimento de H₂, CH₄, CO e CO₂ na reforma do nafta em função de diferentes condições operacionais (P, T, Água/C e catalisador HT 15). ((MELO; MORLANES (2005))

Segundo os autores, condições operacionais como temperatura, pressão e razão de alimentação (água/hidrocarbonetos) são fatores que influenciam diretamente na capacidade de produção de H₂. Um sistema para produção de hidrogênio a partir de nafta só é viável com a utilização de altas temperaturas (925K), baixas pressões (1 bar) e alta relação água/hidrocarboneto (6).

KANG e BAE (2006) estudaram a reação de reforma autotérmica do diesel (C₁₆H₃₄) para a produção de hidrogênio. O diesel é produzido a partir do refino do petróleo e é formulado através da mistura de diversos compostos como querosene, gasóleos e nafta pesada. Para os autores, esta mistura de hidrocarbonetos é um dos melhores sistemas de armazenamento de hidrogênio chegando a um potencial em torno de 15% em peso. Catalisadores de Pt (NECS-1), Rh(NECS-2) e Ru (NECS-3) dopados em CeO₂ foram preparados pelo método de combustão. A fim de comparação, dois catalisadores comerciais FCR-HC14 e FCR-HC35 (Süd-Chemie) foram testados. A Figura 2.8 mostra o rendimento de hidrogênio em função da temperatura.

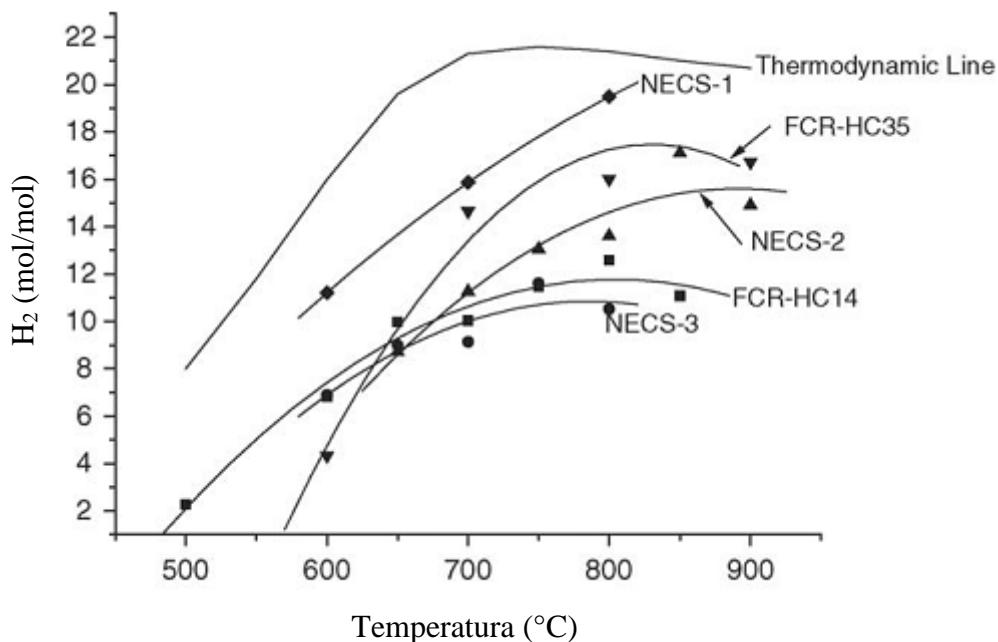


Figura 2.8: Rendimento de H_2 em função da temperatura ($\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{C}_{16}\text{H}_{34}$). (KANG; BAE (2006))

O catalisador contendo o metal Pt (NECS-1) apresentou melhor desempenho em comparação aos demais. A concentração de hidrogênio foi máxima a 800°C e 100% de conversão do diesel foi atingido apenas em temperaturas acima de 750°C. Temperaturas mais baixas produzem grande quantidade de coque ($\text{C}(\text{s})$) e o diesel não é convertido a outros produtos. Segundo os autores, em termos de eficiência térmica a utilização da razão $\text{O}_2/\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ igual a 5,78 apresentou os melhores resultados. Além disso, altos valores de razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ são necessários com o intuito de se obter uma maior conversão a hidrogênio.

BANGALA e colaboradores (1998) estudaram a reação de reforma a vapor do naftaleno (C_{10}H_8) utilizando óxidos de magnésio, lantânio, e titânio dopados em Ni-Cr/ Al_2O_3 preparados pelo método de impregnação. Para os autores, a reforma a vapor do naftaleno só ocorre em condições de alta temperatura e elevada razão de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_8$. Assim, as condições de teste catalítico aplicadas neste trabalho foram: $T=1023$ K, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{10}\text{H}_8=16$, $P=1$ atm, $\text{GHSV}=10080 \text{ h}^{-1}$. Foram avaliados vários parâmetros como teor de níquel, cromo e, o efeito da adição dos óxidos MgO , TiO_2 e La_2O_3 na performance catalítica. Em relação ao teor de níquel (5, 10, 15 e 20% em peso) a Figura 2.9 mostra que quantidades moderadas de níquel (15%) são as mais adequadas para a conversão do naftaleno e formação de H_2 .

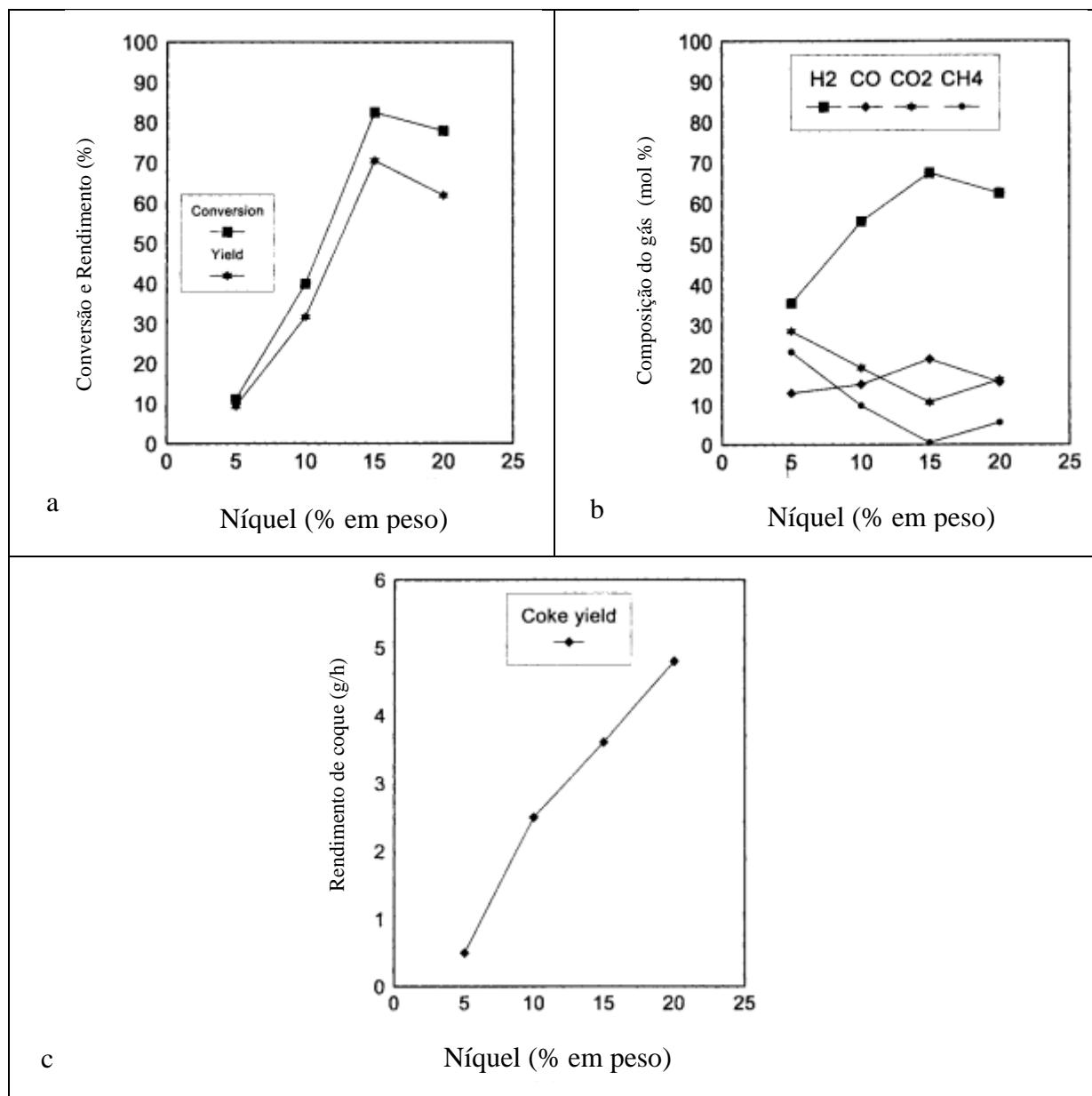


Figura 2.9: Conversão do ($C_{10}H_8$) (a), rendimento de H_2 , CO, CO_2 e CH_4 (b), rendimento de coque (c), em função das diferentes quantidades de níquel. Condições reacionais: $T=1023$ K, $H_2O/C_{10}H_8=16$, $P=1$ atm, $GHSV=10080\text{ h}^{-1}$ (BANGALA *et al.* (1998)).

Em relação ao rendimento de coque, nota-se que o aumento na quantidade de níquel gera um aumento na formação de depósitos de carbono. Segundo os autores, o níquel é muito ativo para a quebra do anel aromático o que acaba ocasionando em uma maior formação de C(s). No entanto, a substituição de parte do níquel por pequenas quantidades de cromo trouxe benefícios ao sistema, pois a adição de cromo inibiu o encapsulamento dos cristais de níquel por filamentos de carbono proporcionando assim, maior atividade para a reação de reforma a

vapor do naftaleno. A adição do MgO ao sistema Ni-Cr/Al₂O₃ trouxeram diferenças significativas ao sistema reacional como aumento na conversão do naftaleno (~100%) e em torno de 62% de rendimento para H₂. O La₂O₃ também foi adicionado ao sistema Ni-Cr/Al₂O₃.MgO o que também gerou diferenças significativas para o rendimento de hidrogênio pois, ocorreu uma diminuição na formação dos depósitos de coque sem comprometer a conversão do naftaleno. Este fato pode estar relacionado a uma maior neutralização dos fortes sítios ácidos da alumina ou a uma maior dispersão do níquel gerada pela presença do La₂O₃. O óxido de titânio (TiO₂) também foi adicionado ao sistema Ni-Cr/Al₂O₃.MgO porém apresentou piores resultados diante da reação de reforma a vapor do naftaleno. Este efeito pode estar relacionada ao envenenamento dos sítios ácidos da alumina proveniente da dopagem com o TiO₂. Além disso, este catalisador apresentou os dados de área superficial mais baixos de toda a série.

Catalisadores de Ni e Ni-Pt (15%Ni/Al₂O₃ e 0,2%Pt-15%Ni/Al₂O₃) suportados em alumina foram avaliados entre 578 e 678K para a produção de hidrogênio via reação de reforma a vapor do butano (AVCI *et al.* (2004)). Para ambos os catalisadores utilizando-se razão H₂O/C₄H₁₀ igual a 16/1, o aumento da temperatura favorece a conversão do butano e a formação de H₂,CO e CO₂ por unidade de tempo. Os resultados mostraram também, que ambos os catalisadores são capazes de produzir hidrogênio com baixas concentrações de monóxido de carbono em temperaturas mais amenas. Este fato é altamente desejável para aplicações em células a combustível. As reações 2.14 e 2.15 demonstram este processo:



Para os autores, a formação de H₂ e CO₂ é favorecida com o aumento da temperatura, pois a reação de reforma a vapor do butano (Reação 2.14) é endotérmica. Além disso, a formação de CO também é afetada com a temperatura. Nota-se que a reação de deslocamento da água (Reação 2.15) é levemente exotérmica indicando que em temperaturas mais baixas (578K) a formação de CO é prejudicada. Não houve formação de coque nas condições reacionais estudadas e, ambos os catalisadores apresentaram maior atividade e estabilidade a temperaturas mais altas. No entanto, a 678K ocorreu à completa conversão do butano utilizando o catalisador bimetálico Ni-Pt, enquanto que o catalisador monometálico

apresentou uma conversão de 67% de conversão. Este fato é um indicativo de que a adição de uma pequena quantidade de platina ao sistema Ni/Al₂O₃ trouxe uma maior atividade ao catalisador ocasionando então em maiores conversões de butano e formação para hidrogênio.

LIU e colaboradores (2001) analisaram a reação de oxidação parcial do propano para a produção de gás de síntese utilizando uma grande série de catalisadores ABCO/Al₂O₃ sendo: A=Li, Na, K; B= La, Sm, Ce; C= Fe, Co, Ni. Primeiramente, foi realizado um levantamento experimental das melhores condições operacionais para o processo como: temperatura, velocidade espacial e razão de alimentação O₂/C₃H₈. Nesta etapa preliminar, o catalisador LiLaNiO/Al₂O₃ foi utilizado por ter apresentado bom desempenho na reação de oxidação parcial do metano. Os resultados para a oxidação parcial do propano são apresentados na figura 2.10.

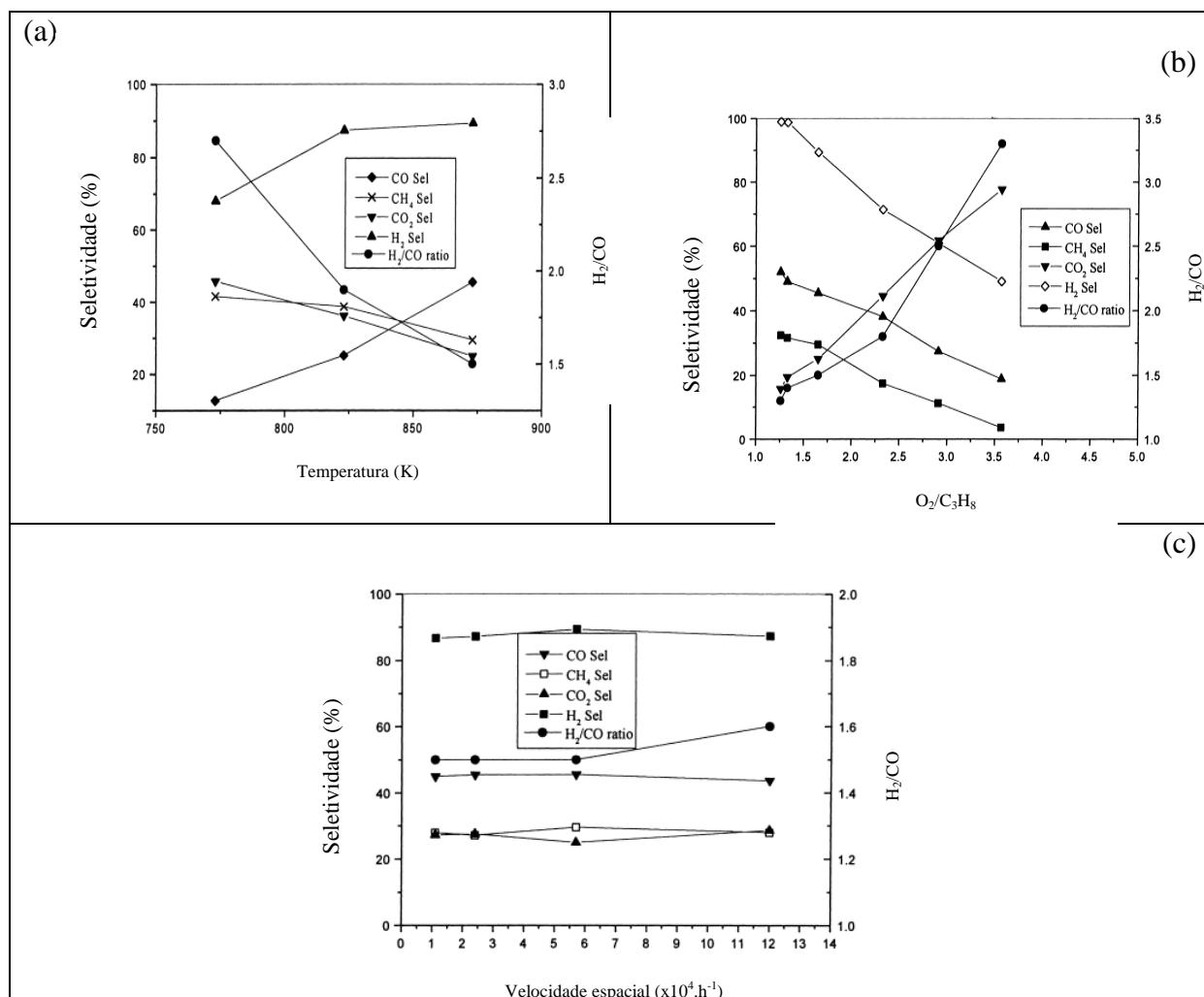
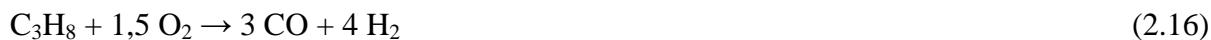


Figura 2.10: Determinação das melhores condições operacionais (T; O₂/C₃H₈; SV) para a reação de oxidação parcial do propano. Catalisador: LiLaNiO/Al₂O₃. (LIU *et al.* (2001))

Nota-se que a temperatura igual a 873K foi a que apresentou os melhores resultados de seletividade para H₂ e CO dentre a faixa de temperatura avaliada (773 – 873K) (Figura 2.10 (a)) e, consequentemente menores valores H₂/CO. Isto é um indicativo de que à temperatura mais alta, em torno de 873 K é a mais indicada para promover maior formação de gás de síntese a partir da oxidação parcial do propano. Após a determinação da temperatura reacional, foram avaliadas também as melhores condições de alimentação O₂/C₃H₈ e velocidade espacial (Figura 2.10 (b) e (c) respectivamente). Observa-se que com o aumento da concentração de oxigênio, existe uma queda acentuada no rendimento de hidrogênio e monóxido de carbono (Figura 2.10 (b)). Para os autores razões O₂/C₃H₈ em torno de 1,65/1 são as mais adequadas por apresentar alta seletividade para H₂ e CO com a utilização de quantidades intermediárias de oxigênio. Em relação à velocidade espacial (Figura 2.10 (c)), nota-se valores de seletividade para H₂, CO, CO₂ e CH₄ estáveis em toda faixa de velocidade avaliada (1.10⁴ – 12.10⁴ h⁻¹) porém, segundo os autores em 5,7x10⁴h⁻¹, observa-se um leve aumento na seletividade de H₂ e CO o que é um indicativo de que esta seja a velocidade espacial mais adequada para o processo. Sendo assim, as condições reacionais utilizadas para a reação de oxidação parcial do propano foram: Temperatura = 873K, razão de alimentação O₂/C₃H₈=1,65/1 e velocidade espacial igual a 5,7.10⁴ h⁻¹. Em relação à série de catalisadores avaliada neste trabalho, as modificações por óxidos de metais alcalinos e terras raras realizadas no sistema catalítico trouxeram poucas diferenças de seletividade para hidrogênio e monóxido de carbono em comparação ao catalisador básico NiO/ Al₂O₃.

NATESAKHAWAT e colaboradores (2005) avaliaram a reação de reforma a vapor do propano utilizando catalisadores de Ni/Al₂O₃ preparados por sol-gel. Neste sistema catalítico foi realizado a adição de pequenas quantidades (~2% em peso) de La, Ce e Yb com o intuito de avaliar o efeito desta promoção no rendimento de hidrogênio. Dos catalisadores avaliados, o que continha lantâncio foi o que apresentou melhora significativa da atividade e estabilidade durante a reação de reforma a vapor do propano. As mudanças no desempenho da reação estão relacionadas a uma maior neutralização dos fortes sítios ácidos da alumina gerada pela presença do lantâncio. De acordo com os autores, a acidez da superfície do catalisador favorece a deposição de carbono, enquanto que a basicidade da superfície impede a deposição de coque. Assim, a amostra contendo lantâncio apresentou maior redutibilidade, menor tamanho de partícula do níquel, maior dispersão metálica e melhor rendimento para hidrogênio em comparação a todos os catalisadores avaliados.

PINO e colaboradores (2006) testaram um catalisador de platina suportado em óxido de cério (1,13%Pt/CeO₂) na reação da reforma oxidativa do propano. Este catalisador foi preparado pela técnica de combustão utilizando nitrato amoniacal de cério ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆), ácido cloroplatinico (H₂PtCl₆) e oxalildihidrazina (C₂H₆N₄O₂) em uma razão molar de 0,99: 0,01: 2,33. Após a síntese, o catalisador foi calcinado a 800°C. Nos testes, a massa de catalisador utilizada variou entre 0,2g a 2,0 g dependendo da velocidade espacial aplicada, enquanto que a temperatura reacional variou de 650°C a 750°C. A atividade catalítica foi avaliada em função da razão de O₂/C₃H₈ (1,5 e 2,0), H₂O/C₃H₈ (2,0; 3,0; 3,6) e da carga. Neste trabalho, a reforma autotérmica do propano foi considerada como uma combinação das reações listadas abaixo:



Para os autores, a conversão do propano, em presença de uma baixa razão molar O₂/C₃H₈, é fortemente afetada pela adição de água. Além disso, o aumento da relação molar H₂O/C₃H₈ aumenta de forma significativa a conversão de propano e a concentração de hidrogênio produzida. O rendimento de hidrogênio obtido utilizando o catalisador Pt/CeO₂ foi de aproximadamente 25% durante às 6 horas de reação. A seletividade para CO, CO₂ e CH₄ foram 19%, 29% e 2% respectivamente durante todo o período reacional. Para os autores, esta baixa conversão obtida para o hidrogênio é devido à sinterização das partículas de platina durante o preparo do catalisador. Desta forma, a formação destas grandes partículas de platina (102 – 107 Å) gerou uma menor quantidade de sítios disponíveis para reação e, conseqüentemente, a quantidade de hidrogênio obtida foi relativamente pequena.

SUZUKI e colaboradores (2001) realizaram a pré-reforma do GLP utilizando-se catalisadores a base de rutênio suportado em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. O suporte foi preparado utilizando-se $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ e poli-vinilálcool por mistura física e temperatura de calcinação igual a 650°C . Ao final do processo o material $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ continha 7,6% de CeO_2 e 92,4% de Al_2O_3 com área superficial igual a $250 \text{ m}^2/\text{g}$ (Amostra A). O metal rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi adicionado por impregnação e, para posterior comparação foi preparado também o mesmo catalisador porém sem a adição do poli-vinilálcool. Para este segundo catalisador, a área superficial ficou em torno de $140 \text{ m}^2/\text{g}$ (Amostra B). A mistura GLP considerada neste trabalho, continha 96% de C_4H_{10} e 4% de C_3H_8 e, as condições reacionais utilizadas foram: temperatura: 450°C , pressão: 8 Kg/cm^2 , $\text{GHSV}=1500 \text{ h}^{-1}$ e razão $\text{H}_2\text{O}/\text{GLP}=0,8$. A Tabela 2.1 mostra os principais resultados obtidos pelos catalisadores na pré-reforma a vapor do GLP em baixas temperatura (450°C – pré-reforma) e alimentação de água ($\text{H}_2\text{O}/\text{GLP}=0,8$):

Tabela 2.1: Conversão do butano, rendimento de H_2 , CO , CH_4 e CO_2 (%) na pré-reforma do GLP (SUZUKI *et al.* (2001)).

			Produtos (%)			
Tempo (h)	Amostra	Conversão do C_4H_{10} (%)	H_2	CO	CH_4	CO_2
100	A	100	9,6	0,4	73,2	16,8
100	B	85,2	9,3	0,4	72,6	17,8

Nota-se que durante as 100 horas de teste, os valores de rendimento para H_2 , CO , CH_4 e CO_2 foram muito próximos para os dois catalisadores avaliados. Porém, a amostra B, apresentou um valor menor de conversão do butano (85,2%) em comparação com a amostra A(100%). O catalisador A com maior área superficial ($250 \text{ m}^2/\text{g}$) foi capaz de promover melhor dispersão dos sítios ativos justificando assim sua melhor atividade. Após reação as amostras foram submetidas a uma corrente de oxigênio (TPO) e a quantidade de coque depositada foi determinada em função da quantidade de CO_2 formada. A quantidade de coque formada foi pequena e, não foi significativa a diferença de $\text{C}_{(s)}$ formada nas duas amostras. É importante ressaltar que, nestas condições de baixa temperatura e vapor a porcentagem de metano e dióxido de carbono são altas. Isto é um indicativo de que para se obter maiores teores de

hidrogênio é necessária a adição de maiores quantidades de vapor e temperatura mais elevada. Segundo os autores, o catalisador Ru/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{A})$ apresentou um desempenho estável, mesmo em duras condições reacionais (450°C , $\text{H}_2\text{O}/\text{GLP}=0,8$) por um tempo prolongado indicando assim, um potencial para aplicações industriais.

LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006) testaram a capacidade de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e autotérmica do GLP (propano/butano – 0,6/0,4) utilizando catalisadores de óxido de cério com o objetivo de obter alta reatividade e estabilidade em temperaturas elevadas (700°C - 900°C). A escolha do óxido de cério foi devido às suas propriedades como capacidade de armazenar e doar oxigênio para superfície catalítica, que podem promover a retirada de possíveis depósitos de coque. Desta forma, as importantes características apresentadas por este material podem ser utilizadas na conversão de hidrocarbonetos mais pesados a hidrogênio. Duas amostras diferentes de CeO_2 foram avaliadas. A primeira, denominada CeO_2 (LSA), preparada pela técnica tradicional de precipitação utilizando o $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e, a segunda, CeO_2 (HSA), sintetizada pela adição de um sulfactante catiônico apropriado (brometo de cetiltrimetilamonio) ao cloreto de cério. Para comparação, foi testado também o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. As condições reacionais utilizadas em todos os experimentos foram: massa de catalisador: 50 mg; vazão: $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; tempo de residência: $5 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$. Os catalisadores foram avaliados segundo a reatividade e a capacidade de resistir à desativação pela deposição de coque, que é um problema comum enfrentado quando se utiliza principalmente hidrocarbonetos de maior peso molecular. As amostras apresentaram baixas áreas superficiais: CeO_2 (HSA) - $24 \text{ m}^2/\text{g}$, CeO_2 (LSA) - $9 \text{ m}^2/\text{g}$ e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $40 \text{ m}^2/\text{g}$. Inicialmente, foi avaliada a reforma a vapor do GLP sem catalisador em função da temperatura. A razão molar $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O}$ utilizada foi 1,0/5,0 e, a temperatura variou da ambiente a 900°C . Propano e butano foram convertidos a metano, etano, etileno e hidrogênio em temperaturas acima de 700°C . Segundo os autores, após 10 horas, uma grande quantidade de carbono foi detectada. Estes componentes foram formados devido à decomposição do butano e propano mostrada pelas seguintes reações:



A Figura 2.11 mostra a produção de hidrogênio obtida em função do tempo utilizando os catalisadores à base de cério e níquel a 900°C e razão H₂O/GLP=5,0. Além disso, compara os resultados de obtenção do hidrogênio na ausência de catalisador e os dados obtidos no equilíbrio termodinâmico.

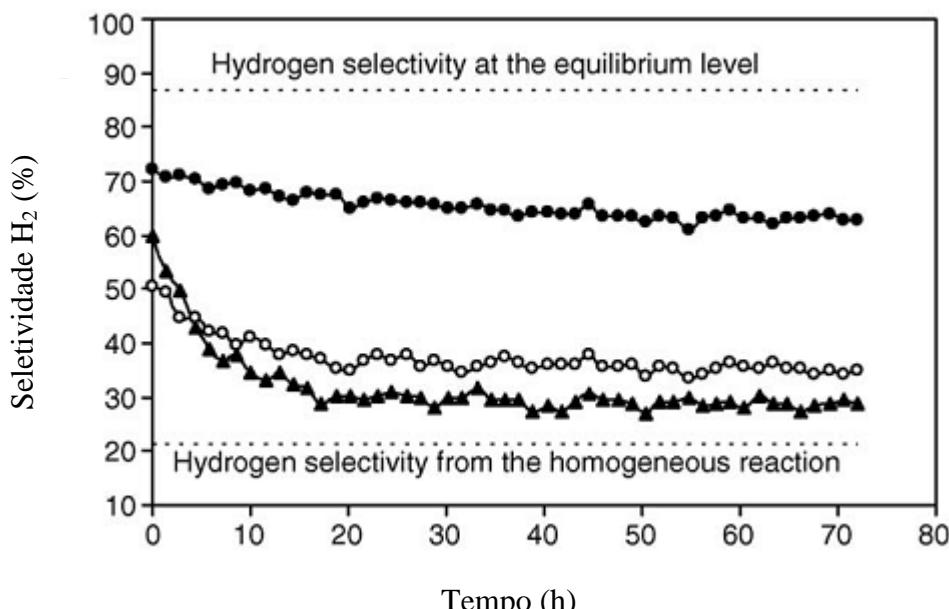


Figura 2.11: Seletividade para H₂ obtida na reação de reforma a vapor do GLP a 900°C: ● CeO₂ (HSA); ○ CeO₂(LSA); ▲ Ni/Al₂O₃ . (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006)).

Nota-se que durante as 72 horas de reação, o catalisador CeO₂(HSA) apresentou maior seletividade para hidrogênio, seguido dos catalisadores CeO₂(LSA) e Ni/Al₂O₃ respectivamente. Outro dado fornecido é que durante todo o período reacional, o catalisador Ni/Al₂O₃ apresentou 52,3% de desativação por deposição de carbono, enquanto que nos catalisadores CeO₂(LSA) e CeO₂(HSA) a queda na seletividade foi de 30,6% e 12,8% respectivamente. A significativa resistência a deposição de coque foi atribuída à capacidade de armazenamento de oxigênio apresentada pelas amostras de cério. Contudo a amostra CeO₂(LSA) apresentou valores de desativação maior do que a amostra CeO₂(HSA) devido a sua menor área superficial. Para LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006) nas reações de reforma do GLP sem a presença do metal no catalisador, as moléculas do GLP (C₄H₁₀ e C₃H₈) se adsorvem no oxigênio da rede cristalina do óxido de cério. Este mecanismo redox é descrito pela seguinte seqüência de reações a seguir:



Neste mecanismo, S_{Ce} ou O_0^x é o sítio na superfície do CeO_2 e CH_x-S_{Ce} é a espécie intermediária formada na superfície. Desta forma, o S_{Ce} pode ser considerado como o local em que o hidrocarboneto será fixado e assim as cisões sucessivas ocorrem, formando moléculas menores até a liberação do hidrogênio (Reação 2.37). Porém, neste sistema nota-se também a formação de carbono sólido que fica obstruindo o sítio e, de acordo com o mecanismo exposto, oxigênios marginais da rede cristalina do CeO_2 são utilizados para fazer a remoção do carbono depositado (Reação 2.36). Após a reação o oxigênio da rede cristalina (O_0^x) é regenerado com o oxigênio presente no sistema (reforma autotérmica) ou pelo oxigênio da água (reforma a vapor) (Reação 2.38).

Portanto, experimentalmente é possível observar que, tanto nas reações de reforma do propano, butano, GLP e hidrocarbonetos mais pesados é evidente a necessidade do uso de temperaturas mais elevadas, com razões molares de H_2O/C acima da relação estequiométrica a fim de se evitar o excesso de depósitos de carbono. Outro fato também analisado é que o uso de catalisadores que contribuem com a retirada destes depósitos de carbono da superfície catalítica e que apresentam uma maior dispersão metálica pode contribuir para uma maior resistência à desativação por deposição de coque.

2.4- DESEMPENHO DE CATALISADORES ÓXIDOS DO TIPO PEROVSKITA EM REAÇÕES DE REFORMA DE HIROCARBONETOS

A produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos depende do desenvolvimento de catalisadores adequados para suportar muitas vezes condições operacionais severas. Sendo assim, a busca por catalisadores ativos e estáveis é um grande desafio haja vista que a maioria destes materiais sofre forte desativação por deposição de coque, independente do tipo de hidrocarboneto estudado (RYNKOWSKI *et al.* (2004), ZHANG *et al.* (2007), MOON (2008)). Para o processo de obtenção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos são muitas as possibilidades de reação, tipos de hidrocarbonetos e tipos de catalisadores já estudados. Neste contexto, analisaremos trabalhos focados na reforma de hidrocarbonetos que utilizam catalisadores óxidos do tipo perovskita. Estes materiais apresentam a importante propriedade de gerar partículas metálicas altamente dispersas o que vai minimizar a formação de coque e, consequentemente evitar a desativação catalítica. Além disso, sabe-se que um catalisador que possui seus sítios metálicos mais dispersos é capaz de produzir, em sua maioria, maior quantidade de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos. (FONSECA; ASSAF (2005); MELO; MORLANÉS (2005); ZHANG *et al.* (2007)).

Óxidos tipo perovskita foram estudados pela primeira vez como catalisadores em 1970 na redução eletroquímica do oxigênio. Estes catalisadores possuem a característica de apresentarem uma estrutura capaz de aceitar grandes faixas de defeitos e, por exibirem propriedades fáceis de controlar e modificar gerando assim, materiais com importantes propriedades catalíticas. São resistentes a temperaturas elevadas, estáveis em condições reacionais e, possuem propriedades condutoras e dielétricas (ALVAREZ (1999)). As perovskitas são compostos com estrutura cristalina semelhante ao mineral CaTiO_3 . As mais abundantes são os óxidos do tipo ABO_3 , em que A pode ser metal alcalino, metal alcalino terroso, terras raras e, outros íons como Pb^{2+} e Bi^{3+} que se encaixam no sítio dodecaédrico da estrutura. Os íons B podem ser íons metálicos de transição localizados no centro de um octaedro em que os vértices são ocupados por íons O^{2-} (TWU; GALLAGHER (1993)). A Figura 2.12 mostra a estrutura ideal de uma perovskita. Nota-se que os íons B ocupam os vértices do cubo; o íon A está no centro do cubo e os íons oxigênio nos pontos médios das arestas (ALVAREZ (1999)).

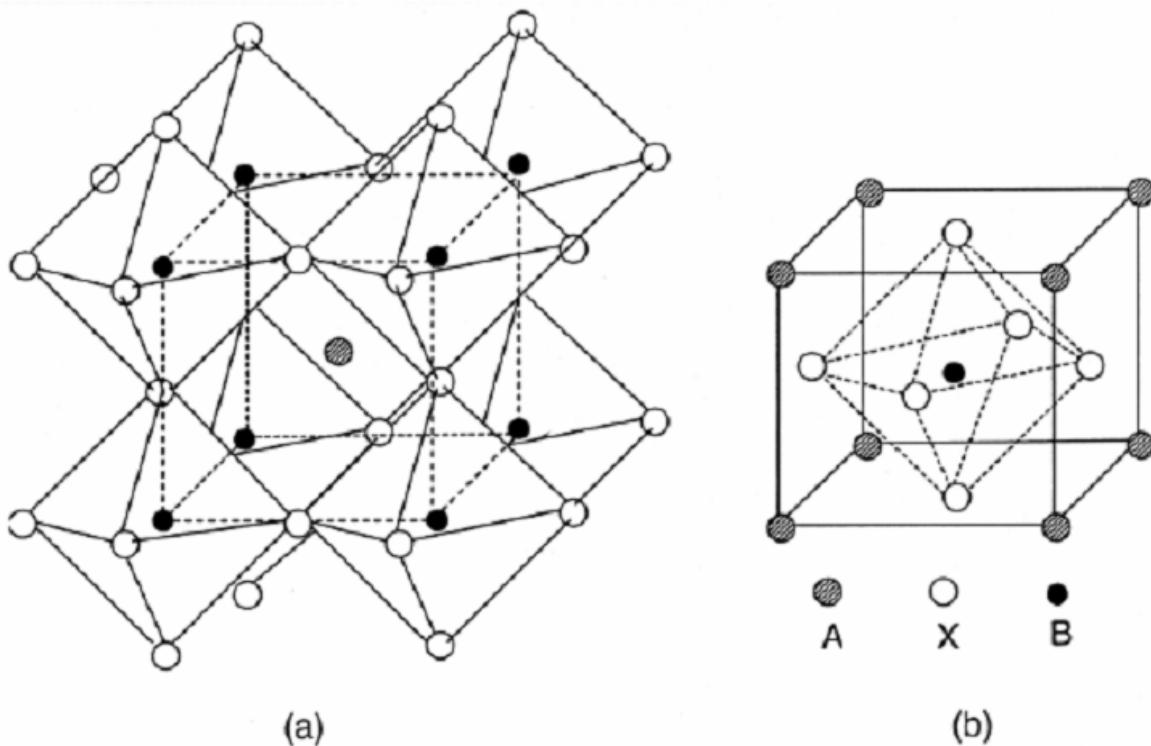


Figura 2.12: Estrutura ideal de uma perovskita ABX_3 : (a) cátion A; (b) cátion B no centro da célula unitária, X é o oxigênio (ALVAREZ (1999)).

A substituição parcial dos íons A e B é possível desde que se mantenha a estrutura do tipo perovskita. Além da infinidade de composições possíveis, esses materiais toleram a substituição parcial e não estequiométrica mantendo ainda sua estrutura. Íons metálicos com diferentes valências podem substituir os íons A e B gerando um número não estequiométrico de oxigênio (TWU; GALLAGHER (1993)). A composição da superfície deste material desvia-se da estequiométrica, pois são intencionalmente sintetizados a temperaturas altas, acima de 900 K iniciando assim a decomposição de precursores A e B. Além disso, as substituições que levam à formação de uma estrutura perovskita não ideal são principalmente devido às deficiências catiônicas nas posições A e B e, a falta ou excesso de oxigênio.

A atividade catalítica e à resistência à formação de coque foram avaliadas na reforma a vapor do metano para a produção de H_2 utilizando catalisadores de níquel suportados em uma variedade de perovskitas do tipo $LaAlO_3$, $LaFeO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $La_{0.4}Ba_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (URASAKI *et al.* (2005)). Todos os resultados obtidos foram comparados com o desempenho do catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$. As análises de difração de raios X antes da redução, após redução e após reação são mostrados na Figura 2.13 a seguir:

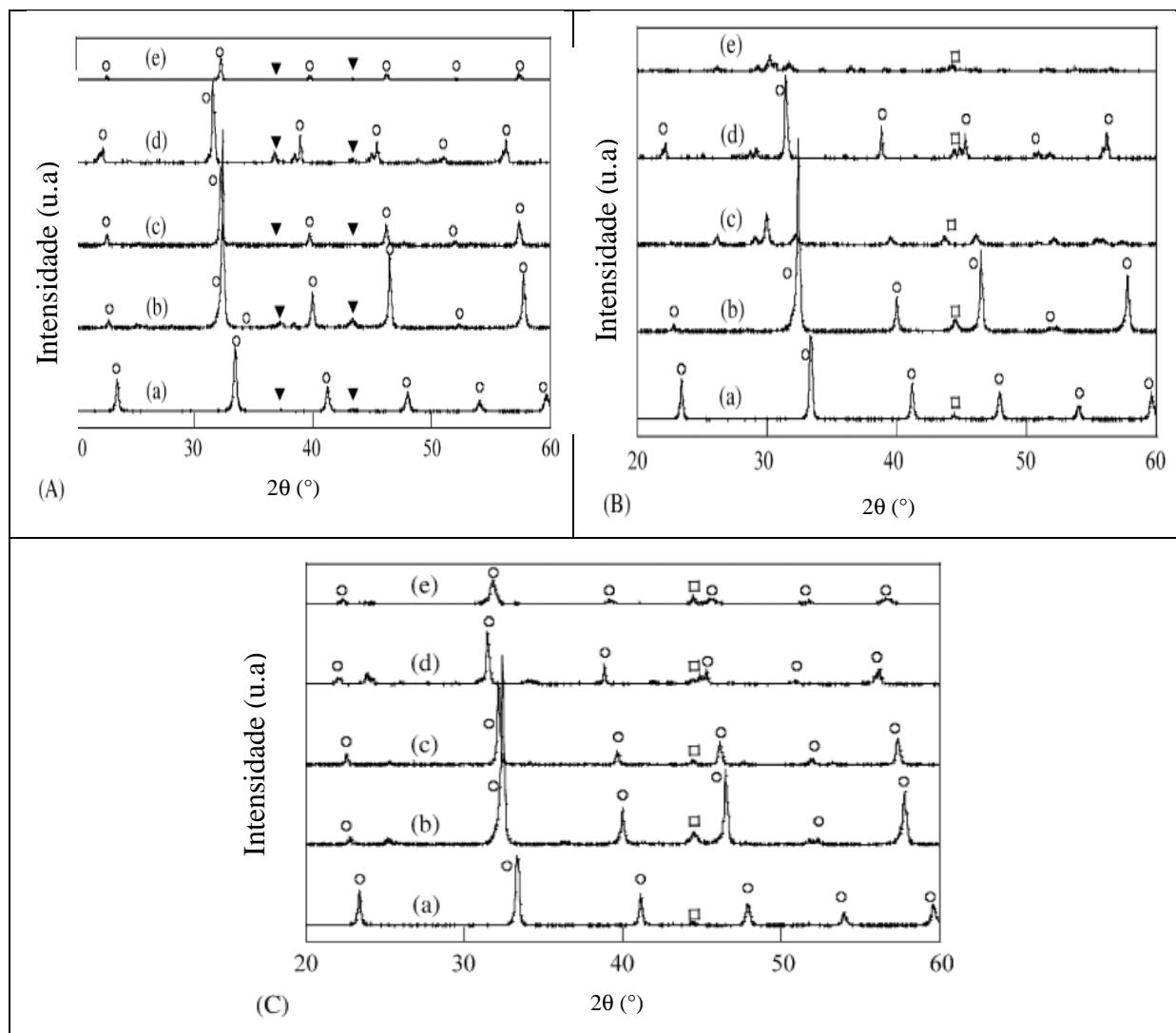


Figura 2.13: Difratograma das amostras antes da redução (A), após redução (B) e após reação (C) sendo que: (○) perovskita, (□) níquel metálico, (▼) óxido de níquel; (a)Ni/LaAlO₃, (b) Ni/SrTiO₃, (c) Ni/LaFeO₃, (d) Ni/BaTiO₃, (e) Ni/LBCF. (URASAKI *et al.* (2005)).

Todos os catalisadores Ni/perovskita apresentaram picos de difração correspondentes à fase da estrutura do tipo perovskita. Após redução e testes de atividade, os catalisadores Ni/LaAlO₃, Ni/SrTiO₃ e Ni/BaTiO₃ mantiveram suas estruturas perovskita entretanto, as outras amostras Ni/LaFeO₃ e Ni/LBCF sofreram forte modificação. Após redução, a intensidade das linhas referentes à fase perovskita diminuíram e os picos alargaram. Além disso, houve a formação de picos referentes a alguns óxidos, metais e ligas produzidos pela redução de LaFeO₃ a LBCF. Após o teste catalítico, as amostras contendo LaFeO₃ e LBCF foram reoxidadas pela água, favorecendo assim o retorno da estrutura perovskita. Além disso,

todas as amostras apresentaram baixas áreas específicas ($\sim 13 \text{ m}^2/\text{g}$), características de amostras do tipo perovskita. As amostras Ni/LaAlO₃ e Ni/SrTiO₃ apresentaram menores tamanhos de partícula metálica e maiores valores de dispersão também. Segundo os autores, a redutibilidade e o tamanho de partícula do níquel interferem diretamente na atividade catalítica. Para o teste catalítico a temperatura utilizada foi igual a 1073 K, pressão 0,1 MPa e razões molares H₂O/CH₄ iguais a 1 e 2. Para uma razão molar H₂O/CH₄ igual a 1, o catalisador Ni/LaAlO₃ apresentou atividade e estabilidade superior ao catalisador Ni/α-Al₂O₃. As medidas de TPR antes e após reação revelaram que o oxigênio retirado da rede das perovskitas LaAlO₃ e SrTiO₃ é consumido e regenerado várias vezes durante o processo reacional. Além disso, o estudo confirmou a existência de grande quantidade de oxigênio disponibilizado pela própria rede da perovskita na superfície e na interface metal/suporte, o que favoreceu a retirada de fragmentos do tipo CH_x adsorvidos no níquel metálico e, inibiu também a formação de espécies de carbono. Este fato justificaria, portanto, o melhor desempenho catalítico apresentado pelas amostras.

O efeito da substituição parcial do lantânia por cério em catalisadores do tipo perovskita LaCeNiO₃ em monólito foi avaliado para a reação de reforma autotérmica da gasolina (AIDU QI *et al.*(2005)). A análise de difração de raios X revelou que existe um limite para a substituição de lantânia por cério na estrutura da perovskita como pode ser observado na Tabela 2.2 a seguir:

Tabela 2.2: Efeito da substituição de lantânia por cério na formação da estrutura do tipo perovskita (AIDU QI *et al.*(2005)).

Óxidos	Identificação por DRX
LaNiO ₃	LaNiO ₃
La _{0,9} Ce _{0,1} NiO ₃	LaNiO ₃ , CeO ₂
La _{0,8} Ce _{0,2} NiO ₃	LaNiO ₃ , CeO ₂ , NiO
La _{0,5} Ce _{0,5} NiO ₃	LaNiO ₃ , CeO, NiO

A partir da substituição de 10% do lantânia por cério foi identificada a formação da perovskita LaNiO₃ além da fase CeO₂. Com a substituição de 20% de La por Ce nota-se picos de LaNiO₃, CeO₂ e NiO. Para substituição de 50% do lantânia por cério, não se observa a formação de picos característicos da perovskita LaNiO₃. Este fenômeno de segregação do

óxido de cério em catalisadores do tipo perovskita também foi observado por TABATA e colaboradores (1987). Para estes autores, o grau de substituição (x) a partir de cerca de 0,05 para $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MeO}_3$, promoveria a segregação dos óxidos de CeO_2 e MeO para fora da estrutura da perovskita. A substituição parcial do lantâncio por cério na perovskita promoveu significativas alterações no desempenho catalítico, na reforma autotérmica da gasolina. Para o teste catalítico foram utilizados razões molares $\text{O}_2/\text{C}=0,38$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=2,0$, velocidade espacial de 8000 h^{-1} , com variações de temperatura de 600°C a 800°C e, a gasolina foi considerada apenas como o octano (C_8H_{18}). A Figura 2.14 mostra os resultados de conversão do octano e a seletividade para hidrogênio como função dos catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ com diferentes substituições.

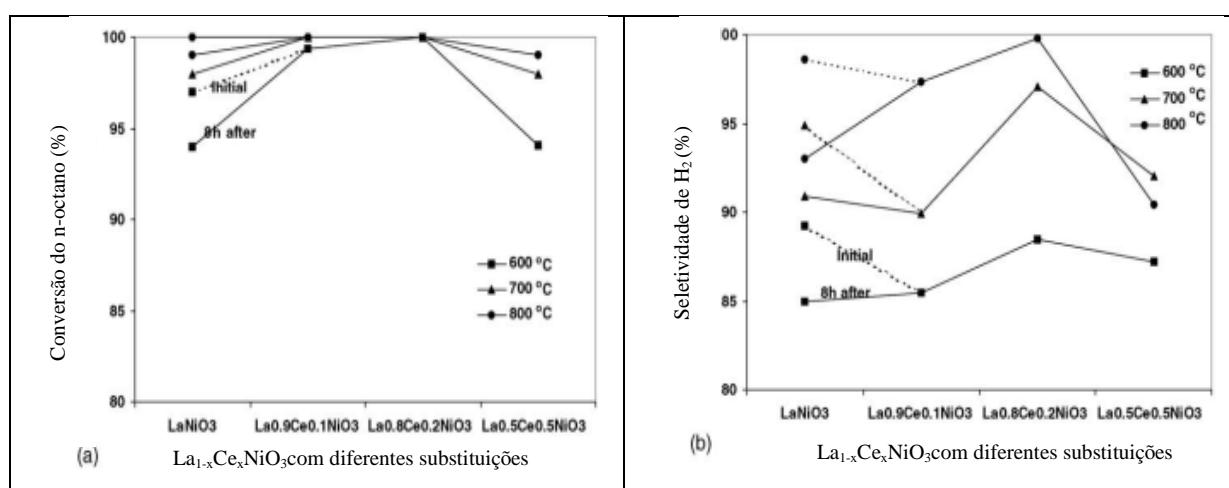


Figura 2.14: Conversão do octano e seletividade para H_2 obtida na reação de reforma a vapor da gasolina (C_8H_{18}) em função da temperatura ($600 - 800^\circ\text{C}$) e do catalisador $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ (AIDU QI *et al.*(2005)).

Com o catalisador básico (LaNiO_3), o teste para a reforma a vapor da gasolina ocorreu utilizando-se uma amostra nova (linha tracejada) e envelhecida (após 8 horas de reação) cujos resultados podem ser observados pela linha sólida. Nota-se que para o catalisador LaNiO_3 independente da temperatura avaliada, a amostra fresca apresentou sempre os melhores resultados para conversão do octano e também para a seletividade de H_2 . Em relação aos outros catalisadores, nota-se que com o aumento da substituição do lantâncio por cério ocorre também um aumento na conversão da gasolina e seletividade para H_2 sendo a amostra $\text{La}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{NiO}_3$ a mais ativa e seletiva para hidrogênio. No catalisador, com $x=0,5$, observa-se

uma queda tanto na conversão da gasolina quanto na seletividade de H_2 . Para os autores, este fato está relacionado à formação do óxido de cério fora da estrutura perovskita e, desta forma os benefícios da inserção do cério não são observados. Em relação à variação da temperatura, independente do catalisador avaliado, o uso da temperatura mais alta ($800^\circ C$) proporcionou maior rendimento para hidrogênio e maior conversão para o octano. Segundo os autores a reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos de maior peso molecular é favorecida com o aumento da temperatura. Porém nota-se também que a $700^\circ C$ os resultados de conversão e de seletividade para H_2 são muito próximos e, no caso do catalisador $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$, a diferença nos valores obtidos para hidrogênio não chega a 3% entre as duas temperaturas mais altas. Assim, o uso de temperaturas mais amenas ($700^\circ C$) afeta diretamente nos custos relacionados ao processo. A Figura 2. 15 mostra o teste de estabilidade realizado com o catalisador $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$ a $700^\circ C$.

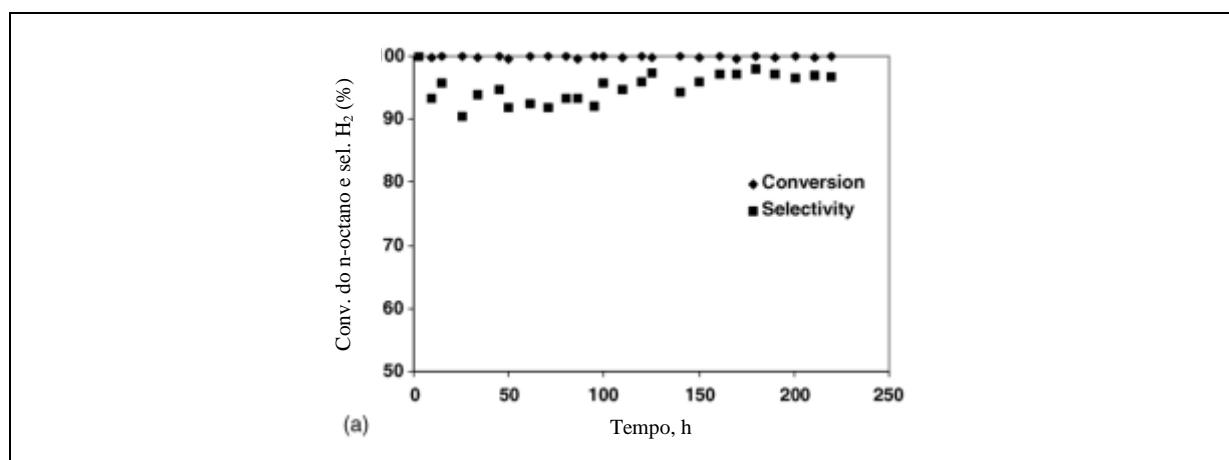


Figura 2.15: Conversão do octano e seletividade para H_2 obtida a partir da reforma autotérmica do octano a $700^\circ C$ utilizando o catalisador $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$ (AIDU QI *et al.*(2005)).

Observa-se que a conversão do octano foi igual a 100% e, a seletividade para hidrogênio em torno de 95% durante as 220 hs de reação. Segundo os autores, a justificativa pelo bom resultado de atividade e estabilidade obtidos pela amostra $La_{0.8}Ce_{0.2}NiO_3$ está relacionado com o grau de substituição do cério em $La_{1-x}Ce_xNiO_3$. A atuação do suporte tem um papel fundamental no processo de adsorção e dissociação do vapor como descrito nas reações 2.39 e 2.40 a seguir:



Óxidos tipo perovskita que possuem cério inserido em sua rede, apresentam maior mobilidade do oxigênio que, em altas temperaturas gera maior facilidade na quebra da água em átomos de oxigênio livre e hidrogênio. Assim, catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ promovem maior adsorção e formação de oxigênio proveniente da água o que possibilita uma maior retirada dos depósitos de carbono e assim gerar maior estabilidade.

LIMA (2006) preparou perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ (onde $x= 0; 0,03; 0,05; 0,1; 0,4$ e $0,7$) e testou nas reações de reforma seca e oxidação parcial do metano. Para os testes foram utilizados 100 mg de massa de catalisador. As amostras foram preparadas pelas técnicas de precipitação, citrato e citrato com adições sucessivas. Para a reação de reforma seca do metano o método citrato apresentou os melhores resultados, principalmente, o catalisador $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ que apresentou partículas de Ni menores e mais dispersas. Entretanto, na oxidação parcial do metano, os catalisadores obtidos por precipitação foram mais ativos sendo mais promissoras as amostras com $x=0$ e $x=0,05$. A Figura 2.16, apresenta os resultados de DRX obtidos a partir das amostras precipitadas.

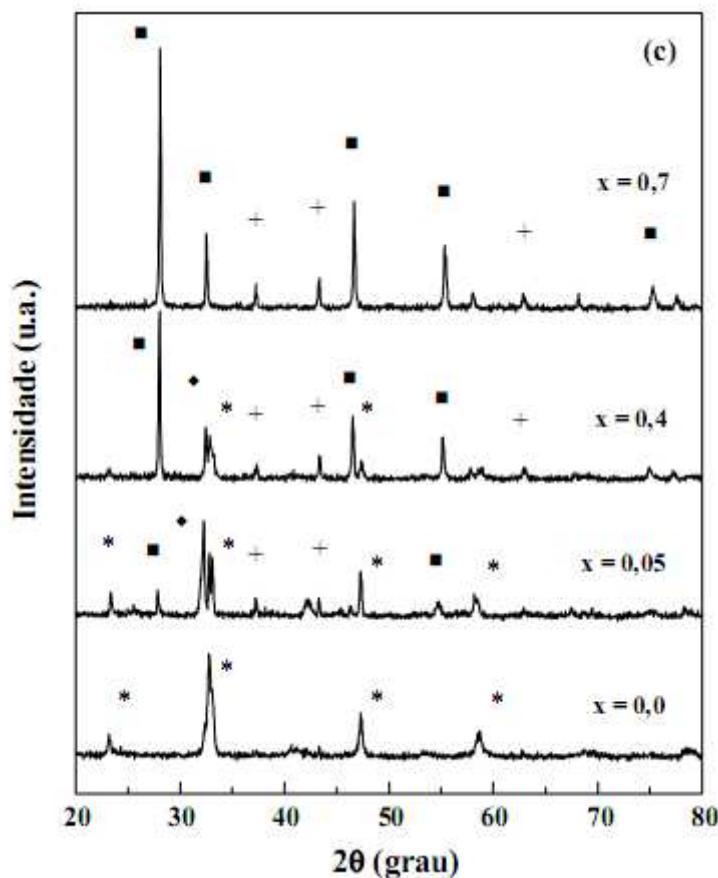


Figura 2.16: Difratograma das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparadas pela técnica de precipitação. LaNiO_3 (*), CeO_2 (■), NiO (+), La_2NiO_4 (◆). (LIMA (2006)).

Nota-se que para o catalisador sem cério, a condição de calcinação utilizada foi suficiente para a formação da estrutura perovskita. Para valores de $x \geq 0,05$ além dos picos referentes à estrutura perovskita, aparecem também as linhas de difração de NiO , CeO_2 e La_2NiO_4 que aumentaram com x . Segundo a autora, em $x=0,4$, a linha de difração referente à perovskita diminui drasticamente. A partir desta composição, não é observada a formação da estrutura perovskita. A análise de redução à temperatura programada (TPR) também foi realizada na mesma série das amostras por precipitação e os resultados são mostrados na Figura 2.17.

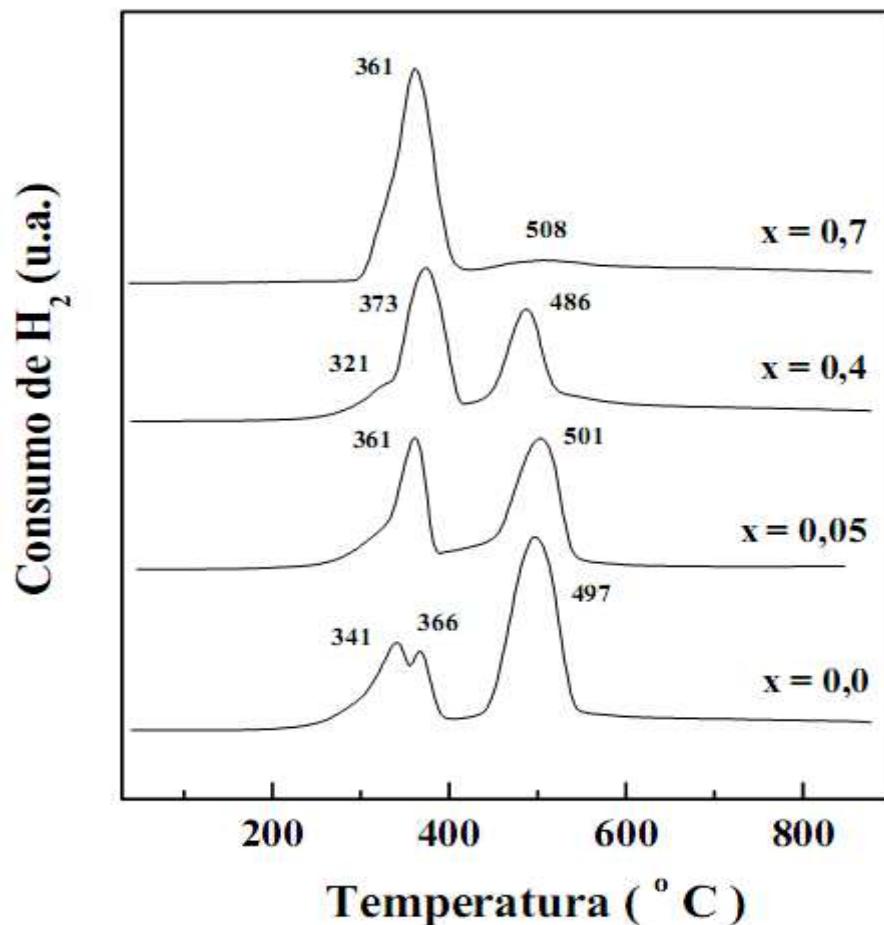


Figura 2.17: Perfis de redução à temperatura programada (TPR) das amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ preparadas pela técnica de precipitação. (LIMA (2006)).

É possível observar três picos de redução na amostra em $x=0$. Para a autora, o primeiro é referente à redução de Ni^{3+} para Ni^{2+} da estrutura perovskita; o intermediário corresponde a redução de Ni^{2+} para Ni° da fase NiO e o último pico está relacionado a redução de Ni^{2+} para Ni° da estrutura perovskita. Em $x=0,4$ observa-se o desaparecimento do primeiro pico, um aumento da área do pico intermediário e uma diminuição da intensidade do segundo pico, indicando assim, que nesta composição a estrutura perovskita ocorre em menor intensidade.

Óxidos do tipo perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ foram preparados pela técnica de combustão e testados para a reação de reforma seca do metano com CO_2 para produção de gás de síntese (VALDERRAMA *et al.* (2005)). O teste catalítico foi realizado com pulsos de CH_4 e CO_2 em uma relação molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$, utilizando o argônio como gás de arraste ($T=700^{\circ}\text{C}$ e $m_{\text{cat}}=50\text{mg}$). Após redução, os materiais apresentaram baixas áreas superficiais e formação de

espécies intermediárias como Ni° , La_2O_3 e SrO . A perovskita sem estrôncio apresentou alta atividade enquanto que para as amostras contendo strôncio o nível de atividade seguiu a ordem: $\text{LaNiO}_3 > \text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{NiO}_3 > \text{Ni (5\%)/La}_2\text{O}_3 > \text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$. Segundo os autores, o níquel fora da estrutura estava na forma Ni° e, os compostos SrCO_3 e $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ formados contribuíram para o processo de reforma com CO_2 e a regeneração da fase La_2O_3 . A ausência de depósitos de carbono foi atribuída à presença destas fases.

LIM e colaboradores (2009) estudaram a reforma autotérmica do propano utilizando catalisadores do tipo perovskita Ni/LaAlO_3 com modificação parcial do Ni por Ce ($\text{Ni(15)-Ce(x)/LaAlO}_3$, $x=0; 0,2; 1; 5; 10\%$). Estas substituições foram realizadas com o intuito de aumentar a estabilidade do material e diminuir o nível de deposição de coque. Todas as amostras foram preparadas pelo método sol-gel e calcinadas a 450°C . Antes da reação as amostras foram reduzidas a 700°C em 5% H_2/N_2 . A temperatura reacional variou de 300°C a 700°C e, as razões molares utilizadas foram $\text{H}_2\text{O/C}_3\text{H}_8=8,96$ e $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2=1,1$. A Figura 2.18 mostra os resultados de conversão do propano e seletividade para hidrogênio, na reação de reforma autotérmica do propano, de todas as amostras testadas em função da variação da temperatura.

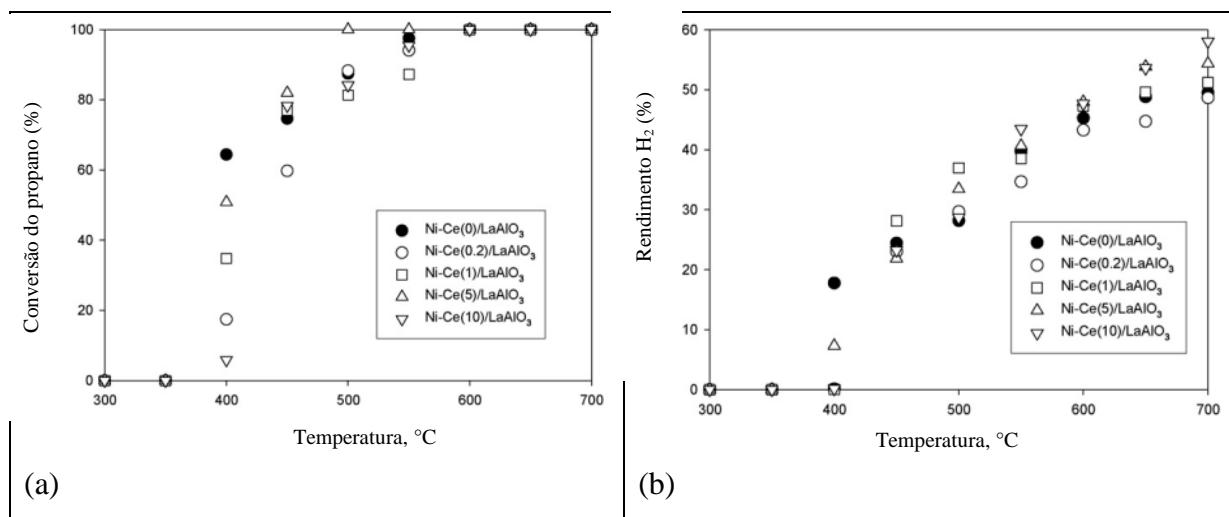


Figura 2.18: Conversão do propano (a) e rendimento para hidrogênio (b) obtidos na reação de reforma autotérmica do propano utilizando os catalisadores $\text{Ni(15)-Ce(x)/LaAlO}_3$, $x=0; 0,2; 1; 5; 10\%$. (LIM *et al.* (2009)).

Nota-se que em temperaturas abaixo de 400°C , a conversão do propano nos catalisadores modificados com cério foi menor em comparação ao catalisador Ni-

Ce(0)/LaAlO₃. Este resultado pode estar relacionado à menor quantidade de níquel dos catalisadores com cério. Acima de 400°C pode-se observar que o catalisador Ni-Ce(5)/LaAlO₃ apresentou os maiores valores de conversão do C₃H₈ porém, acima de 600°C a conversão foi igual a 100% em todas as amostras. Em termos de rendimento para hidrogênio, acima de 400°C, as amostras contendo cério apresentaram valores próximos e um pouco mais elevados em comparação a amostra básica Ni-Ce(0)/LaAlO₃ com exceção da amostra Ni-Ce(0,2)/LaAlO₃. Segundo os autores, a substituição do níquel por cério gerou menores tamanhos de partícula metálica e maior dispersão facilitando a retirada dos depósitos de carbono. Em relação à estabilidade a amostra Ni-Ce(5)/LaAlO₃ mostrou melhor desempenho durante todo o período reacional a 700°C. Assim, o uso de temperaturas mais altas e a substituição de níquel por cério realmente contribuem na atividade e estabilidade para a formação de hidrogênio a partir de propano.

Sendo assim, pode-se concluir que em reações de reforma de hidrocarbonetos a formação de coque é uma das principais dificuldades na viabilização industrial deste sistema para a geração de hidrogênio ou gás de síntese. Neste sentido a busca por catalisadores e condições operacionais que inibam a desativação é de grande relevância. Como apresentado nesta seção, catalisadores óxidos do tipo perovskita podem ser utilizados em reações de reforma de hidrocarbonetos por apresentarem a importante propriedade de gerar partículas metálicas altamente dispersas. Além disso, as deformações nas estruturas cristalinas geradas pelas diferenças dos raios iônicos das espécies substituídas e substituintes levam a uma melhoria no fluxo do oxigênio da estrutura, o que auxilia na eliminação dos depósitos de carbono. Como visto também, o uso de altas razões de alimentação H₂O/HC, adição de oxigênio e o uso de temperaturas mais elevadas são parâmetros operacionais que podem auxiliar na manutenção da atividade catalítica.

2.5 – TECNOLOGIAS DE CONVERSÃO DO GLP

O gás liquefeito de petróleo (GLP) é um combustível rico em hidrogênio, formado predominantemente por propano e butano. A conversão dessa mistura gasosa em hidrogênio ou gás de síntese é viabilizada por três rotas de conversão química: Reforma a vapor, Oxidação parcial e Reforma oxidativa que serão apresentadas a seguir.

2.5.1-REFORMA A VAPOR

A reação de reforma a vapor do GLP é endotérmica e necessita de energia para que a reação ocorra. Consiste na transformação da mistura C₄H₁₀ e C₃H₈ em CO e H₂ conforme descrito na reação abaixo (MOON (2008)):



A razão estequiométrica H₂/CO deve ser igual a 2,3 e a variação da entalpia do processo é alta. Assim a formação de hidrogênio é favorecida com o aumento da temperatura e da quantidade de água adicionada ao sistema. Porém, uma das grandes desvantagens desta rota química é a grande quantidade de coque formada o que pode gerar a desativação do catalisador. Segundo ROSTRUP NIELSEN e SEHESTED (2002), um mecanismo de reação proposto para a reforma a vapor de hidrocarbonetos utilizando catalisadores de níquel estabelece que as moléculas dos hidrocarbonetos sejam adsorvidas sobre a superfície do catalisador formando espécies C_nH_m^{*}, que sofrem cisões sucessivas, especialmente no carbono terminal. As espécies C₁ formadas podem reagir com espécies de oxigênio provenientes da dissociação da água, ou permanecer adsorvida sobre os sítios ativos. Assim, a formação de carbono que é a principal desvantagem destes processos de reforma a vapor de hidrocarbonetos de cadeia maior, é uma questão cinética que depende da taxa relativa das espécies C₁ formadas. Portanto, dependendo das condições de reação utilizadas à formação de coque (C_(s)) pode ser minimizada.

LAOSIRIPOJANA e colaboradores (2011) realizaram um estudo sobre a reforma a vapor do GLP, com catalisadores de Ni e Rh suportados em Gd-CeO₂ e Al₂O₃. Todos os catalisadores foram preparados pela técnica de precipitação e 5% de metal (Rh ou Ni) foi adicionado aos suportes Gd-CeO₂ e Al₂O₃. A mistura GLP considerada tinha composição C₃H₈/C₄H₁₀ igual a 0,6/0,4 e, as temperaturas variaram de 750 a 900 °C. A Figura 2.19 mostra a conversão dos reagentes e o rendimento e seletividade dos produtos, com o intuito de se avaliar a composição de saída em função da temperatura, utilizando-se o catalisador Rh/Gd-CeO₂ que foi o que apresentou os melhores resultados. Para os autores, a presença de cério viabiliza a retirada de C_(s) o que promove maior atividade e resistência catalítica ao material.

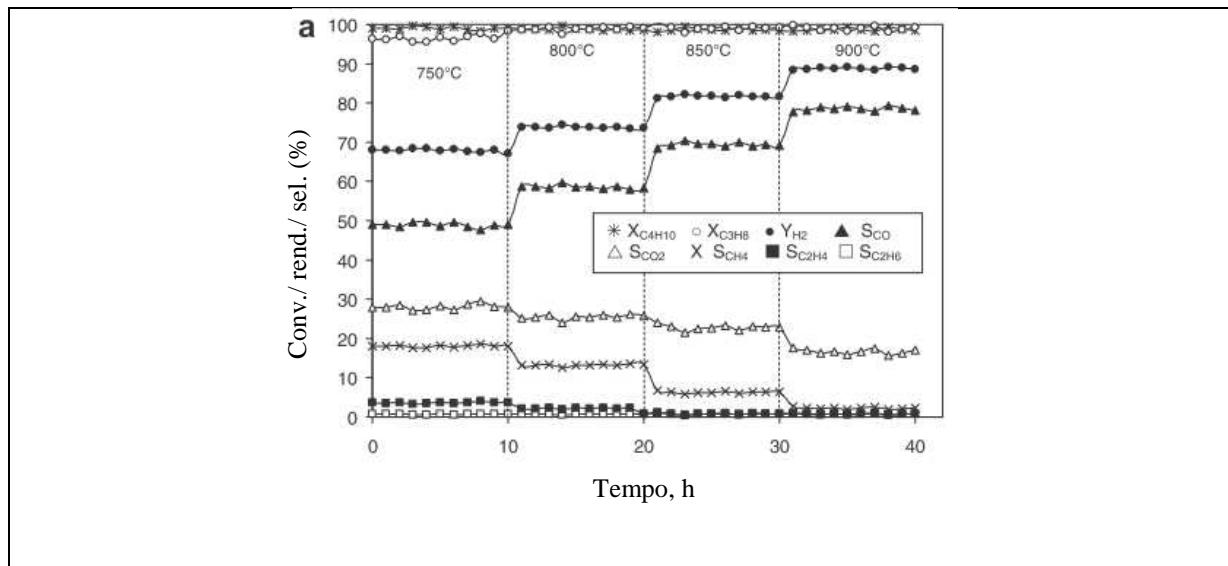


Figura 2.19: Conversão e distribuição de produtos formados na reação de reforma a vapor do GLP com razão de alimentação GLP/H₂O=1/4. (LAOSIRIPOJANA *et al.* (2011))

Nota-se que o rendimento para butano e propano ficou em torno de 100% durante toda a faixa de temperatura avaliada. O rendimento de hidrogênio e monóxido de carbono aumentam com a elevação da temperatura devido a natureza endotérmica da reação de reforma a vapor do GLP (reação 2.41). As seletividades para CO₂ e CH₄, apresentam queda com o aumento da temperatura e, as reações 48 e 49 podem representar a formação destes compostos em sistemas a vapor.



A reação de formação do CO₂ é exotérmica e com o aumento da temperatura desloca-se o equilíbrio no sentido inverso, ou seja, de formação do CO. O mesmo comportamento é observado pela reação de formação do metano (reação 2.43) que também é exotérmica. Assim, a formação de metano é desfavorecida com o aumento da temperatura. A identificação de pequenas quantidades de C₂H₄ e C₂H₆ pode ser justificada pelas etapas de decomposição do butano e propano mostrada a seguir:





Após reação, a amostra foi submetida a um fluxo de oxigênio e o sinal de CO_2 foi monitorado, indicando quantidades de coque. Segundo os autores, mesmo com a adição do óxido de cério, que é um material com capacidade de doar oxigênio, não foi possível se evitar por completo a formação de depósitos de carbono mesmo, em altas temperaturas.

MOON (2008) avaliou o desempenho de catalisadores do tipo hidrotalcita a base de Ni, Ni/Rh e Ni/Ru na reação de reforma a vapor do GLP. Para esta reação, os produtos obtidos são hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Entretanto, a formação de etano, etileno e metano são também observadas. Neste trabalho, foram preparados hidrotalcitas com várias razões molares $(\text{Ni}+\text{Mg})/\text{Al}$ iguais a 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Duas amostras também foram preparadas pela substituição de 0,3% em peso de Ni por Ru e Rh. Todas as amostras foram preparadas pela técnica de co-precipitação e apresentaram áreas superficiais acima de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Contudo, nas amostras que continham apenas o metal níquel, a medida da área foi maior, em torno de $180 \text{ m}^2/\text{g}$. Todas as amostras contendo níquel apresentaram bons níveis de atividade e estabilidade em 186 horas de reação de reforma a vapor do GLP a 800°C , velocidade espacial de 20.000 h^{-1} e relação $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ igual a 2. Após as 186 horas, o catalisador sofreu forte queda na atividade devido à grande deposição de coque. O aumento da relação $\text{Ni}+\text{Mg}$ não trouxe diferenças significativas em relação a produção de hidrogênio. A Figura 2.20 mostra os principais produtos obtidos na reação de reforma a vapor do GLP a 700°C e taxa molar $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ igual a 1, pelos catalisadores contendo os metais Rh e o Ru. Segundo o autor a adição do rutênio e ródio a hidrotalcita ocorreu durante o processo de precipitação.

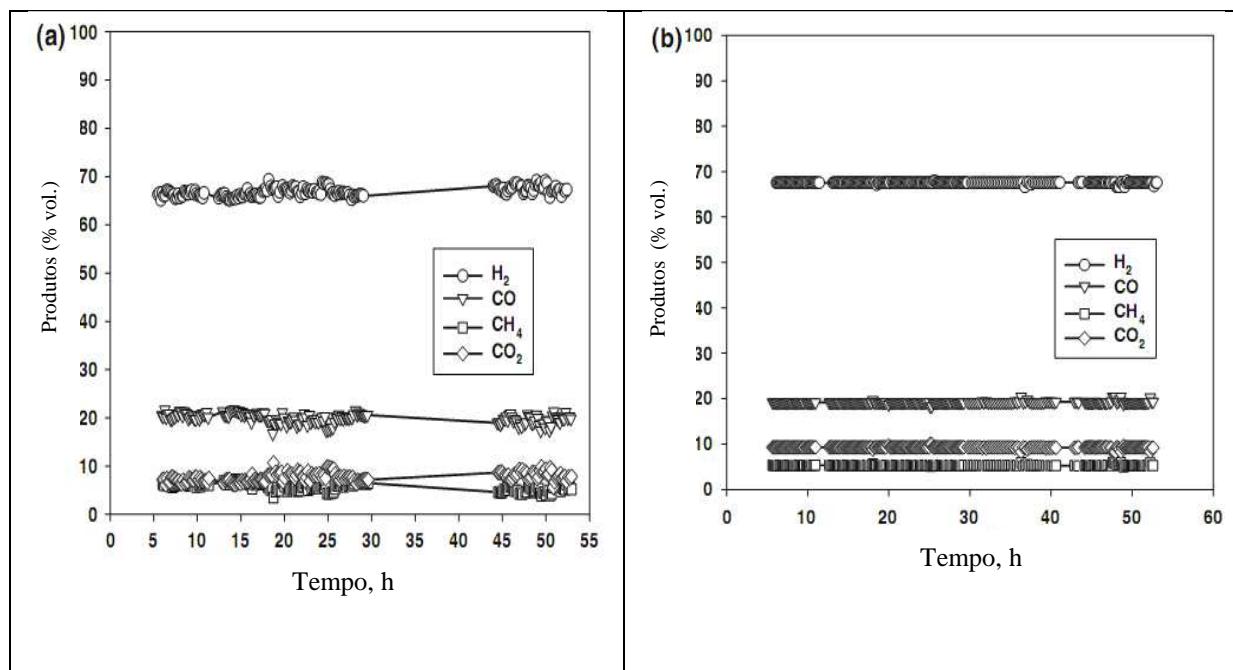


Figura 2.20: Seletividade para H_2 , CO , CH_4 e CO_2 obtida na reação de reforma a vapor do GLP: (a) $0.3\% \text{Ru-Ni/MgAl}$; (b) $0.3\% \text{Rh-Ni/MgAl}$. (MOON (2008)).

Nota-se que a amostra contendo rutênio apresentou níveis de seletividade para H_2 semelhantes ao catalisador com Rh. Contudo, segundo o autor, a adição de Rh a hidrotalcita Ni/MgAl trouxe melhor performance e estabilidade ao catalisador, mesmo em condições reacionais duras ($\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1$, $T=700^\circ\text{C}$, $\text{GHSV}=20000 \text{ h}^{-1}$). Além disso, segundo os autores, o metal ródio inibiu a sinterização das partículas de níquel e, também reduziu a formação de carbono, o que ocasionou em uma menor desativação. Sabe-se que o Rh é um metal muito estudado e, que apresenta boa performance para reações de reforma de hidrocarbonetos entretanto, seu custo, inviabiliza sua utilização em escala industrial.

2.5.2 – OXIDAÇÃO PARCIAL

A oxidação parcial do GLP é uma reação exotérmica e ainda muito pouco estudada na literatura. A reação global é apresentada a seguir:



A relação H₂/CO obtida neste sistema é baixa e pode ser utilizada na produção de combustíveis ou produtos químicos (WANG *et al.* (2010)). Na literatura, a aplicação mais comum da reação de oxidação parcial é para a molécula do metano devido à relação H₂/CO ser a mais adequada à síntese de Fischer-Tropsch (DRY (2002)).

LAOSIRIPOJANA e colaboradores (2010) avaliaram o sistema Ce-ZrO₂ dopado com La, Gd, Nb e Sm na reação de oxidação parcial do GLP. Para o teste catalítico, a relação Ce/Zr utilizada em todas as amostras foi igual a 3/1 e as condições experimentais foram: T=850°C; C₃H₈/C₄H₁₀/O₂=0,6/0,4/1,0; m_{cat}=500 mg; vazão total=1000 cm³/min. A Figura 2.21 mostra o rendimento de hidrogênio obtido na reação de oxidação parcial do GLP para todos os catalisadores. Além disso, para comparação, foram avaliados também o catalisador Ni/Al₂O₃ e os suportes Ce-ZrO₂ (3/1), Ce-ZrO₂ (1/1) e Ce-ZrO₂ (1/3) na mesma reação. Nota-se que a dopagem do lantânia, samário e gadolínio ao sistema Ce-ZrO₂ (3/1) geraram maiores rendimentos para hidrogênio em comparação ao obtido pelo suporte Ce-ZrO₂ (3/1). Porém a amostra dopada com nióbio apresentou um rendimento para hidrogênio inferior, devido ao Nb ter se formado isoladamente e não sob o sistema Ce-ZrO₂ (3/1). A amostra dopada com lantânia apresentou o maior rendimento para hidrogênio (~84%) e quantidades menores de CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e C(s) em comparação aos demais catalisadores. Para os autores, este bom desempenho está relacionado à menor formação de coque devido à maior basicidade gerada na superfície catalítica pelo lantânia.

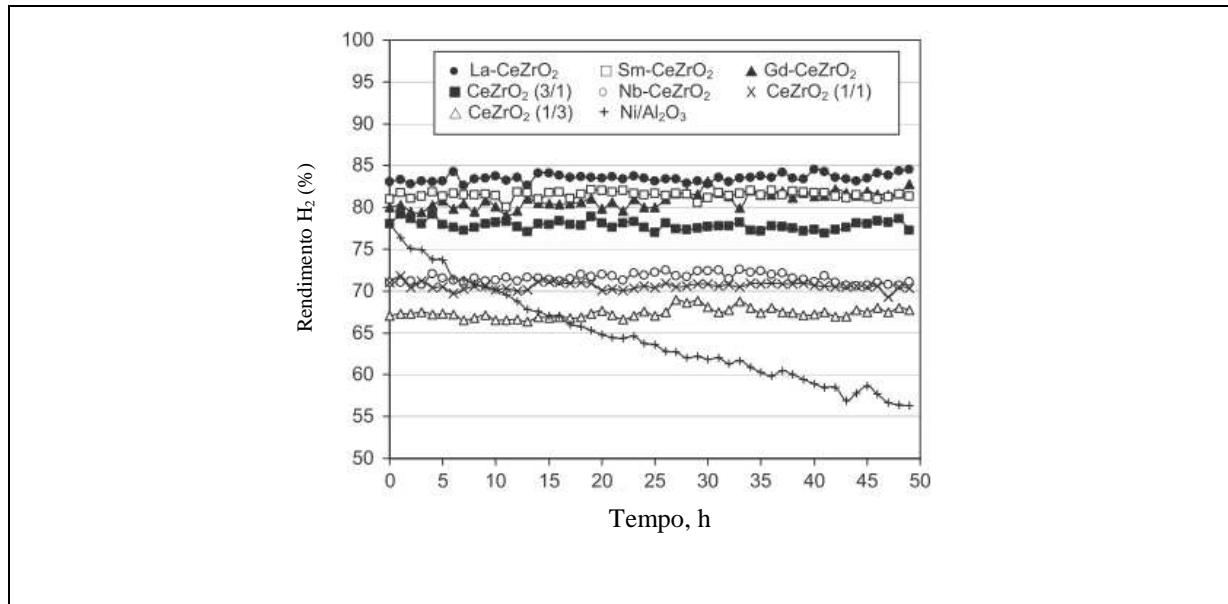


Figura 2.21: Rendimento de H_2 obtido na reação de oxidação parcial do GLP a 850°C. (LAOSIRIPOJANA *et al.* (2010)).

A formação de depósitos carbonáceos no catalisador La/ $Ce\text{-}ZrO_2$ foi avaliada também em função da variação da temperatura e da razão de alimentação oxigênio/carbono, como pode ser observado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Efeito da temperatura e razão Oxigênio/C na formação de carbono do catalisador La/ $Ce\text{-}ZrO_2$ na reação de oxidação parcial do GLP (LAOSIRIPOJANA *et al.* (2010)).

Catalisador	T (°C)	Oxigênio/C	C (mmol.g _{cat} ⁻¹)
La/ $Ce\text{-}ZrO_2$	850	0,5	0,8
	850	0,75	0,6
	850	1,0	0,4
	850	1,25	0,3
	850	1,5	0,4
	750	1,0	1,4
	800	1,0	1,1
	900	1,0	0,2
	950	1,0	0,1

Observa-se que com o aumento da razão Oxigênio/C e, mantendo-se a temperatura constante em 850°C a quantidade de C(s) formado diminui gradativamente, porém acima da razão Oxigênio/C=1 está queda é menos acentuada. Com relação à variação da temperatura, acima de 900°C é possível obter quantidades de coque muito pequenas. Assim, o uso de altas temperaturas (acima de 850°C) associado a uma razão Oxigênio/C=1 são condições adequadas para se minimizar a formação de coque promovendo assim a manutenção da atividade catalítica em sistemas de oxidação parcial do GLP.

2.5.3 – REFORMA OXIDATIVA

A reforma oxidativa/autotérmica para a produção de hidrogênio a partir do GLP é baseada na associação das reações de reforma a vapor (2.49) e oxidação parcial (2.50). Neste sistema a energia gerada na reação de reforma a vapor é consumida pela oxidação parcial sendo que a reação de deslocamento da água (2.51) pode estar presente (GOKALILER et al. (2008)).



A reforma oxidativa do GLP foi realizada com o objetivo de se produzir hidrogênio a partir de catalisadores Pt-Ni/Al₂O₃ (GOKALILER et al. (2008)). Foi avaliado o rendimento de H₂ em função da variação da temperatura (623 – 743 K) alterando também razões W/F, C/O₂ e S/C. Segundo os autores, maiores quantidades de vapor e baixos tempos de residência contribuíram significativamente no rendimento para hidrogênio. Porém, o catalisador Pt-Ni/Al₂O₃ foi muito propenso à desativação com baixas razões S/C acompanhada de altas razões C/O₂ devido a grande quantidade do coque formada nestas condições.

É importante ressaltar que a quantidade de trabalhos relacionados ao estudo da melhor rota para a formação de hidrogênio a partir do gás liquefeito de petróleo ainda é muito pequena. A reforma oxidativa do GLP tem apresentado melhores resultados de rendimento para hidrogênio em comparação com a reforma a vapor nas mesmas condições de temperatura e razões de alimentação H₂O/GLP (LAOSIRIPOJANA et al. (2011)). Porém, o número de

catalisadores avaliados nestes sistemas é muito limitado comprometendo assim, o entendimento geral do mecanismo e das propriedades necessárias à manutenção da atividade e estabilidade catalítica. Além disso, não existe um levantamento termodinâmico das melhores condições operacionais que minimizem a formação de coque e maximizem a produção de hidrogênio para estes sistemas. Assim, esta tese tem o objetivo de realizar um levantamento termodinâmico das melhores condições operacionais para as reações de reforma a vapor e oxidativa do GLP e compará-los com os resultados obtidos experimentalmente. Além disso, tem-se o objetivo de avaliar as propriedades físico-químicas dos catalisadores óxidos do tipo perovskita dopados com cério e estrôncio diante dessas reações.

CAPITULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – ESTUDO TERMODINÂMICO

3.1.1- Sistema de reações considerado

Para o sistema de reações de reforma a vapor do GLP são vários os tipos de compostos que podem ser considerados como participantes deste processo (LAOSIRIPOJANA, ASSABUMRUNGRAT (2006); GÖKALILER *et al.* (2008)). Nesta tese, consideramos apenas as seguintes espécies: C₄H₁₀, C₄H₈, C₃H₈, C₃H₆, C₂H₆, C₂H₄, CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O e carbono sólido. Para o sistema a vapor dois casos distintos foram considerados. O primeiro, envolvendo apenas hidrocarbonetos saturados como butano e propano em várias proporções (Tabela 3.1: Reação 3.1-3.7). No segundo caso, adicionamos duas novas espécies insaturadas: buteno e propeno, na alimentação, com o intuito de representar melhor a composição real do GLP em Uberlândia – MG (Tabela 3.1: Reação 3.8-3.9). Este sistema foi representado pelas reações linearmente independentes na Tabela 3.1 a seguir:

Tabela 3.1: Sistema reacional considerado para a reforma a vapor do GLP

Reação 3.1	C ₄ H ₁₀ + H ₂ O \leftrightarrow C ₃ H ₈ + CO + 2 H ₂
Reação 3.2	C ₃ H ₈ + H ₂ O \leftrightarrow C ₂ H ₆ + CO + 2H ₂
Reação 3.3	C ₂ H ₆ + H ₂ O \leftrightarrow CH ₄ + CO + 2H ₂
Reação 3.4	C ₂ H ₄ + H ₂ O \leftrightarrow CH ₄ + CO + H ₂
Reação 3.5	CH ₄ + H ₂ O \leftrightarrow CO + 3H ₂
Reação 3.6	CO + H ₂ O \leftrightarrow CO ₂ + H ₂
Reação 3.7	CO + H ₂ \leftrightarrow C _(s) + H ₂ O
Reação 3.8	C ₄ H ₈ + H ₂ O \leftrightarrow C ₃ H ₈ + CO + H ₂
Reação 3.9	C ₃ H ₆ + H ₂ O \leftrightarrow C ₂ H ₆ + CO + H ₂

Na análise termodinâmica do sistema de reações a vapor, as equações que se seguem foram utilizadas para avaliar os rendimentos de H₂, C_(s), CH₄, CO e CO₂ formados em condições de equilíbrio.

$$\% \text{ H}_2 = (\text{mols de H}_2 \text{ produzidos} * 100) / ((\text{átomos de H na alimentação}) / 2);$$

$$\% \text{ C}_{(s)} = (\text{mols de C}_{(s)} \text{ produzidos} * 100) / (\text{átomos de C na alimentação});$$

$$\% \text{ CH}_4 = (\text{mols de CH}_4 \text{ produzidos} * 100) / (\text{átomos de C na alimentação});$$

$$\% \text{ CO} = (\text{mols de CO produzidos} * 100) / (\text{átomos de C na alimentação});$$

$$\% \text{ CO}_2 = (\text{mols de CO}_2 \text{ produzidos} * 100) / (\text{átomos de C na alimentação}).$$

As frações molares de H₂, CO, CH₄ e CO₂ em base seca e as conversões de C₄H₁₀ e C₃H₈ no equilíbrio são apresentadas nas equações a seguir:

$$y_i = \frac{N_i}{\left(\sum_{j=1}^N N_j \right)} \quad \text{Equação 1}$$

$$\% C_4H_{10} = \frac{((nC_4H_{10})_{\text{entrada}} - (nC_4H_{10})_{\text{saída}}) * 100}{(nC_4H_{10})_{\text{entrada}}} \quad \text{Equação 2}$$

$$\% C_3H_8 = \frac{((nC_3H_8)_{\text{entrada}} - (nC_3H_8)_{\text{saída}}) * 100}{(nC_3H_8)_{\text{entrada}}} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo que N_i e N_j são o número de mols das espécies i e j no fluxo de saída do reator (H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀), respectivamente.

Para o sistema de reações da reforma oxidativa do GLP considerou-se as seguintes espécies: C₄H₁₀, C₃H₈, C₂H₆, C₂H₄, CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O, C(s) e O₂. A Tabela 3.2 apresenta o conjunto de reações consideradas neste sistema:

Tabela 3.2: Reações consideradas na reforma oxidativa do GLP

Reação 3.10	$C_4H_{10} + H_2O \leftrightarrow C_3H_8 + CO + 2 H_2$
Reação 3.11	$C_3H_8 + H_2O \leftrightarrow C_2H_6 + CO + 2H_2$
Reação 3.12	$C_2H_6 + H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO + 2H_2$
Reação 3.13	$C_2H_4 + H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2$
Reação 3.14	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$
Reação 3.15	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Reação 3.16	$CO + H_2 \leftrightarrow C_{(s)} + H_2O$
Reação 3.17	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow H_2O$

Para a reforma oxidativa do GLP, as equações utilizadas para o cálculo das frações molares das espécies em base seca (Eq.1, 2 e 3) foram às mesmas, porém, com o número de mols de oxigênio não reagido adicionado ao denominador das equações.

3.1.2- Análise Termodinâmica

A fim de obter os parâmetros operacionais necessários para a conversão de GLP em hidrogênio, uma avaliação das constantes de equilíbrio foi realizada à pressão atmosférica e a temperaturas que variaram de 773 K a 1173 K. Os valores padrão de entalpia (ΔH_f^0 e ΔG_f^0) foram corrigidos para diferentes temperaturas, utilizando os valores de capacidade calorífica. Os valores de entalpia padrão e energia livre de gibbs padrão, bem como os valores de capacidade calorífica foram obtidos da literatura (SMITH *et al.*, 2007) e, descritos na Tabela 3.3. A Equação 1 mostra a expressão para o cálculo das capacidades caloríficas dos gases (SMITH *et al.* 2007).

$$Cp^{gi}/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad T(K) \quad (\text{Equação 4})$$

Tabela 3.3: Valores de ΔH_f^0 padrão, ΔG_f^0 padrão e Capacidades caloríficas dos Gases no Estado de Gás Ideal (SMITH *et al.* 2007)

Moléculas	ΔH_f^0	ΔG_f^0	Cp_a	Cp_b	Cp_c	Cp_d
C₄H₁₀	-125790	-16570	1,935	36,915	-11,402	0
C₄H₈	-540	70340	1,967	31,630	-9,873	0
C₃H₈	-104680	-24290	1,213	28,785	-8,824	0
C₃H₆	19710	62205	1,637	22,706	-6,915	0
C₂H₆	-83820	-31855	1,131	19,225	-5,561	0
C₂H₄	52510	68460	1,424	14,394	-4,392	0
CO₂	-393509	-394359	5,457	1,045	0	-1,157
CO	-110525	-137169	3,376	0,557	0	-0,031
H₂	0	0	3,249	0,422	0	0,083
H₂O	-241818	-228572	3,470	1,450	0	0,121
C_(s)	0	0	1,771	0,771	0	-0,867

Nesta tese o método de Brinkley (WALAS (1985)) foi utilizado para minimizar a energia livre de Gibbs. Para aplicar este método é necessário a seleção de um conjunto de reações que representam este sistema, bem como as propriedades termodinâmicas de todas as espécies consideradas. Para cada reação, é necessário avaliar a constante de equilíbrio, à temperatura, à pressão de referência (geralmente considerada como a pressão atmosférica). Para um sistema com i espécies e j reações temos:

$$n_i = n_i^0 + \sum_j \nu_{ij} \varepsilon_j \quad (\text{Equação 5})$$

n_i^0 é o número de mols da espécie i presente na alimentação e ε_j é a coordenada da reação j .

A derivada total da energia livre de Gibbs é dada por:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{Equação 6})$$

A condição de equilíbrio é alcançada quando a energia livre de Gibbs atinge um valor mínimo. No equilíbrio, com T e P constantes temos:

$$d(nG) = \sum_i \nu_i \mu_i d\varepsilon \quad (\text{Equação 7})$$

Na condição de equilíbrio, $d(nG)=0$ para $\forall d\varepsilon \neq 0$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{and} \quad \mu_i = G_i^o + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right) \quad (\text{Equação 8})$$

Substituindo o potencial químico (μ_i) na condição de equilíbrio, temos para cada reação j:

$$\sum_i \nu_i \left[G_i^o + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right) \right] = 0 \quad (\text{Equação 9})$$

$$\text{Isto leva a} \quad \Delta G_j^o + RT \sum_i \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \right)^{\nu_i} = 0 \quad (\text{Equação 10})$$

A atividade da espécie i (\hat{a}_i) é por definição:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (\text{Equação 11})$$

Em que f_i^o é a fugacidade da espécie i na temperatura do sistema e pressão de 1 atm e, \hat{f}_i é a fugacidade da espécie i na mistura. Substituindo a atividade (\hat{a}_i) na equação 7 temos:

$$\Delta G_j^o + RT \sum_i \ln \hat{a}_i^{v_i} = 0 \quad (\text{Equação 12})$$

$$\text{Rearranjando: } \exp \left[-\frac{\Delta G_j^o}{RT} \right] = \prod \hat{a}_i^{v_{ij}} \quad (\text{Equação 13})$$

Portanto, a constante de equilíbrio para cada reação j foi calculada por:

$$K_j = \prod \hat{a}_i^{v_{ij}} = \exp \left[\frac{-\Delta G_j^o}{RT} \right] \quad (\text{Equação 14})$$

em que, v_{ij} é o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j.

Na fase gás, a atividade pode ser calculada por:

$$\hat{a}_i = \hat{f}_i = y_i \hat{\phi}_i P \quad (\text{Equação 15})$$

onde y_i é a fração molar da espécie i, $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade e P é a pressão de referência (1 atm). Considerou-se $f_i^o = 1$ porque os valores de energia de formação de cada espécie foram avaliadas em 1 atm e, nesta condição, a espécie pode ser considerada como gás ideal. As condições de operação consideradas são pressão igual a 1 atm e altas temperaturas e, nestas condições a mistura na fase gasosa pode ser considerada como gás ideal. Isto ocorre porque o parâmetro de interação intermolecular diminui com o aumento da temperatura. Para gás ideal, $\hat{\phi}_i = 1$, então $\hat{f}_i = y_i P$.

Portanto, $\hat{a}_i = y_i P$ e $K_j = \prod (y_i P)^{v_{ij}}$.

A atividade do carbono sólido pode ser considerada igual a 1 ($\hat{a}_c = 1$), porque a fugacidade do sólido não é muito sensível à pressão. Além disso, considerou-se também que o gás não é adsorvido na fase sólida. Assim, $\hat{f}_c = f_c^0$.

A fração molar da espécie i é dada por:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (\text{Equação 16})$$

Uma vez que a constante de equilíbrio de cada reação foi calculada pela Equação 11, é necessário calcular a energia livre de Gibbs para cada reação j , à temperatura T e pressão de referência ($P=1$ atm). Este cálculo é feito utilizando-se as Equações 14 a 17 mostradas abaixo:

$$\frac{\Delta G_j}{RT} = \frac{\Delta G_j^0 - \Delta H_j^0}{RT_0} + \frac{\Delta H_j^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp_j}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta Cp_j}{RT} dT \quad (\text{Equação 17})$$

$$\Delta G_j^0 = \sum_i \nu_{ij} G_{fi}^0 \quad (\text{Equação 18})$$

$$\Delta H_j^0 = \sum_i \nu_{ij} H_{fi}^0 \quad (\text{Equação 19})$$

$$\Delta Cp_j = \sum_i \nu_{ij} Cp_i^o \quad (\text{Equação 20})$$

Para a resolução do sistema reacional, utilizou-se o programa Maple 12® com algumas restrições no intervalo de busca. As restrições são relativas ao número de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio presente no sistema. A seguir, as etapas do programa serão descritas para o primeiro caso com sete reações:

- 1- Entrada com os valores de T e P ;
- 2- No programa já estão definidas as espécies consideradas: (1) C_4H_{10} , (2) C_3H_8 , (3) C_2H_6 , (4) C_2H_4 , (5) CH_4 , (6) CO , (7) CO_2 , (8) H_2 , (9) H_2O , (10) C(s) . Nessa etapa, monta-se uma matriz com os coeficientes estequiométricos das espécies em cada reação ((+) produtos (-) reagentes).

$$\text{Matriz} = \left[\begin{array}{cccccccccc|c} -1. & 1. & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & 0 & \text{Reação 1} \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2. & -1. & 0 & \text{Reação 2} \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 2 & -1 & 0 & \text{Reação 3} \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 & \text{Reação 4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 3 & -1 & 0 & \text{Reação 5} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & \text{Reação 6} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 1 & \text{Reação 7} \end{array} \right]$$

- 3- Definição dos valores de ΔH_f^0 e ΔG_f^0 das espécies. Esses dados estão descritos na Tabela 3.3. (SMITH *et al.*, 2007)
- 4- Cálculo dos valores de ΔH_R^0 e ΔG_R^0 em cada reação, a temperatura de 298 K;

$$\Delta G = \sum v_i G_i$$
- 5- Cálculo dos Ke's a 298K;

$$Ke_{(i)}(T_{298}) = e^{\left(\frac{-\Delta G_i}{R \cdot T_{298}} \right)}$$

- 6- $\Delta H_R(T) = \Delta H_R(T_r) + \text{integral } (T_r \text{ até } T) \Delta C_p dT$
- 7- Para calcular o ΔC_p consideramos os C_p 's em função da temperatura de acordo com a seguinte equação geral: $C_p = C_p A_i + C_p B_i T + C_p C_i T^2 + C_p D_i T^{-1}$. Os valores desses coeficientes para cada espécie i considerada estão apresentados na Tabela 3.3.
- 8- Cálculo dos ΔC_p para cada reação: $\Delta C_p A_{(R)} = v C_p A$;
- 9- Considerando a correção para C_p ;

$$\Delta C_p = \Delta C_p A + \Delta C_p B + \Delta C_p C + \Delta C_p D$$

$$\Delta C_p = \Delta C_{pA} \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{298}}\right) + \Delta C_{pB} \cdot (T - T_{298}) + \Delta C_{pC} \cdot \left(\frac{T^2}{2} - \frac{T_{298}^2}{2}\right) - \frac{\Delta C_{pD}}{2} \cdot \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_{298}^2}\right)$$

- 10- Cálculo do valor de Ke a T_R ;

$$\frac{K_e(T)}{K_e(T_{298})} = \frac{\Delta H_R^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{298}} \right) + \Delta C_p$$

11- Entrada com a alimentação de GLP e H₂O em mols;

12- Aplicação da Tabela Estequiométrica: Supondo alimentação equimolar de butano e propano e, estequiométrica de água;

Espécies	N _{io}	N _i
C₄H₁₀	0,5	0,5-ε ₁
C₃H₈	0,5	0,5+ε ₁ -ε ₂
C₂H₆	0	ε ₂ - ε ₃
C₂H₄	0	- ε ₄
CH₄	0	ε ₃ +ε ₄ -ε ₅
CO₂	0	+ε ₆
CO	0	+ε ₁ +ε ₂ +ε ₃ +ε ₄ +ε ₅ -ε ₆ -ε ₇
H₂	0	2ε ₁ +2ε ₂ +2ε ₃ +ε ₄ +3ε ₅ +ε ₆ -ε ₇
H₂O	3,5	3,5-ε ₁ -ε ₂ -ε ₃ -ε ₄ -ε ₅ -ε ₆ +ε ₇
C_(s)	0	+ε ₇

13- Equacionamento das frações molares em função de ε_i e número de mols;

14- Correlação entre Ke's e frações molares para determinação do sistema de 7 reações não lineares que serão resolvidas simultaneamente por meio da função fsolve do Maple 12®;

15- Foram aplicadas também algumas restrições no intervalo de busca em relação à quantidade em mols possível de consumo e formação das espécies para a alimentação proposta no item 12: C₂H₄, CO, CO₂:

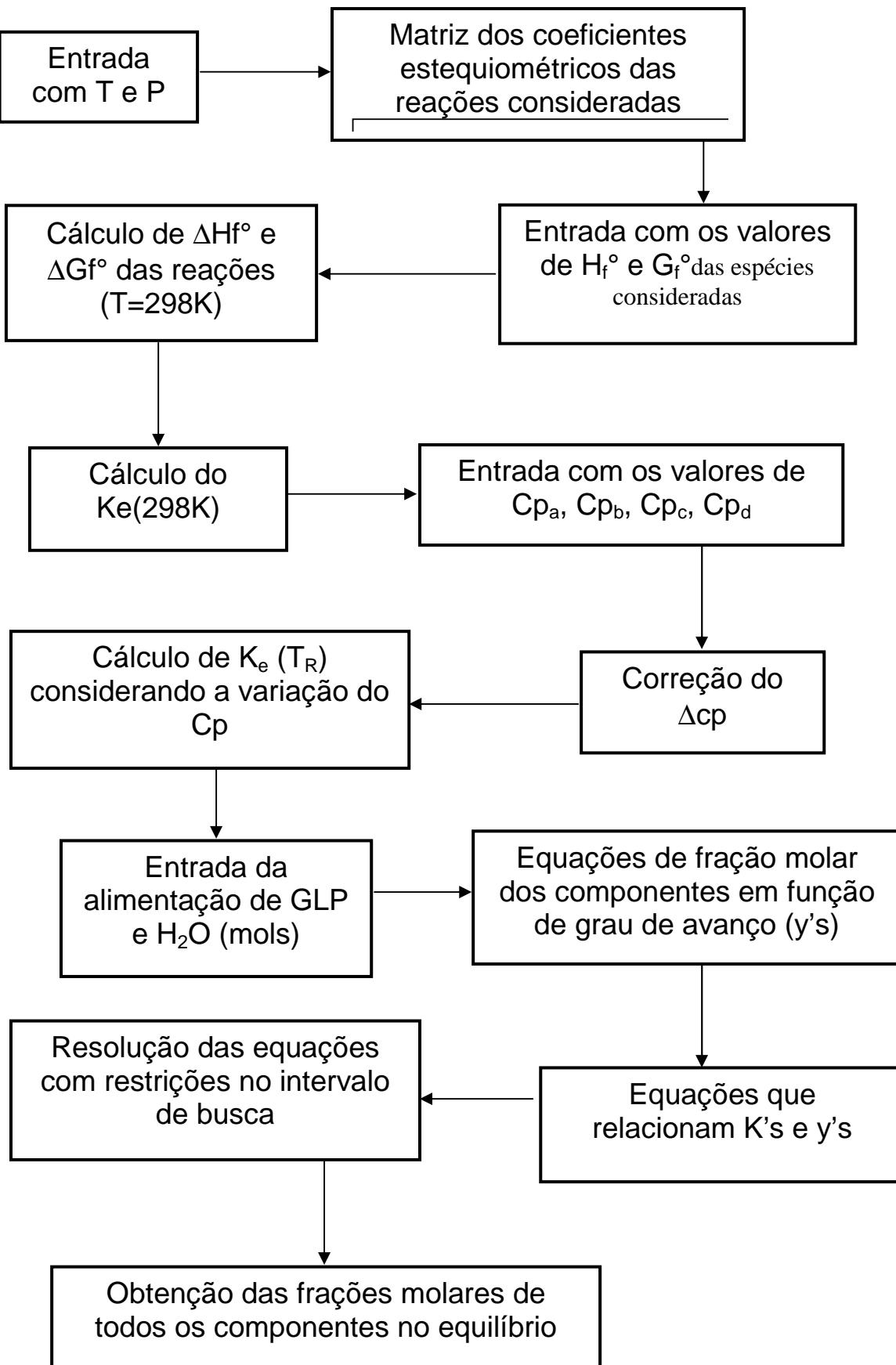
C₂H₄ [-1..0];

CO₂ [0..2,5];

CO [0..2,5].

16- Ao final, foram realizados os balanços de hidrogênio (hidrogênio na alimentação = hidrogênio na fase gasosa) e carbono (carbono na alimentação=carbono na saída) a fim de se determinar a coerência do programa.

Portanto, o programa segue as seguintes etapas:



3.1.3- Validação do programa computacional

Foram utilizados dados da literatura (LI et al. (2008); ZENG et al. (2010)) a fim de validar o programa utilizado nesta tese, que foi baseado no método de Brinkley. LI e colaboradores (2008) realizaram a avaliação termodinâmica da reforma seca do metano para a produção de hidrogênio utilizando o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Neste sistema reacional, as espécies relevantes incluem CH₄, H₂O, CO, CO₂, H₂ e C(s). Neste caso, apenas três reações independentes, são necessárias para representar o sistema reacional. As reações utilizadas nesta validação estão descritas a baixo:

Reação 3.18	CH ₄ + CO ₂ \leftrightarrow 2 CO + 2 H ₂
Reação 3.19	CO ₂ + H ₂ \leftrightarrow CO + 2 H ₂
Reação 3.20	2CO \leftrightarrow C _(s) + CO ₂

As condições avaliadas foram:

- T = 973 K; P = 1 atm; O₂/CH₄ = 0; CO₂/CH₄ = 1
- T = 1073 K; P = 1 atm; O₂/CH₄ = 0; CO₂/CH₄ = 1
- T = 1073 K; P = 2 atm; O₂/CH₄ = 0; CO₂/CH₄ = 1

A Tabela 3.4 mostra os resultados obtidos no trabalho de LI e colaboradores (2008) na reforma seca do metano e, os obtidos pelo programa computacional utilizado nesta tese nas mesmas condições:

Tabela 3.4: Comparação dos dados obtidos pelo programa computacional utilizado nesta tese e os resultados de LI e colaboradores (2008)

Condições	Resultados	Li <i>et al.</i> (2008)	Tese
T=973K P=1atm O ₂ /CH ₄ =0 CO ₂ /CH ₄ =1	Conversão de CH ₄	90,9 %	90,8%
	Conversão de CO ₂	66%	66,58%
	Rendimento de H ₂	75%	75,84%
	Rendimento de C	0,60 mols	0,5421 mols
T=1073K P=1atm O ₂ /CH ₄ =0 CO ₂ /CH ₄ =1	Conversão de CH ₄	96%	95,9%
	Conversão de CO ₂	89%	89,18%
	Rendimento de H ₂	90%	91%
	Rendimento de C	0,18 mols	0,1731 mols
T=1073K P=2atm O ₂ /CH ₄ =0 CO ₂ /CH ₄ =1	Conversão de CH ₄	Não reportado	92,7%
	Conversão de CO ₂	Não reportado	82,6%
	Rendimento de H ₂	Não reportado	83,7%
	Rendimento de C	0,29 mols	0,28 mols

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 3.4 nota-se que os valores são muito próximos entre os estimados no trabalho de LI e colaboradores (2008) e os obtidos pelo programa computacional aplicado nesta tese.

A validação do programa computacional foi realizada também com um trabalho que analisou termodinamicamente a reação oxidativa do propano para a produção de hidrogênio (ZENG *et al.* (2010)). Utilizou-se os dados do estudo relativos a reforma a vapor do propano e, as espécies consideradas foram: C₃H₈, C₃H₆, C₂H₆, C₂H₄, CH₄, CO, CO₂, H₂ e H₂O. Neste caso, o conjunto de reações linearmente independentes que representam o sistema é apresentado abaixo:

Reação 3.21	$C_3H_8 + H_2O \leftrightarrow C_2H_6 + CO + 2H_2$
Reação 3.22	$C_2H_6 + H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO + 2H_2$
Reação 3.23	$C_2H_4 + H_2O \leftrightarrow CH_4 + CO + H_2$
Reação 3.24	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$
Reação 3.25	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Reação 3.26	$CO + H_2 \leftrightarrow C_{(s)} + H_2O$

As condições operacionais avaliadas neste trabalho foram:

- $T=773K; P = 1atm; O_2/C_3H_8 = 0; H_2O/C_3H_8 = 5;$
- $T=973K; P = 1atm; O_2/C_3H_8 = 0; H_2O/C_3H_8 = 3;$
- $T=1173K; P = 1atm; O_2/C_3H_8 = 0; H_2O/C_3H_8 = 3.$

A Tabela 3.5 mostra os resultados obtidos na comparação dos dados obtidos por ZENG e colaboradores (2010) e os obtidos pelo programa computacional utilizado nesta tese.

Tabela 3.5: Comparação dos dados obtidos pelo programa computacional utilizado nesta tese e os resultados de ZENG e colaboradores (2010)

Condições	Resultados	Zeng <i>et al.</i> (2010)	Tese
$T=773K$ $P=1atm$ $O_2/ C_3H_8=0$ $H_2O/ C_3H_8=5$	Rendimento de CH_4 (mol/mol C_3H_8)	~1,7	1,7720
	Rendimento de CO (mol/mol C_3H_8)	~0,2	0,1820
	Rendimento de H_2 (mol/mol C_3H_8)	~2,7	2,6308
	Rendimento de C (mol/mol C_3H_8)	~0,0	0,0443
$T=973K$ $P=1atm$ $O_2/ C_3H_8=0$ $H_2O/ C_3H_8=3$	Rendimento de CH_4 (mol/mol C_3H_8)	~0,45	0,4512
	Rendimento de CO (mol/mol C_3H_8)	~1,67	1,6657
	Rendimento de H_2 (mol/mol C_3H_8)	~5,3	5,4326
	Rendimento de C (mol/mol C_3H_8)	~0,5	0,5485
$T=1173K$ $P=1atm$ $O_2/ C_3H_8=0$ $H_2O/ C_3H_8=3$	Rendimento de CH_4 (mol/mol C_3H_8)	~0,09	0,0917
	Rendimento de CO (mol/mol C_3H_8)	~2,9	2,8814
	Rendimento de H_2 (mol/mol C_3H_8)	~6,5	6,7462
	Rendimento de C (mol/mol C_3H_8)	~0,0	0,0027

Nota-se que os valores são muito próximos entre os estimados no trabalho de ZENG e colaboradores (2010) e os obtidos pelo programa computacional aplicado nesta tese. Assim, com esta validação, pode-se concluir que o programa computacional utilizado nesta tese de doutorado é eficiente em estimar parâmetros e condições reacionais. Porém, é importante ressaltar que não foi realizado a validação com dados de GLP pois ainda não existem trabalhos na literatura que avaliaram termodinamicamente as reações de reforma do GLP.

A demanda energética (Q) foi definida como a quantidade de energia necessária para aquecer o GLP e água a partir de 298 K até a temperatura desejada no reator (Equação 18). Tanto o GLP quanto a água foram considerados puros na alimentação. Para o GLP, o consumo de energia é apenas o calor sensível necessário para aquecer este gás entre 298 K e a temperatura desejada (Equação 19). No caso da água, na temperatura de referência (298 K) este composto é um líquido e, à temperatura do reator é vapor. Sendo assim, o cálculo de energia para a água (Equação 20) é constituído por três termos: (i) a primeira diz respeito à quantidade de energia necessária para aquecer a água no estado líquido entre 298K e 373 K, a 1 atm; (ii) o segundo termo representa o calor de vaporização a 373K e 1 atm; (iii) o último termo representa o aquecimento do vapor a partir de 373 K para a temperatura do reator, a 1 atm.

$$Q = \Delta H_{LPG} + \left(\frac{S}{C} \right) \Delta H_s \quad (\text{Equação 21})$$

$$[Q] = \text{kJ/(mol de GLP na alimentação)}$$

$$\frac{S}{C} = \text{Razão na alimentação de Vapor/GLP}$$

$$\Delta H_{GLP} = \int_{T_0}^T C_p_{GLP} dT \quad (\text{Equação 22})$$

$$\Delta H_s = \int_{T_0}^{T_n} C_p_s^L dT + \Delta H_s^{vap} \Big|_{T_n} + \int_{T_n}^T C_p_s^g dT \quad (\text{Equação 23})$$

$$Cp_s^L = \text{Capacidade calorífica da água na fase líquida}$$

$$T_n = \text{Temperatura normal de ebulição}$$

$$\Delta H_s^{vap} \Big|_{T_n} = \text{Calor latente de vaporização a } T_n$$

$$Cp_s^g = \text{Capacidade calorífica do vapor d'água}$$

3.2- EXPERIMENTAL

3.2.1 – Materiais e Equipamentos Utilizados

➤ Preparo dos catalisadores:

- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) – 99%
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) – 97%
- $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich) – 99%
- $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich) – 99%
- $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ P.A (Vetec) – 99%
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ P.A (Vetec) – 99%

➤ Gases para caracterização e pré-tratamento dos catalisadores:

- Hélio ultrapuro (99,99%) da White Martins;
- Hidrogênio ultrapuro (99,99%) da White Martins;
- Mistura gasosa contendo 2% de H_2 em Argônio da White Martins;
- Nitrogênio ultrapuro (99,99%) da White Martins;
- Ar sintético da IBG Gases Especiais

➤ Gases usados para os testes catalíticos

- Hidrogênio (99,99%) da White Martins;
- Oxigênio (99,99%) da White Martins;
- Propano (99,99%) da Linde
- Butano (99,99%) da White Martins;
- Argônio (99,99%) da White Martins;

➤ Equipamentos:

- Reatores de leito fixo em “U” de quartzo;
- Fornos de cerâmica;
- Banho Termostatizado TE – 184;
- pH-metro Hagaka PG1800;
- Balança Shimadzu AUW220D
- Termopares tipo K;

- Programadores de temperatura Therma;
- Estufa Brasdonto Modelo 3;
- Mufla Fornitec com controlador Novus N1100;
- Bomba de vácuo;
- Cromatógrafo Shimadzu GC-2014
- Espectrômetro de massa do tipo Quadrupolo de Balzers, modelo Omnistar (QMS 200);
- Quantsorb Jr.;
- Difratômetro da Shimadzu XRD-6000.

3.2.2 – Preparação dos catalisadores

Nesta tese de doutorado, os óxidos precursores tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05$ e $0,10$) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x=0,05$ e $0,10$) foram todos preparados pela técnica de precipitação (PARADA (2003)). Os cálculos para o preparo das amostras estão em anexo. Assim, os catalisadores preparados foram:

- LaNiO_3
- $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$
- $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$
- $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$
- $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,10}\text{NiO}_3$

– Método de precipitação

Foram preparadas soluções equimolares de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (com adição de nitrato de cério ou nitrato de estrôncio no caso dos catalisadores substituídos) usando-se água deionizada. Esta mistura foi, em seguida, adicionada rapidamente a uma solução aquosa de $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ 0,5 M sob agitação vigorosa. A solução de $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$ foi usada em excesso com o intuito de manter o pH do meio reacional próximo de 8,0. O material precipitado, após o meio reacional atingir pH=8,0, foi submetido a um processo de lavagem por filtração a vácuo para remoção de eventuais íons contaminantes. A lavagem foi realizada com aproximadamente 2,0L de água

deionizada e no final, com 500 mL de álcool etílico P.A (PARADA (2013)). Após a lavagem, o material foi seco em estufa a 60°C, por 20 horas, desaglomerado e submetido a duas etapas de calcinação. Os precursores foram calcinados inicialmente a 550°C por 3 horas, taxa de 10°C/min, e finalmente a 900°C, por 10 horas, para obtenção da estrutura final.

3.2.3- Caracterização dos catalisadores

Para o melhor entendimento do desempenho e das propriedades físico-químicas apresentada pelos catalisadores, foram utilizadas várias técnicas de caracterização: difração de raios X (DRX), área específica (BET), redução à temperatura programada (RTP), Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), Dessorção de oxigênio a Temperatura Programada (TPD-O₂), Dessorção do propano a Temperatura Programada (TPD-C₃H₈).

3.2.3.1 – Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos num intervalo de 2θ entre 5° a 85° com passo de 0,02° e tempo de varredura de 1,2°/min. As medidas foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação K α do cobre com $\lambda=1,5406$ Å. As amostras calcinadas, também foram submetidas a um tratamento térmico sob atmosfera redutora de H₂ a 973K por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10K/minuto e em seguida passivados a 274 K sob fluxo de 5% de O₂. Então, novamente a técnica de DRX foi utilizada para identificação das fases presentes nas amostras reduzidas/passivadas.

Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária, apresentados na Tabela 4.16 foram calculados utilizando o software UNITCELL (HOLLAND; REDFERN, 1997). A densidade do cristalito (dcristal) foi calculada através da equação 4.1 (SCHLECHT, 1944).

$$d_{cristalito} = \frac{MZ}{VN_A}$$

Sendo que:

M é a massa molar da fórmula unitária;

Z é o número de fórmulas unitárias por célula (4 para estruturas otorrômicas)

V é o volume da célula unitária calculado pelo software

N_A é a constante de avogadro ($6,0228 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

O cálculo da dispersão do níquel foi realizado mediante a equação 4.2 (THOMAS; THOMAS, 2008) abaixo:

$$d_{Ni} = \frac{3 \cdot MM_{Ni}}{N_A \cdot r_{Ni} \cdot \rho_{Ni} \cdot A_{Ni}}$$

MM é a massa molecular do níquel (58,6934 g/mol)

N_A é o número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$)

r_{Ni} é o raio da partícula de níquel metálico (Tabela 4.17)

ρ_{Ni} é a densidade do níquel (8908000 g/m^3)

A_{Ni} é a área do átomo de níquel metálico ($4,831 \cdot 10^{-20}$)

3.2.3.2 – Área Específica (BET)

Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantasorb Jr. dotado de um detector de condutividade térmica, sendo as medidas feitas em sistema dinâmico a temperatura de 77 K. Antes das medidas de adsorção, as amostras foram previamente secas em fluxo de hélio a 423 K, durante 16 horas. A massa utilizada nas análises foi de 100 mg para todos os catalisadores.

3.2.3.3 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

Primeiramente, os catalisadores (100 mg) foram aquecidos sob fluxo de He puro (30 ml/min), da temperatura ambiente até 423 K, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, ficando nessa temperatura por 30 min. Em seguida, a amostra foi resfriada sob

fluxo de He puro e, posteriormente, submetida à redução a temperatura programada (RTP), utilizando uma mistura contendo 2% de H₂ em argônio, a uma vazão de 30 mL/min. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10 K/min até atingir a temperatura de 1273 K, permanecendo constante por 30 min. O consumo de hidrogênio foi monitorado durante o aumento da temperatura por meio de um espectrômetro de massas (modelo Omnistar). Para a determinação da quantidade de hidrogênio consumido foram injetados pulsos de hidrogênio antes e após o TPR.

3.2.3.4 – Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)

As medidas de OSC foram realizadas em um reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo da Balzers modelo Omnistar (QMS 200). As amostras foram reduzidas em fluxo de H₂ puro a uma taxa de 10 K/min a 973 K por 3,5 hora, e depois aquecidas a 1073 K sob fluxo de hélio. A seguir, as amostras foram resfriadas até 723 K e uma mistura de 5% O₂/He foi passada através do reator. O sinal de oxigênio foi monitorado pelo espectrômetro de massas até que não fosse observado mais nenhum consumo de oxigênio. A seguir, o reator foi purgado com He puro e o volume do reator foi determinado pela mudança do gás novamente para 5% O₂/He. Após a análise, pulsos da mistura O₂/He foram injetados com o objetivo de quantificar o consumo de oxigênio observado.

3.2.3.5 – Dessorção de Oxigênio a Temperatura Programada (TPD-O₂)

Inicialmente, a amostra é tratada com uma mistura de oxigênio e inerte com a finalidade de saturar a estrutura de oxigênio e encher todos os vazios estruturais. A seguir a amostra é tratada com gás inerte para analisar a quantidade de oxigênio que foi dessorvido. Assim, 50 mg do catalisador são aquecidos a uma velocidade de 10 K.min⁻¹ até 1073 K com fluxo de 100 ml.min⁻¹ de ar sintético (20% O₂, 80%N₂), permanecendo nesta temperatura por um período de uma hora. Posteriormente, é resfriada a temperatura ambiente na mesma mistura de gases, para em seguida começar a dessorção sob fluxo de 30 ml.min⁻¹ de argônio, com aquecimento até uma temperatura de 1273K com taxa de 10 K.min⁻¹. Os gases produzidos foram analisados e o oxigênio dessorvido foi quantificado.

3.3- TESTES CATALÍTICOS

3.3.1- Reação de Reforma a Vapor e Oxidativa do GLP

Inicialmente foram feitos alguns testes de curta duração com o catalisador $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ a fim de se definir as condições de regime cinético, sem efeito difusivo externo. Esses experimentos consistiam em variar a vazão total da alimentação e a massa de catalisador, de forma a ter várias razões W/F avaliando-se então a conversão do butano e propano a 873 K. As vazões testadas foram 200 e 300 mL/min e as massas foram 5, 10, 20 e 40 mg para 200 mL/min e 5, 10, 30 e 60 mg para 300 mL/min. A partir dos resultados obtidos nos testes de efeito difusivo externo, pode-se concluir que a razão W/F utilizada deveria ser igual a 0,05.

As reações de reforma foram feitas em um reator de bulbo de leito fixo de quartzo a pressão atmosférica, utilizando 10 mg de catalisador e diluído com 40 mg de inerte (SIC), para que a formação de pontos quentes no leito catalítico fossem evitados. Os catalisadores foram reduzidos sob H_2 puro (30 mL/min) a 973 K, por 2 horas, e então, purgados sob argônio, na mesma temperatura de redução, por 30 min. Inicialmente, as reações foram realizadas a 873K, com razão de alimentação entre $(\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{C}_3\text{H}_8) / \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ igual a 1/7/0 (Reforma a vapor) e igual a 1/7/0,25 (Reforma oxidativa), com vazão total de 200 mL/min. Para a reforma a vapor as vazões foram: 10mL/min C_4H_{10} , 10 mL/min C_3H_8 , 140 mL/min vapor injetado no sistema por uma bomba (0,1 mL/min) e 40 mL/min de Ar. Para a reforma oxidativa as vazões foram: 10mL/min C_4H_{10} , 10 mL/min C_3H_8 , 5 mL/min de O_2 , 140 mL/min vapor injetado no sistema por uma bomba (0,1 mL/min) e 35 mL/min de Ar. Posteriormente, foram realizados testes de estabilidade para a amostra $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ a 973, 1073 e 1173K, tanto para as reações a vapor quanto para oxidativa. Os produtos das reações foram analisados por cromatografia em fase gasosa, em um cromatografo Schimadzu GC-2014, equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna Carboxen 1010 Plot. A taxa de aquecimento do forno do cromatografo foi de 20 K/min e a taxa de elevação da pressão foi de 3,82 psi/min. Este procedimento foi baseado no trabalho de FARIA E.C (2012). As rampas de temperatura e pressão utilizadas são apresentadas nas Figuras 3.1 e 3.2 respectivamente.

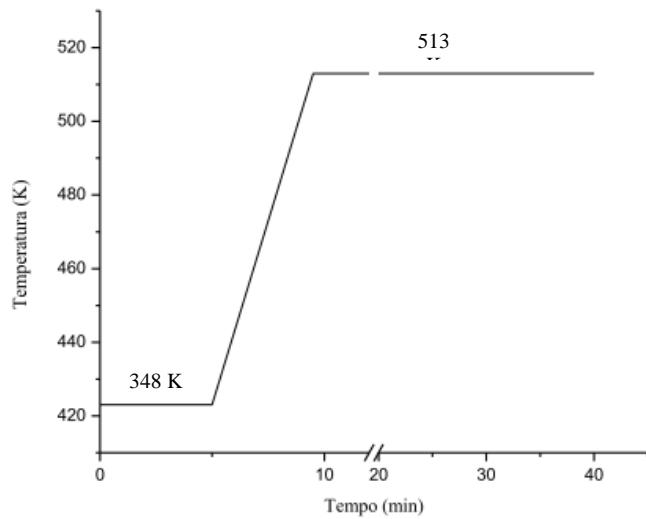


Figura 3.1: Rampa de temperatura do forno do cromatógrafo (FARIA E.C (2012))

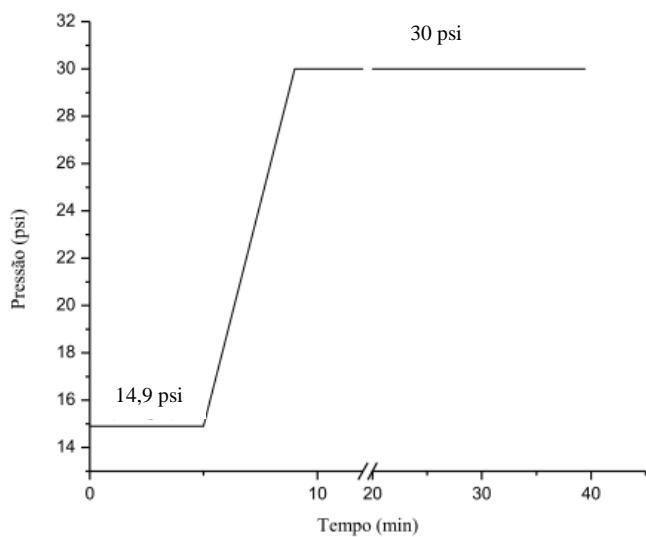


Figura 3.2: Rampa de pressão do cromatógrafo (FARIA E.C (2012))

É importante ressaltar que as equações de conversão e seletividade utilizadas nesta tese estão descritas no anexo.

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- ANÁLISE TERMODINÂMICA E EXPERIMENTAL DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO GLP

Estes resultados são referentes à primeira etapa desta tese de doutorado cujo objetivo foi avaliar a termodinâmica do sistema de reforma a vapor do GLP. Os principais parâmetros analisados foram: temperatura, composição da alimentação, razão molar GLP/H₂O e demanda energética do processo.

4.1.1- ANÁLISE TERMODINÂMICA

4.1.1.1 - Cálculo das constantes de equilíbrio

A Tabela 3.1 apresentada no Capítulo de Materiais e Métodos (Capítulo 3), mostra o conjunto de reações consideradas para a reação de reforma a vapor do GLP nesta tese. Primeiramente, analisou-se um sistema reacional envolvendo apenas a alimentação de hidrocarbonetos saturados como butano e propano em várias proporções. Neste sistema, foram envolvidas sete reações linearmente independentes (Reações 4.1- 4.7). Além disso, consideramos também o GLP, a partir de uma composição mais realística do gás brasileiro. Para tal, adicionou-se duas espécies insaturadas a alimentação: propeno e buteno (Reações 4.8 e 4.9 (Tabela 3.1)). Foram obtidas as constantes de equilíbrio de todas as reações consideradas no sistema de reforma a vapor do GLP, com o intuito de analisar se a produção de H₂ era influenciada com a variação da temperatura. A Tabela 4.1 mostra as constantes de equilíbrio para todas as reações apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 4.1: Constante de equilíbrio para as reações consideradas nas reações de reforma a vapor do GLP em função da temperatura

	773 K	873 K	973K	1073 K	1173 K
K₁	1,361x10 ²	2,398 x 10 ³	2,358 x 10 ⁴	1,517 x 10 ⁵	7,097 x 10 ⁵
K₂	1,268 x 10 ²	2,236 x 10 ³	2,198 x 10 ⁴	1,412 x 10 ⁵	6,596 x 10 ⁵
K₃	7,177 x 10 ²	1,060 x 10 ⁴	9,081 x 10 ⁴	5,225 x 10 ⁵	2,230 x 10 ⁶
K₄	2,993 x 10 ⁵	3,466 x 10 ⁵	3,899 x 10 ⁵	4,287 x 10 ⁵	4,630 x 10 ⁵
K₅	9,645 x 10 ⁻³	5,092 x 10 ⁻¹	1,218 x 10 ¹	1,636 x 10 ²	1,424 x 10 ³
K₆	5,191 x 10 ⁰	2,710 x 10 ⁰	1,641 x 10 ⁰	1,104 x 10 ⁰	8,018 x 10 ⁻¹
K₇	4,844 x 10 ¹	4,313 x 10 ⁰	6,284 x 10 ⁻¹	1,308 x 10 ⁻¹	3,550 x 10 ⁻²
K₈	4,518 x 10 ³	7,839 x 10 ³	1,219 x 10 ⁴	1,748 x 10 ⁴	2,359 x 10 ⁴
K₉	4,224 x 10 ³	7,405 x 10 ³	1,159 x 10 ⁴	1,672 x 10 ⁴	2,265 x 10 ⁴

Nota-se que, as reações 3.1, 3.2, 3.3 são endotérmicas, pois com o aumento da temperatura observa-se um aumento nos valores das constantes de equilíbrio. Estas reações representam a transformação de um hidrocarboneto saturado de maior peso molecular em um hidrocarboneto de cadeia menor, monóxido de carbono e hidrogênio. A mesma tendência é observada para a reação 3.5, que representa a reação de reforma a vapor do metano. Com o aumento da temperatura, a reação direta é favorecida e, consequentemente a formação de CO e H₂ é estimulada como já foi mostrado anteriormente, em vários trabalhos teóricos e experimentais (URASAKI *et al.* (2005); ZENG *et al.* (2010)). Este fato é um indicativo de que é aconselhável trabalhar experimentalmente com temperaturas mais altas a fim de priorizar a geração de hidrogênio.

A reação 3.4 que representa a conversão do eteno em metano, monóxido de carbono e hidrogênio também apresenta um pequeno aumento nos valores das constantes de equilíbrio. As reações 3.8 e 3.9 correspondem à transformação do buteno e propeno em propano e etano respectivamente. Observa-se que os valores das constantes de equilíbrio aumentam ligeiramente com o aumento da temperatura indicando assim que estas reações também são endotérmicas.

As reações 3.6 e 3.7 mostram comportamento oposto quando comparado às demais reações. Ou seja, com a elevação da temperatura, os valores das constantes de

equilíbrio destas reações diminuem devido à natureza exotérmica exibida por ambas as reações. Para a reação 3.6, que representa a reação de deslocamento da água, o aumento da temperatura dificulta a produção de hidrogênio e favorece a formação de monóxido de carbono e água. A reação 3.7, que representa a produção de carbono sólido neste sistema, a elevação da temperatura favorece a reação inversa, o que diminui a produção de coque. Sendo assim, o uso de temperaturas mais altas pode promover menor formação de $C_{(s)}$ o que pode facilitar a manutenção da atividade catalítica.

4.1.1.2- Cálculo das frações molares no equilíbrio

Com o intuito de determinar a temperatura reacional que favoreça a produção de hidrogênio e iniba a produção de carbono sólido, foram calculadas as frações molares de todos os componentes considerados e a porcentagem de carbono sólido formado. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2. No primeiro caso estudado considerou-se a composição do GLP contendo apenas butano, propano e água na relação estequiométrica seguindo a proporção 0,5: 0,5: 3,5. No segundo caso, analisou-se a possibilidade da introdução de compostos insaturados na alimentação com o intuito de obter uma composição mais realística do GLP da região de Uberlândia-MG, Brasil. Assim, considerou-se uma alimentação contendo quantidades equimolares de butano, propano, buteno, propeno mais uma quantidade estequiométrica de água (butano: propano: buteno: propeno = 0,25: 0,25: 0,25: 0,25: 3,5).

Tabela 4.2: Frações molares de todos os componentes obtidas no equilíbrio considerando duas diferentes composições de GLP (butano:propano:buteno:propeno= 0,5: 0,5: 0,0: 0,0 e 0,25: 0,25: 0,25: 0,25 em cinco diferentes temperaturas (T=773; 873; 973; 1073; 1173K).

	T=773K		T=873 K		T= 973 K		T=1073 K		T=1173 K	
Frações	0,5;0,5;0,0;0,0	0,25;0,25;0,25;0,25	0,5;0,5;0,0;0,0	0,25;0,25;0,25;0,25	0,5;0,5;0,0;0,0	0,25;0,25;0,25;0,25	0,5;0,5;0,0;0,0	0,25;0,25;0,25;0,25	0,5;0,5;0,0;0,0	0,25;0,25;0,25;0,25
C₄H₁₀	1,0455E-17	6,9062E-18	5,4379E-15	3,7101E-15	3,1857E-16	3,0027E-16	1,1684E-17	1,1044E-17	5,7362E-19	5,4227E-19
C₃H₈	1,6618E-12	1,2320E-12	9,7062E-11	7,4004E-11	6,9323E-12	6,6707E-12	3,3387E-13	3,2202E-13	2,0813E-14	2,0076E-14
C₂H₆	2,4607E-7	2,0473E-7	1,6155E-6	1,3764E-6	1,4062E-7	1,3815E-7	8,8832E-9	8,7423E-9	7,0189E-10	6,9083E-10
C₂H₄	1,9067E-9	1,6417E-9	9,3644E-8	8,1425E-8	4,8208E-8	4,8349E-8	1,5630E-8	1,5695E-8	4,8738E-4	4,8947E-9
CH₄	0,2062	0,1926	0,1275	0,1214	0,0118	0,0118	8,7424E-4	8,7793E-4	8,0025E-5	8,0368E-5
CO₂	0,0299	0,0324	0,0784	0,0845	0,0368	0,0402	0,0105	0,0144	2,4753E-3	0,0027
CO	0,0399	0,0040	0,0859	0,0852	0,1893	0,1979	0,2698	0,2821	0,2951	0,3086
H₂	0,3109	0,3004	0,5296	0,5190	0,6813	0,6673	0,6944	0,6805	0,6951	0,6812
H₂O	0,4490	0,4706	0,1786	0,1901	0,0808	0,0828	0,0245	0,0251	0,0073	0,0075
C₄H₈	-----	6,9592E-19	-----	2,1959E-15	-----	8,7333E-16	-----	1,4119E-16	-----	2,4005E-17
C₃H₆	-----	1,2370E-13	-----	4,3232E-11	-----	1,9003E-11	-----	4,0063E-12	-----	8,6013E-13
% coque	53,17	57,54	33,47	34,34	30,79	30,78	10,80	10,79	3,15	3,13

A Tabela 4.2 mostra que em todas as temperaturas e condições de alimentação avaliadas a conversão dos compostos C₃ e C₄ é total, pois os valores finais das frações molares destes compostos são insignificantes. Para as frações molares das outras espécies, a adição de compostos insaturados na alimentação não causou diferenças expressivas em todas as temperaturas estudadas. Este resultado é um indicativo de que a composição da alimentação do GLP não interfere de forma efetiva nas frações molares dos produtos.

Entretanto, quando se analisou a influência da temperatura nas frações molares de metano, dióxido de carbono, hidrogênio e monóxido de carbono observou-se grandes diferenças. A elevação da temperatura provoca uma diminuição na fração molar do metano e aumento nas frações molares de CO e H₂. Este fato está relacionado com a reação 3.5, que representa a reação de reforma a vapor do metano. Esta reação é endotérmica e, sendo assim, o aumento da temperatura favorece a reação direta, no sentido de formação dos produtos (H₂ e CO).

É importante ressaltar que o aumento da temperatura provoca uma queda nos valores das frações molares de dióxido de carbono e carbono sólido. Este fato está ligado à reação de deslocamento da água (reação 4.6) e à reação de formação de coque (reação 3.7) que são reações exotérmicas. Consequentemente, o aumento da temperatura provoca a queda na fração molar de CO₂ e aumento simultâneo na fração molar de CO. Além disso, devido ao caráter exotérmico da reação 3.7, pode-se observar também a queda gradativa na produção de carbono sólido com o aumento da temperatura. Desta forma, o uso de temperaturas mais altas é termodinamicamente indicado para a reação de reforma a vapor do GLP com o intuito de minimizar a produção de coque e evitar a desativação catalítica (WANG (2005); LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2006); MOON (2008)).

Com o objetivo de compreender melhor a influência dos compostos insaturados na alimentação na composição de equilíbrio final, quantidades diferentes de hidrocarbonetos saturados e insaturados foram considerados na alimentação. Para esta análise a quantidade de água adicionada ao processo foi sempre a estequiométrica. As proporções molares de butano/ propano/ buteno/ propeno estudadas foram: A-0,5/0,5/0,0/0,0, B-0,17/0,13/0,35/0,35, C-0,35/0,35/0,17/0,13 e D-0,0/0,0/0,5/0,5. O sistema A e D avalia o GLP contendo apenas hidrocarbonetos saturados e insaturados respectivamente. Os sistemas B e C analisam as diferenças da utilização de maior ou menor quantidade de insaturados na produção de hidrogênio e formação de coque. A

Tabela 4.3, apresenta o rendimento de H_2 , CO, CO_2 , $C_{(s)}$ e CH_4 , formados em condições de equilíbrio em função da temperatura e da composição da alimentação. Além disso, foi analisada também, a porcentagem de conversão da água em todas as condições de alimentação e temperatura consideradas. As reações que definem os rendimentos de H_2 , $C_{(s)}$, CH_4 , CO e CO_2 estão desenvolvidas no Capítulo 3 ítem 3.1.1 e, o número de mols de cada componente obtido no equilíbrio estão também descritas no Anexo.

A Tabela 4.3 mostra que, com a elevação da temperatura, o rendimento de hidrogênio e monóxido decarbono obtidos no equilíbrio aumentaram, independente da composição da alimentação testada. Estes resultados confirmam que a maioria das reações de reforma a vapor consideradas neste sistema são endotérmicas e, portanto, são favorecidas com o aumento da temperatura. Assim, a produção de gás de síntese (H_2 e CO) é estimulada a temperaturas mais elevadas. Além disso, nota-se também que a presença de hidrocarbonetos insaturados na alimentação não afeta significamente a produção de hidrogênio.

O rendimento de metano cai acentuadamente como aumento da temperatura, independente da alimentação considerada. Este fato está relacionado com a reação 3.5 (reforma a vapor do metano) que é altamente endotérmica. Entretanto, as maiores diferenças de rendimento de metano em função da alimentação são observadas à temperatura mais baixa. A 773 K, o rendimento de metano para uma alimentação contendo apenas hidrocarbonetos insaturados (D) chega a ser 22% menor do que a alimentação (A) que contém apenas saturados.

Em relação à produção de coque em função da temperatura, nota-se que, independente do tipo de alimentação avaliada, o rendimento de coque diminui com o aumento da temperatura. A reação 3.7 que representa a formação de $C_{(s)}$ no sistema é exotérmica. Desta forma, com o aumento da temperatura, a reação inversa é privilegiada ocasionando o consumo do coque gerado. Em relação ao tipo de alimentação, pode-se observar que, a presença de insaturados gera um aumento no rendimento de coque principalmente a temperaturas mais baixas. Isto pode estar relacionado ao fato de que hidrocarbonetos insaturados apresentam maior facilidade de se decompor e formar depósitos de carbono. Porém, a temperaturas mais altas este efeito não é significativo pois, a diferença dos valores de coque obtidos no equilíbrio em função da alimentação contendo apenas hidrocarbonetos saturados (A) e insaturados (D) não chega a 1%.

Tabela 4.3: Rendimento de H₂, CO, CO₂, C_(s), CH₄ e porcentagem de conversão da água no equilíbrio em função da temperatura e da composição da alimentação (A-0,5/0,5/0,0/0,0, B-0,17/0,13/0,35/0,35, C-0,35/0,35/0,17/0,13e D-0,0/0,0/0,5/0,5).

T=773 K				
Rendimento	A	B	C	D
H ₂	26,52	26,20	25,74	25,36
CH ₄	40,21	37,46	33,89	31,23
CO	0,780	0,760	0,730	0,700
CO ₂	5,840	6,990	7,170	6,240
C _(s)	53,17	55,84	59,29	61,83
%conversão da H₂O	12,45	13,01	13,31	13,17
T=873 K				
Rendimento	A	B	C	D
H ₂	55,30	54,83	54,20	53,92
CH ₄	28,99	27,97	26,63	24,80
CO	20,38	19,31	19,18	18,33
CO ₂	18,62	22,01	22,42	19,56
C _(s)	33,47	34,04	34,89	37,34
% conversão da H₂O	57,61	57,43	57,44	57,43
T=973 K				
Rendimento	A	B	C	D
H ₂	86,69	86,44	86,02	85,75
CH ₄	3,430	3,39	3,250	3,150
CO	55,06	54,78	54,80	54,47
CO ₂	10,71	12,98	13,37	11,61
C _(s)	30,83	30,78	30,79	30,77
% conversão da H₂O	76,49	77,47	77,94	77,72
T=1073 K				
Rendimento	A	B	C	D
H ₂	96,36	96,27	96,13	96,03
CH ₄	0,280	0,270	0,260	0,250
CO	85,60	85,46	85,40	85,46
CO ₂	3,320	4,050	4,190	3,630
C _(s)	10,80	10,79	10,79	10,78
% conversão da H₂O	92,25	92,52	92,65	92,59
T=1173,15 K				
Rendimento	A	B	C	D
H ₂	98,94	98,90	98,87	98,82
CH ₄	0,030	0,025	0,024	0,023
CO	96,02	95,98	96,02	95,88
CO ₂	0,810	0,980	1,020	0,880
C _(s)	3,150	3,140	3,130	3,120
% conversão da H₂O	97,63	97,71	97,75	97,73

Os resultados obtidos para o dióxido de carbono mostram um ponto de máximo em seu rendimento em torno de 873 K. Posteriormente, com o aumento gradativo da temperatura, independente do tipo de alimentação, nota-se uma queda acentuada no rendimento para CO₂. A reação 4.6 que representa a formação de CO₂ tem um caráter exotérmico. Sendo assim, a formação de CO₂ não é favorecida a temperaturas mais altas. Na Tabela 4.3 são apresentados também os valores de conversão da água em função da temperatura e tipo de alimentação. Em temperaturas mais baixas, observa-se menor conversão de água e maior rendimento para coque e metano. Com o aumento da temperatura, observa-se maiores valores de conversão da água e rendimento para H₂ e CO e um decréscimo no rendimento de metano e deposição de C_(s). Estes resultados confirmam que as reações de reforma a vapor são endotérmicas e favorecidas com o aumento da temperatura (ROSTRUP-NIELSEN *et al.* (1984)). Por outro lado, as reações de deslocamento de água e formação de carbono (reações 3.6 e 3.7) são de natureza exotérmica o que ocasiona na inibição da formação de depósitos carbonáceos. GöKALILER e colaboradores (2008) obtiveram resultados semelhantes a partir da reforma oxidativa do GLP utilizando catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados em δ-alumina. Segundo os autores, a elevação da temperatura favoreceu a conversão da água, aumento na seletividade para CO e H₂ e menor formação de depósitos carbonáceos. Desta forma, pode-se concluir que em temperaturas mais altas a presença de insaturados não afeta significativamente a conversão do GLP em hidrogênio e a quantidade de coque formada.

4.1.1.3- A adição de excesso de água

Industrialmente, uma forma de inibir a formação excessiva de coque em processos que utilizam hidrocarbonetos de cadeia média e longa é o uso de excesso de vapor d'água na alimentação. Para avaliar o efeito da adição de vapor, três diferentes composições de GLP foram investigadas, cada uma delas com quantidades diferentes de vapor adicionadas: (i) 1 mol de propano, (ii) 0,5 mol de butano e 0,5 mol de propano e (iii) 1 mol de butano. A quantidade de vapor foi adicionada à alimentação até que valores de coque menores que 1% fossem atingidos. O número de mols de H₂, CH₄ e C_(s), em condições de equilíbrio, foram calculados. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

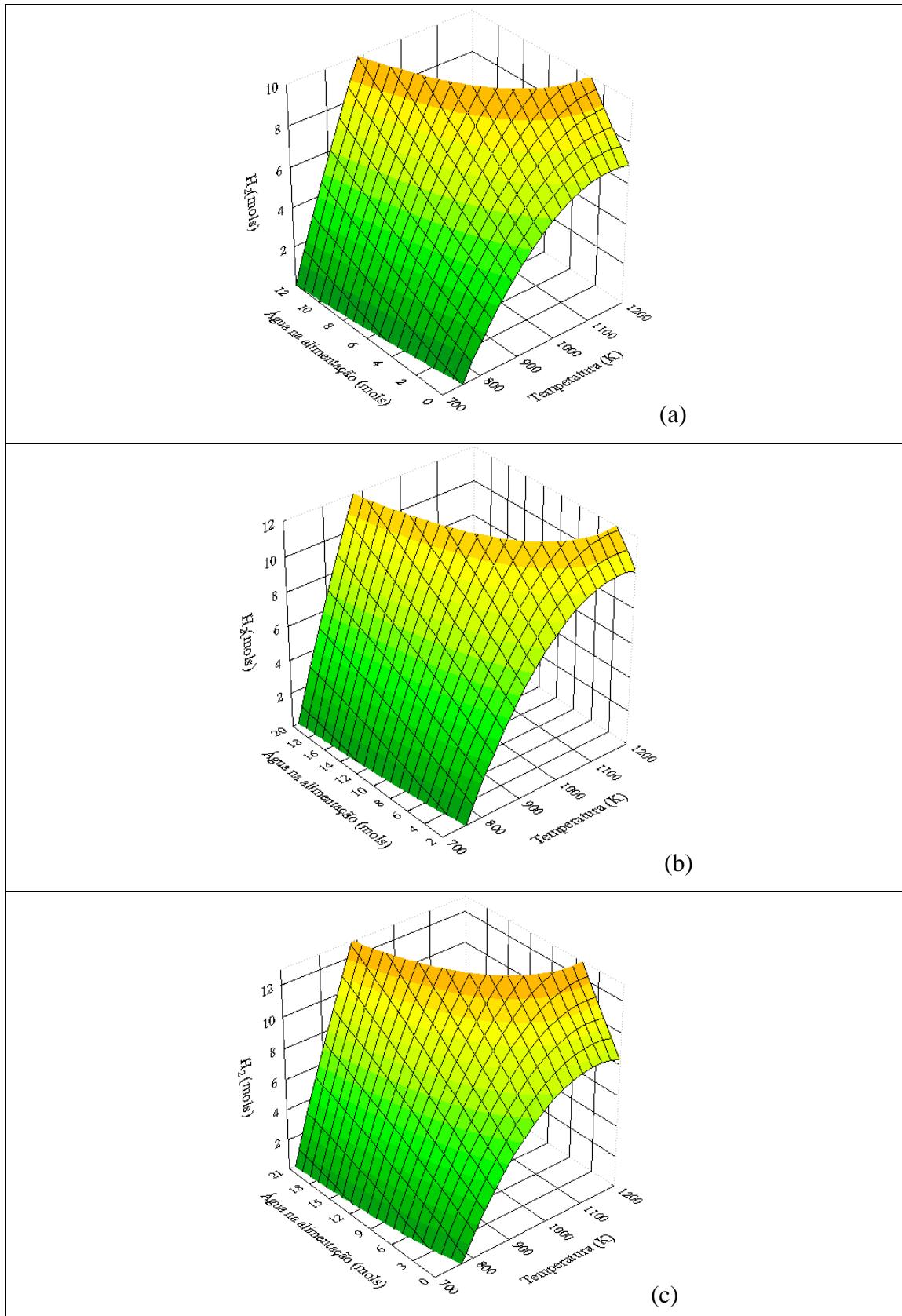


Figura 4.1: Número de mols de hidrogênio obtido nas condições de equilíbrio com diferentes quantidades de água e alimentação: (a) 1 mol de C_3H_8 , (b) 0,5 mols de C_3H_8 e 0,5 mols de C_4H_{10} e (c) 1 mol de C_4H_{10} .

A Figura 4.1 ilustra o número de mols de hidrogênio obtido com diferentes quantidades de água e três condições de alimentação: apenas propano, 50% de propano e 50% de butano e apenas butano respectivamente. Independente da temperatura, a quantidade de água necessária na alimentação para se obter níveis de coque menores que 1% aumenta com a adição de butano. Além disso, o uso de altas temperaturas gera uma diminuição na quantidade de vapor necessário para se manter a produção de coque em níveis baixos. Segundo SORIA e colaboradores (2011) os depósitos carbonáceos são mais facilmente oxidados pela água produzindo CO principalmente em temperaturas mais altas o que acaba gerando uma menor necessidade de vapor de água para se manter baixos teores de coque nessas condições. Para uma alimentação contendo apenas 1 mol de propano (Figura 4.1.a), a 773 K são necessários mais de 11 mols de água para se manter os valores de C(s) a níveis menores que 1%. Nesta mesma temperatura, quando a alimentação contém butano (Figuras 4.1.b e 4.1.c), a quantidade de água necessária é bem maior, em torno de 18 e 21 mols respectivamente. Este fato pode ser atribuído à presença de mais átomos de carbono quando o butano é adicionado. Além disso, para a produção de H₂, pode-se observar que a adição de excesso de vapor de água gera um aumento no número de mols de hidrogênio. Comparando o número de mols de H₂ produzidos como uma função da composição da alimentação (Figura 4.1) nota-se que em temperaturas mais baixas, utilizando-se a mesma quantidade de água, a quantidade de H₂ produzida é mais alta quando a alimentação contém apenas propano. Uma possível justificativa para esta diferença é que a molécula de propano possui uma relação H/C mais alta em comparação ao butano. No entanto, a altas temperaturas, para uma quantidade estequiométrica de água na alimentação, o uso somente de butano gera uma maior produção de H₂ em torno de 13 mols (Figura 4.1.c), enquanto que a alimentação contendo apenas propano gera valores menores próximos a 9,8 mols. Como esperado, o sistema que contém 0,5 mols de C₃H₈ e 0,5 mols de C₄H₁₀ (Figura 4.1b) apresenta valores intermediários entre as outras duas alimentações. Isto pode estar relacionado ao fato de que quando o GLP é considerado como sendo 1 mol de butano, a quantidade estequiométrica de água é igual a 4 mols. Por outro lado, quando o GLP é considerado como sendo apenas 1 mol de C₃H₈, são necessários 3 mols de água. Sendo assim, o sistema contendo apenas butano apresenta mais átomos de hidrogênio disponíveis na alimentação que podem ser convertidas em moléculas de hidrogênio. Resultados semelhantes foram obtidos experimentalmente por GöKALILER e colaboradores (2008) que realizaram uma comparação do desempenho do catalisador

Pt-Ni/δ-Al₂O₃ para diferentes proporções de butano e propano na alimentação de GLP. Para os autores, a alimentação com maior teor de butano apresentou maior atividade e seletividade para hidrogênio porém à custa de maior formação de coque.

A Figura 4.2 mostra o número de mols de CH₄ obtidos em diferentes quantidades de água e três condições de alimentação. Em baixas temperaturas, observa-se um maior número de mols de metano em comparação com os valores obtidos em temperaturas altas. Observa-se que a reação 4.5, que representa a reação de reforma a vapor do metano, apresenta valores das constantes de equilíbrio muito mais baixos em comparação com as reações de reforma dos outros hidrocarbonetos (reações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4). Assim, em temperaturas mais baixas, os hidrocarbonetos de cadeia mais longa seriam reformados, formando metano. Somente com um aumento da temperatura seria possível a queda na concentração de metano e um aumento na produção de hidrogênio.

A Figura 4.3 apresenta o número de mols de carbono sólido obtido para diferentes quantidades de água em três condições de alimentação: propano, 50% propano e 50% butano e butano, respectivamente. Para se atingir valores de coque menores que 1% a baixas temperaturas, altas concentrações de vapor de água devem ser adicionadas ao sistema. O fato é que a reversa da reação 4.7 (consumo de carbono sólido) é favorecida pela presença de excesso de água. Entretanto, com o gradual aumento da temperatura, o sistema mostra uma diminuição na produção de coque devido à natureza exotérmica da reação 4.7. Desta forma, a utilização de temperaturas mais altas permitem o uso de menores quantidades de vapor d'água para se atingir baixas concentrações de coque no equilíbrio. Comparando a quantidade de água adicionada para se manter a formação de carbono sólido em níveis menores que 1% nas Figuras 4.3-a e 4.3-c (alimentação de propano e água e butano e água) nota-se que à temperatura de 773 K, a quantidade de água necessária para a alimentação que contém apenas butano e água é duas vezes maior em comparação a alimentação contendo apenas propano e água. Estes resultados estão relacionados ao fato da molécula de butano apresentar mais átomos de carbono em comparação ao propano (AVCI *et al.* (2004); GöKALILER *et al.* (2008); FERRADON *et al.* (2010)). Contudo, com o aumento gradual da temperatura, este efeito se torna menos significativo, já que a formação de coque diminui com o aumento de temperatura em sistemas de reforma a vapor (SORIA *et al.* (2011)).

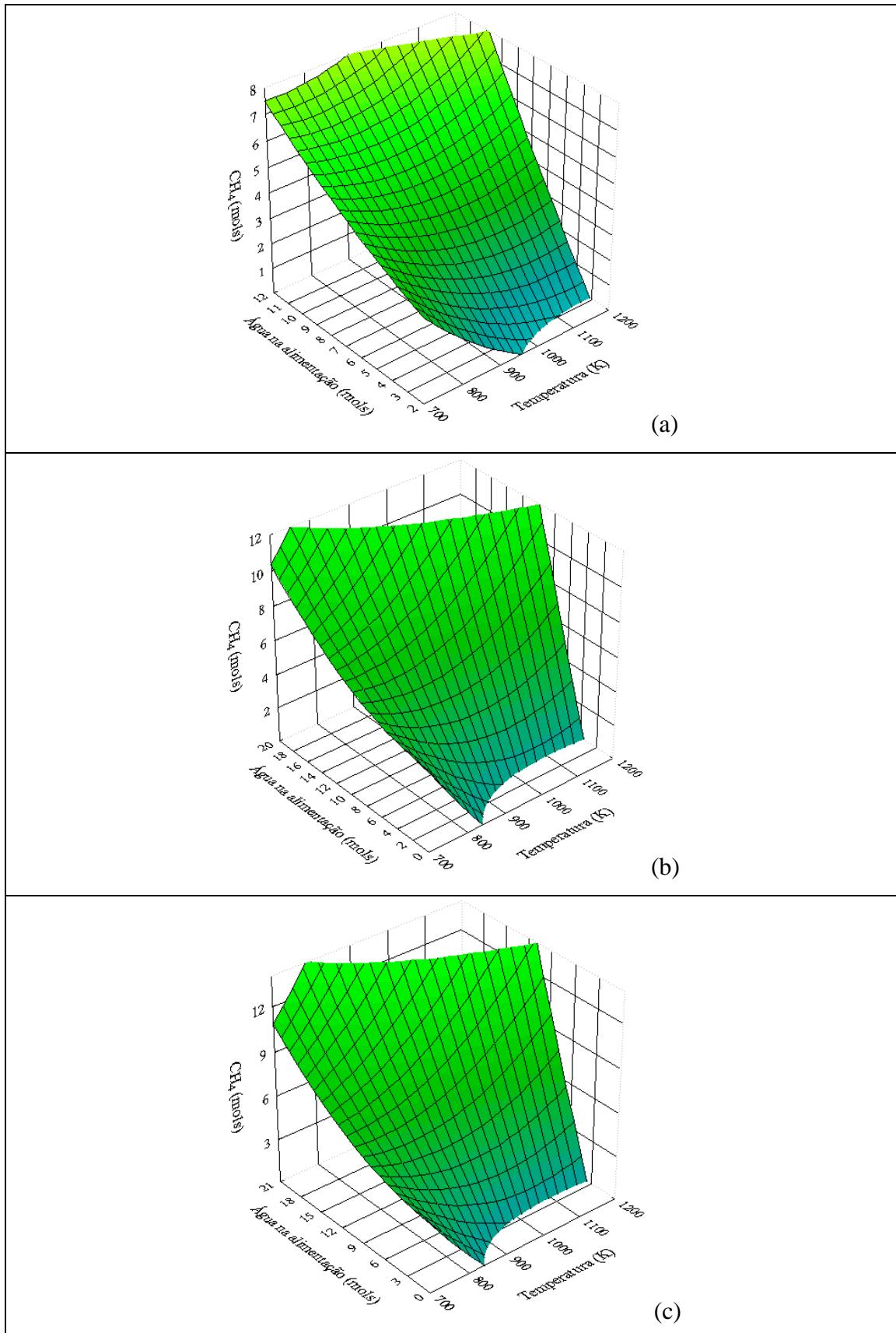


Figura 4.2: Número de mols de metano obtido nas condições de equilíbrio com diferentes quantidades de água e alimentação: (a) 1 mol de C_3H_8 , (b) 0,5 mols de C_3H_8 e 0,5 mols de C_4H_{10} e (c) 1 mol de C_4H_{10}

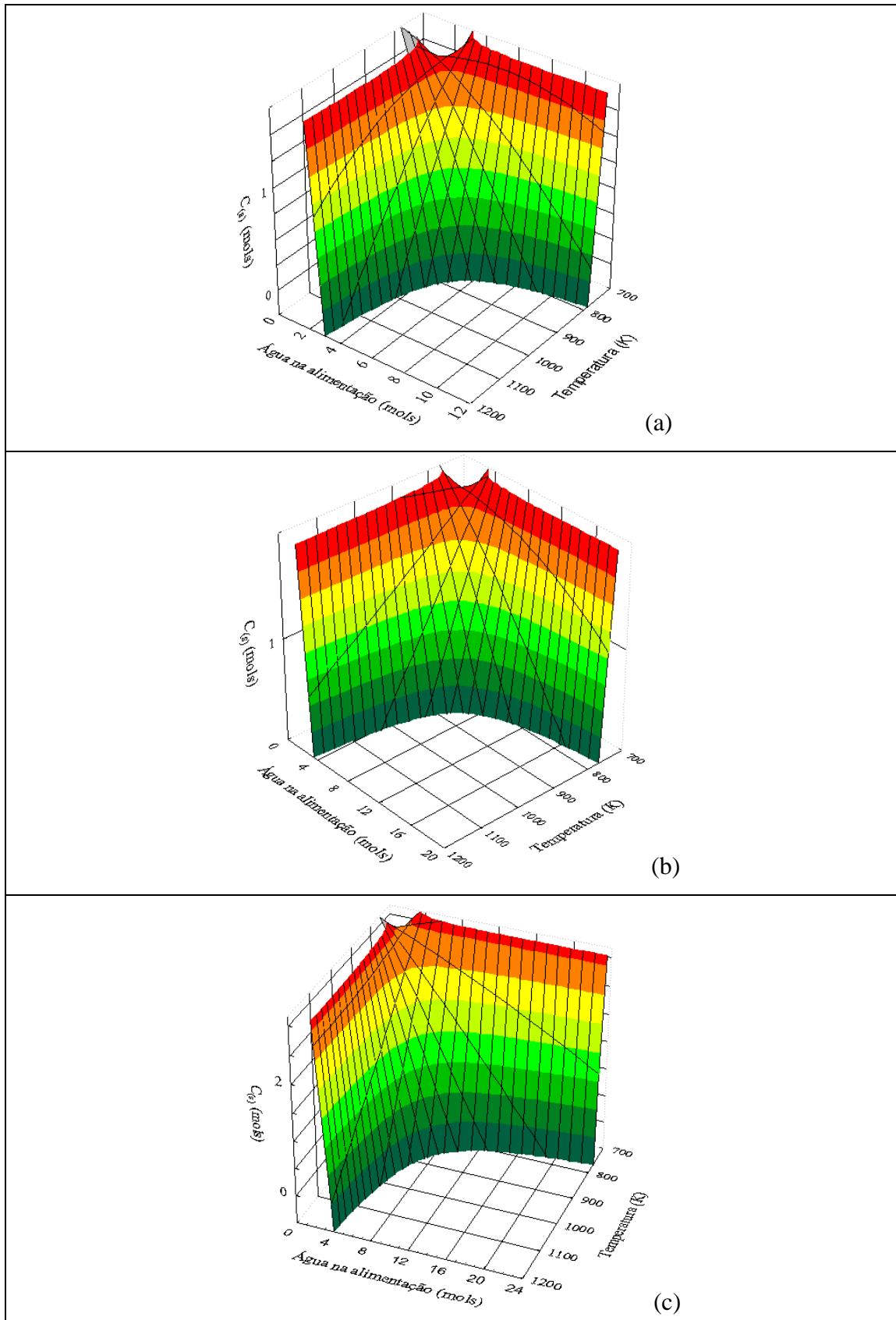


Figura 4.3: Número de mols de coque ($C_{(s)}$) obtido nas condições de equilíbrio com diferentes quantidades de água e alimentação: (a) 1 mol de C_3H_8 , (b) 0,5 mol de C_3H_8 e 0,5 mol de C_4H_{10} e (c) 1 mol de C_4H_{10} .

O efeito da adição de excesso de vapor de água na formação de carbono nas três diferentes alimentações estudadas é apresentada na Tabela 4.4. Nota-se que em baixas temperaturas, a quantidade de água necessária para diminuir a quantidade de coque para níveis inferiores a 1% é alta. Isto ocorre porque em temperaturas mais baixas, a reação de formação de C(s) (reação 3.7) é favorecida devido à sua natureza exotérmica. Sendo assim, a fim de se manter níveis baixos de coque é necessária a adição de uma grande quantidade de água. Porém, em altas temperaturas, a demanda de água é mais baixa devido à menor formação de coque.

É possível observar também que a demanda energética do processo diminui com o aumento da temperatura. Assim, pode-se concluir que, independentemente do tipo de alimentação não é economicamente viável o uso de baixas temperaturas pois, esta condição requereria grandes quantidades de água, a fim de se evitar a desativação do catalisador (AVCI *et al.* (2004); FERRADON *et al.* (2010); LAOSIRIPOJANA *et al.* (2011)). De acordo com ROSTRUP-NIELSEN e colaboradores (1984) a reação catalítica de reforma a vapor do metano também exigia o uso de grandes quantidades de vapor superaquecido, o que também representava um alto custo no valor final do produto. Assim, a utilização de catalisadores específicos com propriedades óxido-redutoras que inibem a formação de depósitos carbonáceos contribuíram para a viabilização industrial da produção de hidrogênio a partir de metano (YOUNG-SAM *et al.* (2003)).

Para o sistema avaliado nesta tese, o uso de temperaturas intermediárias, em torno de 1073 K, gera uma necessidade energética mínima independente da composição de alimentação avaliada. Este fato está relacionado à menor necessidade de água para manter níveis de coque abaixo de 1% em 1073 K. Nesta condição, o custo operacional de produção de H₂ a partir de uma alimentação contendo 0,5 mols de C₃H₈ e 0,5 mols de C₄H₁₀ é quatro vezes menor do que se operar nas mesmas condições a 773 K.

Tabela 4.4: Quantidade de água necessária para manter os níveis de coque menores que 1% em condições de equilíbrio em diferentes alimentações contendo vapor (a) 1 mol de C₃H₈, (b) 0,5 mols de C₃H₈ e 0,5 mols de C₄H₁₀ e (c) 1 mol de C₄H₁₀ e demanda energética para operar o sistema como função da água adicionada nas mesmas condições.

	1 mol de C ₃ H ₈		0,5 mols de C ₃ H ₈ e 0,5 mols de C ₄ H ₁₀		1 mol de C ₄ H ₁₀	
Temperatura (K)	Água (mols)	Demandas Energéticas (KJ/mol HC)	Água (mols)	Demandas Energéticas (KJ/mol HC)	Água (mols)	Demandas Energéticas (KJ/mol HC)
773,15	11,2	735,66	18,3	1775,61	21,2	1360,31
873,15	5,20	407,01	6,12	477,32	7,10	551,51
973,15	4,30	382,90	5,01	444,98	5,74	508,44
1073,15	3,34	348,57	3,90	405,30	4,45	461,30
1173,15	3,08	361,35	3,61	420,89	4,10	477,35

Outro cálculo efetuado foi da demanda energética necessária para se produzir 1 mol de H₂ a 1073 K mantendo-se os níveis de coque inferiores a 1% nas três composições de alimentação estudadas. Para alimentação contendo 1 mol de propano a demanda energética foi igual a 35,15 KJ/mol de H₂ produzido. São necessários 35,40 KJ/mol de H₂ produzido para uma alimentação contendo 0,5 mols de propano e 0,5 mols de butano e 35,65 KJ/mol de H₂ para 1 mol de butano. O maior custo operacional gerado pela alimentação contendo apenas butano está relacionado à maior possibilidade de formação de coque devido ao maior número de átomos de carbono deste hidrocarboneto. É importante salientar também que embora a alimentação contendo o propano gere um “custo operacional” menor há também uma menor produção de hidrogênio por mol de propano consumido.

4.1.2- COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS TERMODINÂMICOS E EXPERIMENTAIS

O levantamento preliminar de dados termodinâmicos em sistemas pouco explorados experimentalmente na literatura, como é o caso da reação de reforma a vapor do GLP, fornecem um direcionamento e suporte na obtenção de resultados reais. Desta

forma poderemos avaliar preliminarmente em qual faixa de temperatura as reações de reforma estão realmente ocorrendo no equilíbrio e compará-las com dados experimentais, co-relacionando todos os dados com o mecanismo reacional. A Figura 4.1.4, mostra os dados obtidos no equilíbrio de fração molar de H_2 , CO , CH_4 e CO_2 , a relação H_2/CO e as conversões do C_4H_{10} e C_3H_8 para a reação de reforma a vapor.

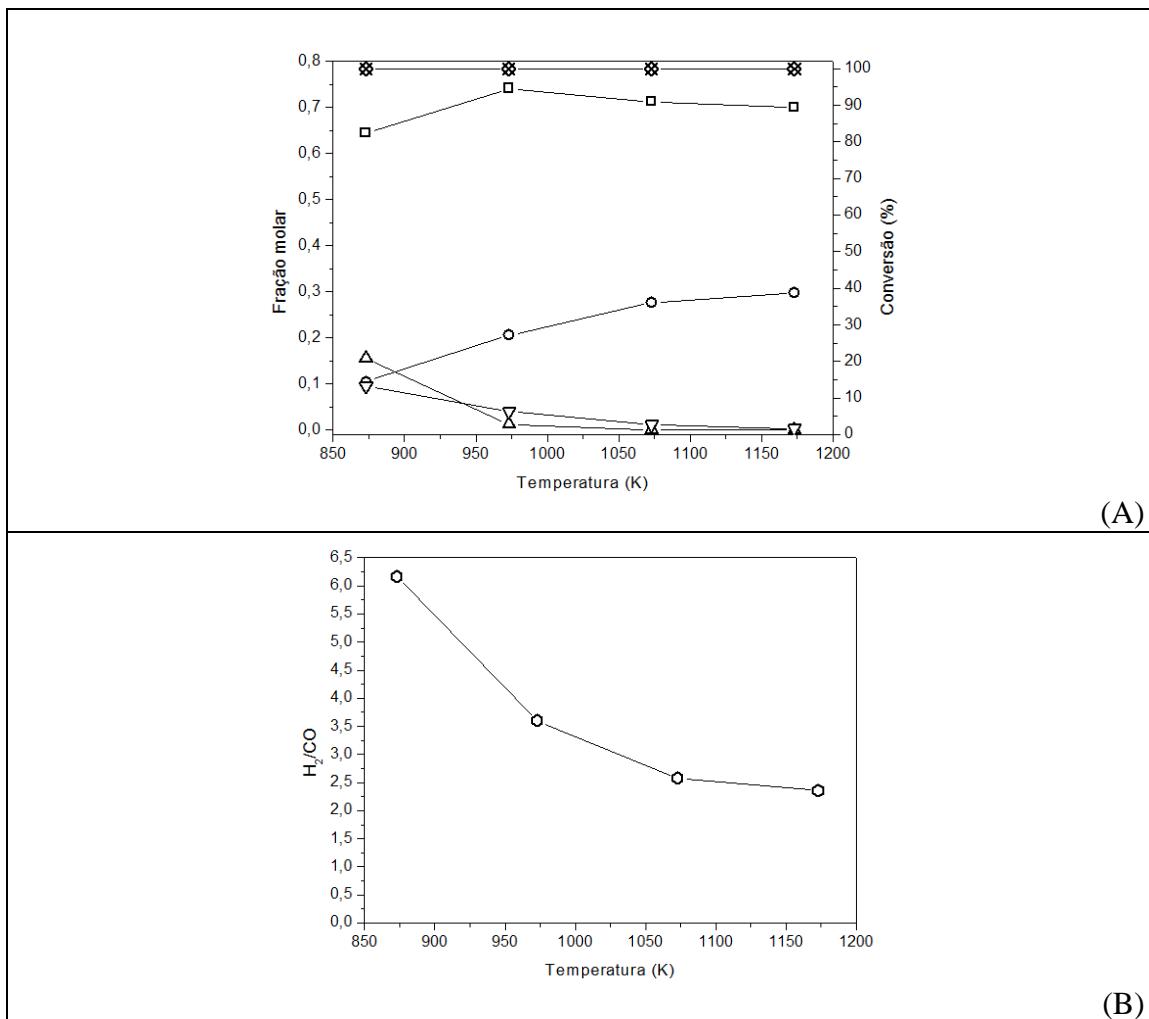
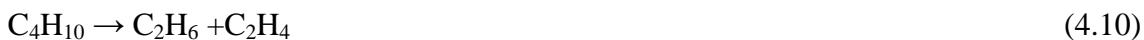


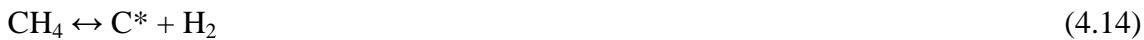
Figura 4.4: Dados Termodinâmicos: Fração molar de H_2 , CO , CH_4 e CO_2 em base seca (A), Relação H_2/CO obtida no equilíbrio (B). ($GLP/H_2O=0,5C_4H_{10}-0,5C_3H_8/3,5$). YH_2 \square ; YCO \circ ; YCH_4 Δ ; YCO_2 ∇ ; Conversão de C_4H_{10} : \diamond ; Conversão de C_3H_8 : \times .

Nota-se que em todas as temperaturas a conversão das espécies C3 e C4 é total. É possível observar também que com o aumento da temperatura temos um leve aumento na fração para hidrogênio permanecendo em torno de 0,7 a 1173K. De forma geral, as reações de reforma de hidrocarbonetos são favorecidas com o aumento da temperatura o que gera um aumento na quantidade em mols de hidrogênio formada (ZENG *et al.* (2010); WANG *et al.* (2010); SORIA *et al.* (2011)). Quantidades significativas de CO

começam a ser formadas a partir de 975K enquanto que as frações de CH₄ e CO₂ diminuem acentuadamente com a elevação da temperatura. Esses dados previstos no equilíbrio podem estar relacionados a um mecanismo proposto por LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006) para as reações de reforma a vapor do GLP. De acordo com os autores, a utilização do sistema com altas temperaturas, favorece a decomposição do butano e propano segundo as equações a seguir:



Nota-se que neste sistema, o estado final é a produção de C* e CH₄ porém, devido a utilização de temperaturas altas a reação de decomposição do metano em H₂ e C* é muito favorecida (Reação 5)..



Assim, o estado final deste sistema é a produção de coque e hidrogênio por decomposições sucessivas das espécies CH_X porém, os depósitos carbonáceos podem ser oxidados pela água produzindo CO principalmente em temperaturas mais altas. Desta forma, o mecanismo de reforma do GLP poderia ser descrito como: os hidrocarbonetos são quebrados em carbono sólido (C*) e hidrogênio na superfície do catalisador, que é dessorvido como H₂. Então o carbono sólido é oxidado a CO ou CO₂ pelo oxigênio da água. O balanço entre esses dois processos pode ser verificado pela relação H₂/CO. Quando a relação de H₂/CO é diferente da prevista pela relação estequiométrica(H₂/CO = 2,29), provavelmente, o primeiro processo deste mecanismo está ocorrendo, CO não está sendo formado e carbono está acumulando na superfície do catalisador . Os dados apresentados na Figura 4.1.4-B mostram que a 873 K a razão H₂/CO é igual 6,3 indicando que em temperaturas mais baixas a primeira etapa do mecanismo de reforma de butano e propano - conversão dos hidrocarbonetos em H₂ e C* está ocorrendo. Consequentemente, devido ao uso de temperaturas mais amenas, o oxigênio da água não remove todos os depósitos de carbono ocorrendo assim menor formação de CO. No entanto, acima de 1125 K a razão H₂/CO é aproximadamente igual

ao previsto pela estequiometria, o que sugere a necessidade do uso de temperaturas mais elevadas a fim de se evitar o acumulo de carbono. Este resultado está de acordo com SORIA e colaboradores (2011) que também obtiveram baixos valores de H₂/CO em temperaturas mais altas para as reações de reforma seca e a vapor do metano. Em relação ao CO₂, a elevação da temperatura gera uma queda acentuada na fração em base seca deste composto. De acordo com AVCI e colaboradores (2004) a reação de deslocamento da água é levemente exotérmica indicando que em temperaturas mais altas a formação de CO₂ é prejudicada.



A Figura 4.5 mostra os resultados experimentais obtidos na reação de reforma a vapor do GLP nas mesmas condições avaliada pela termodinâmica (GLP/H₂O=0,5C₄H₁₀-0,5C₃H₈/3,5; T=873 – 1173K).

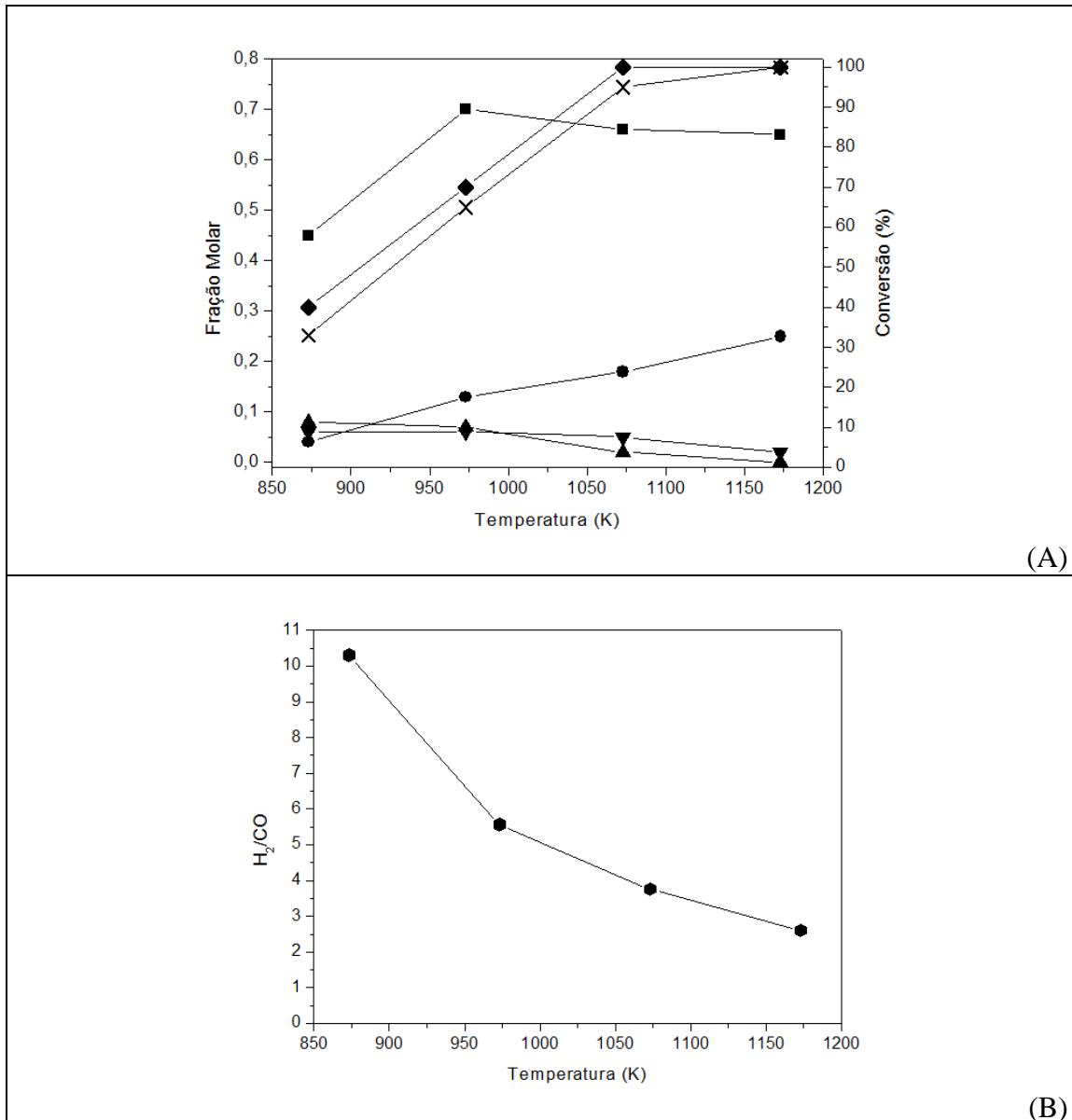


Figura 4.5: Dados experimentais obtidos na reação de reforma a vapor do GLP: (A) Fração molar em base seca para H₂, CO, CH₄, CO₂ e, conversão das espécies C₃ e C₄; (B) Relação H₂/CO. Catalisador: LaNiO₃.YH₂: ■ ; YCO: ● ; YCH₄: ▲; YCO₂: ▼; Conversão de C₃H₈: × ; Conversão de C₄H₁₀ ◆ ((GLP/H₂O=0,5C₄H₁₀-0,5C₃H₈/3,5; T=873 – 1173K)).

O precursor utilizado nestes testes foi o óxido tipo peroviskita a base de níquel LaNiO₃ por apresentar bons resultados de atividade e estabilidade diante de reações de reforma de hidrocarbonetos (AIDU QI *et al.*(2005); VALDERRAMA *et al.* (2005); LIMA, S.M (2006); LIM *et al.* (2009)). A partir da Figura 4.5 nota-se que, com o aumento da temperatura, as conversões de propano e butano também aumentam, como

esperado (AVCI *et al.*, (2004); CORBO e MIGLIARDINI (2007)). Além disso, pode-se observar resultados muito semelhantes aos previstos pela análise termodinâmica. A fração molar em base seca para hidrogênio cresce acentuadamente a partir de 873 K estabilizando em 0,67 em torno de 1073 K. A fração para CO aumenta com a elevação da temperatura, porém, os valores de CO₂ e CH₄ diminuem de forma gradativa. Segundo ROSTRUP-NIELSEN e SEHESTED (2002), para catalisadores a base de níquel as moléculas dos hidrocarbonetos são adsorvidas na superfície do catalisador, especificamente no sítio ativo que é o metal formando espécies C_nH_m* que sofrem cisões sucessivas. As espécies resultantes formadas C* podem reagir com espécies de oxigênio provenientes da dissociação da água, ou permanecer adsorvidas sobre os sítios ativos ocasionando na desativação. Os resultados experimentais com relação à fração molar de CO₂ mostram a mesma tendência dos dados obtidos no equilíbrio, pois, o aumento da temperatura promove uma diminuição da fração molar de CO₂. Este fato está relacionado com a reação água-gás-shift (reação 6), que promove o consumo de CO₂ facilitando a formação de monóxido de carbono. A razão H₂/CO obtida experimentalmente (Fig. 4.5-B) confirma que, abaixo de 973 K, ocorre a primeira etapa do mecanismo (a formação de C * e H₂), mas provavelmente devido à baixa temperatura, o segundo passo deste mecanismo é inibido.

A Figura 4.6 mostra o efeito do excesso de água na razão H₂/CO obtida experimentalmente na reação de reforma a vapor do GLP em função da variação da temperatura. Nota-se que em temperaturas elevadas acima de 1000 K, independente da relação H₂O/GLP utilizada, a razão H₂/CO diminui a valores próximos ao estequiométrico (H₂/CO=2,29). Porém a utilização de um grande excesso de água (H₂O/GLP=10) não se justifica devido à necessidade de um volume maior do reator e maiores custos energéticos agregados ao processo. Para VANNICE (1976), acima de 1000K, independente da quantidade de água adicionada nos sistemas de reforma de hidrocarbonetos, a razão H₂/CO obtida é pequena.

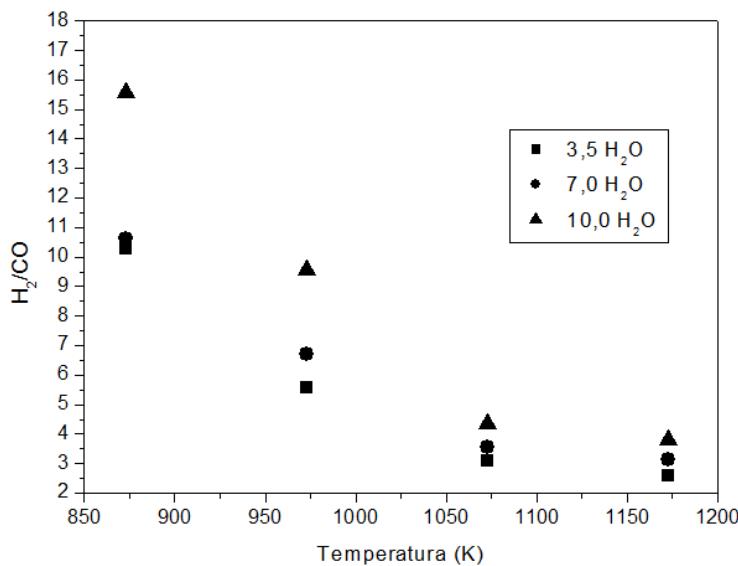


Figura 4.6: Razão H₂/CO obtida em função da variação da temperatura e excesso de água na reação de reforma a vapor do GLP.

Industrialmente o maior desafio na geração de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos de maior peso molecular é a necessidade de se inibir a formação excessiva de coque que provoca a desativação catalítica. Sendo assim, o uso de excesso de vapor de água na alimentação torna-se necessário para maior viabilidade do sistema, porém com um custo operacional maior. A Figura 4.7 mostra os dados experimentais obtidos na reação de reforma a vapor do GLP para três diferentes razões H₂O/GLP (3,5 (A); 7,0 (B); 10,0 (C)) utilizando o precursor LaNiO₃. Em todas as análises, a alimentação de GLP considerada foi 50% de propano e 50% de butano, a relação W/F igual a 0,05 mg.min.L⁻¹ e, as temperaturas analisadas foram: 873, 973, 1073 e 1173 K.

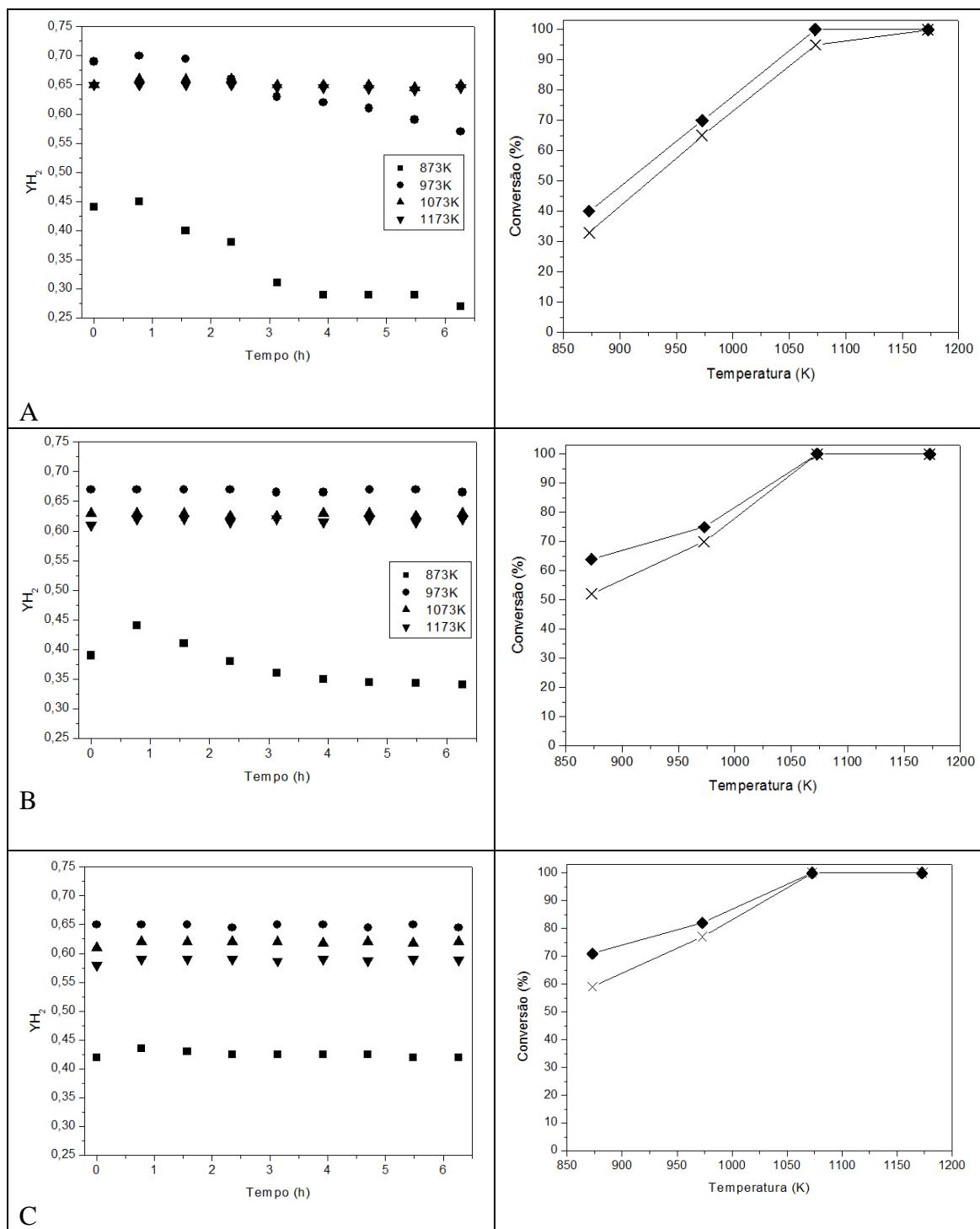


Figura 4.7: Dados experimentais de fração molar de H_2 em base seca e conversão de butano e propano obtida na reação de reforma a vapor do GLP usando o precursor $LaNiO_3$ (A: $H_2O/GLP = 1/3,5$; B: $H_2O/GLP = 1/7,0$; C: $H_2O/GLP = 1/10$; $LaNiO_3$; $W/F=0,05\text{ mg}.\text{min}.\text{L}^{-1}$; YH_2 : 873 K \blacksquare , 973K \bullet , 1073K \blacktriangle , 1173K \blacktriangledown ; % C_4H_{10} \blacklozenge ; % C_3H_8 \times)

Figura 4.7 A, 4.7 B e 4.7C mostram dados de conversão do butano e propano obtidos nas condições avaliadas ($H_2O/GLP = 3,5, 7,0, 10,0$, respectivamente). Nota-se que, independentemente da alimentação, o aumento de temperatura gera um aumento na conversão de propano e butano. Além disso, a adição de um excesso de vapor também gera um aumento na conversão. Resultados semelhantes foram observados por ROSTRUP NIELSEN e SEHESTED (2002) que avaliaram a conversão do metano em função da adição de água ao sistema. Para os autores, altas razões de vapor / hidrocarboneto (4-5 mols de H_2O por átomo de carbono) são suficientes para obter uma alta conversão do hidrocarboneto.

Os dados obtidos a 873 K (Figura 4.7 A) mostram que inicialmente a fração de H_2 fica em torno de 0,45 e em cerca de 6 horas de reação sofre uma forte queda (~0,26). Foi observado também que, a 973 K há um aumento inicial significativo para a fração em base seca de hidrogênio. No entanto, em aproximadamente 2 horas de reação, existe uma queda na fração de H_2 . De acordo com LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006), o uso de temperaturas mais baixas favorece a decomposição do butano e propano e o estado final é a produção de C^* e CH_4 . As espécies C^* resultantes podem reagir com espécies de oxigênio provenientes da dissociação de água, ou permanecerem adsorvidas sobre os sítios ativos que provocam a desativação do catalisador. Porém, em temperaturas mais amenas (873 e 973 K), é possível que a decomposição de espécies de metano a C^* seja privilegiada justificando assim a forte desativação catalítica. Em temperaturas mais elevadas (1073 e 1173 K) nota-se que durante as 6 horas de reação, a fração de hidrogênio é inicialmente inferior a obtida a 973 K e estável em torno de 0,65. Este desempenho pode ser relacionado com a utilização de temperaturas mais altas, em que o metano pode ser reformado a CO e H_2 .

Os dados da fração molar de hidrogênio em base seca obtidos a partir da reforma a vapor do GPL usando uma proporção molar maior ($H_2O/GLP = 7,0$) são mostrados na Figura 4.7-B. Note-se que, em 873 K, a fração de H_2 inicia em torno de 0,44, mas diminui após 2 horas de reação, o que indica a desativação do catalisador. A 973 K, observa-se valores estáveis em torno de 0,67 para H_2 . Esta estabilidade do catalisador poderia estar relacionado com a adição de mais água ao sistema reacional ($H_2O/GLP = 7,0$). Como previsto pela análise termodinâmica, o uso de maiores quantidades de vapor aumenta a estabilidade do catalisador, uma vez que promove a remoção dos depósitos de carbono. A 1073 e 1173 K, a fração de H_2 é estável e, em torno de 0,63. No entanto,

independente da temperatura, quando se compara as Figuras 4.7-A e 4.7-B, nota-se que a fração de H₂ é menor no sistema com uma maior quantidade de vapor. Isto porque uma maior quantidade de água disponível favorece a formação de CO. Consequentemente, a fração de hidrogênio diminui pois é uma medida que representa o número de moles de H₂ formado, dividido pela soma das espécies gasosas geradas. Assim, o aumento do número de moles de CO resulta na diminuição da fração para H₂ em todas as temperaturas estudadas. Resultados semelhantes foram observados por ZHU e colaboradores (2010) que analisaram a produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da reforma a vapor do metano. De acordo com os autores o aumento da quantidade de vapor e temperatura no reator promovem o aumento na quantidade de H₂ e CO produzido.

Os dados obtidos para a fração em base seca de hidrogênio utilizando uma alimentação H₂O/GLP = 10 são mostrados na Figura 4.7 C. Independentemente da temperatura analisada, observa-se que, durante as 6 horas de reação, os resultados são estáveis para H₂ indicando que o excesso de água favorece a estabilidade catalítica. Em temperaturas acima de 973 K, os valores para a fração de H₂ é maior em comparação com a temperatura mais baixa (873 K) devido à menor formação de coque. Outro fato interessante é que, independentemente da quantidade de água adicionada ao sistema (Fig. 4.7-A , 4.7-B e 4.7-C) , a fração molar de H₂ foi maior a 973 K . No entanto, nesta temperatura valores mais estáveis foram obtidos com uma alimentação H₂O/GLP = 7,0 . Isto é um indicativo de que a utilização de temperatura igual a 973K e razão H₂O/GLP = 7,0 são as condições mais adequadas para este processo . Resultados semelhantes foram termodinamicamente previstos por WANG e colaboradores (2010) que analisaram as melhores condições de funcionamento para as reações de vapor e reforma seca de propano. Para os autores, com o aumento da temperatura, a quantidade em mols de hidrogênio formado aumenta. Além disso, de acordo com os autores, na reação de reforma a vapor do propano, o número de moles de H₂ aumenta progressivamente com o aumento da temperatura, quando a razão H₂O/C₃H₈ é menor do que 6. É importante salientar que a adição de excesso de água deve ser considerada com cuidado, pois está diretamente relacionada ao custo operacional do processo. O efeito da adição de excesso de vapor, em diferentes temperaturas estudadas na reforma de vapor de GPL é apresentado na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Demanda energética de operação do sistema como função da quantidade de água adicionada.

		Demanda Energética (KJ/mol HC)		
Temperatura (K)		Água (mols)		
		3,5	7,0	10,0
873	307,90	534,95	728,71	
973	341,29	582,52	788,17	
1073	376,18	631,41	849,3	
1173	412,41	682,82	913,31	

Esta tabela mostra a demanda energética necessária para operar o sistema com 3,5, 7,0 e 10,0 mols de água em temperaturas que variam de 873 a 1073 K. O aumento de temperatura provoca um aumento na demanda de energia independente da quantidade de água utilizada, levando a custos operacionais mais elevados. Experimentalmente, observou-se que as condições de funcionamento mais adequadas para obter H₂ na reforma a vapor do GLP foram: T = 973 K e H₂O/LPG = 7,0. A Tabela 4.5 mostra que, nestas condições experimentais, os custos são intermediários, o que pode facilitar a implementação industrial dessas condições operacionais.

4.2- ANÁLISE TERMODINÂMICA E EXPERIMENTAL DA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO GLP

Um dos grandes desafios na possível aplicação industrial das reações de reforma do GLP para a produção de hidrogênio, é a formação de depósitos de carbono que causam a desativação catalítica. Desta forma, condições operacionais que minimizem o acúmulo de carbono na superfície do catalisador devem ser encontradas. A adição de oxigênio ao sistema pode ser uma boa opção na tentativa de se diminuir a quantidade de carbono sólido gerado principalmente em sistemas com hidrocarbonetos maiores. Segundo AYABE e colaboradores (2003), a reforma oxidativa, que é a combinação das reações de reforma a vapor e oxidação parcial, pode promover uma diminuição na quantidade de coque gerada.

A fonte de oxigênio utilizada nestes processos de conversão do GLP em hidrogênio pode ser proveniente de cilindros com alto teor de pureza ou simplesmente do ar. Aspectos como custos operacionais, rendimento para hidrogênio e facilidade na remoção do coque devem ser avaliados a fim de promover a viabilidade do sistema. Outro fator importante que também deve ser analisado é o impacto da substituição gradativa da água pelo oxigênio na obtenção de hidrogênio.

4.2.1- ANÁLISE TERMODINÂMICA

4.2.1.1 - Cálculo das constantes de equilíbrio

A Tabela 3.2, descrita no Capítulo de Materiais e Métodos desta tese (Capítulo 3), apresenta o conjunto de reações consideradas para a reação de reforma oxidativa do GLP nesta tese. Foram obtidas as constantes de equilíbrio de todas as reações consideradas no sistema de reforma oxidativa do GLP, com o intuito de analisar se a produção de H_2 era influenciada com a variação da temperatura. A Tabela 4.6 mostra os valores das constantes de equilíbrio calculados pelo método da Termodinâmica clássica para todas as reações.

Tabela 4.6: Valores da constante de equilíbrio (K) em função da temperatura para o sistema reacional estudado

	873 K	973K	1073 K	1173 K
K₁₀	$2,398 \times 10^3$	$2,358 \times 10^4$	$1,517 \times 10^5$	$7,097 \times 10^5$
K₁₁	$2,236 \times 10^3$	$2,198 \times 10^4$	$1,412 \times 10^5$	$6,596 \times 10^5$
K₁₂	$1,060 \times 10^4$	$9,081 \times 10^4$	$5,225 \times 10^5$	$2,230 \times 10^6$
K₁₃	$3,466 \times 10^5$	$3,899 \times 10^5$	$4,287 \times 10^5$	$4,630 \times 10^5$
K₁₄	$5,092 \times 10^{-1}$	$1,218 \times 10^1$	$1,636 \times 10^2$	$1,424 \times 10^3$
K₁₅	$2,710 \times 10^0$	$1,641 \times 10^0$	$1,104 \times 10^0$	$8,018 \times 10^{-1}$
K₁₆	$4,313 \times 10^0$	$6,284 \times 10^{-1}$	$1,308 \times 10^{-1}$	$3,550 \times 10^{-2}$
K₁₇	$8,812 \times 10^{11}$	$2,73 \times 10^{10}$	$1,534 \times 10^9$	$1,432 \times 10^8$

Nota-se que os valores das constantes de equilíbrio para as reações 3.10, 3.11 e 3.12 submetidas a um aumento de temperatura indicam que estas são endotérmicas. A mesma tendência é encontrada para a reação 3.14, que representa a reforma a vapor do metano. Assim pode-se verificar que, com o aumento da temperatura, a transformação de metano em gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) é favorecida. A reação 3.13 simboliza a decomposição do etileno em metano, monóxido de carbono e hidrogênio. Para esta reação, houve um aumento gradativo no valor da constante de equilíbrio com o aumento de temperatura, indicando que este processo também é favorável a temperaturas mais altas.

As reações 3.15, 3.16 e 3.17 mostraram tendências opostas às demais reações pois, com o aumento da temperatura, houve uma diminuição nos valores de suas constantes de equilíbrio devido à natureza exotérmica apresentada pelas reações. Sendo assim, com o aumento da temperatura, para as reações 3.15 e 3.17, a produção de hidrogênio e de água respectivamente são levemente desfavorecidas e, para a reação 3.16, a formação de carbono sólido é prejudicada, o que é desejável, uma vez que o acúmulo de coque pode promover a desativação catalítica.

4.2.1.2- Comparação entre a substituição gradativa da água pelo oxigênio puro e do ar

Com o intuito de compreender a influência da substituição gradativa da água por oxigênio puro ou do ar na alimentação, no número de mols de H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , H_2O e C(s) formados no equilíbrio, diferentes razões $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ foram avaliadas. Para esta análise a quantidade de oxigênio adicionada ao sistema, independente da fonte (H_2O ou O_2), foi mantida no valor estequiométrico igual a 3,5 mols. Os resultados utilizando O_2 puro são mostrados na Tabela 4.7_(a,b,c,d), em quatro diferentes temperaturas: 873, 973, 1073 e 1173 K respectivamente. A quantidade de O_2 que substituiu a água variou de 0 a 1,75 mols e, a quantidade de H_2O variou de 3,5 a 0 mols. A composição fictícia do GLP considerada foi de 50% de propano e 50% de butano pois, de acordo com os dados termodinâmicos obtidos na etapa de reforma a vapor desta tese (4.1) a adição de insaturados não ocasionou em diferenças significativas tanto no rendimento de hidrogênio quanto na formação de coque. Portanto, a utilização do GLP como sendo uma mistura formada por 50% de C_3H_8 e 50% de C_4H_{10} pode ser utilizada para representar o gás liquefeito de petróleo.

Tabela 4.7: Resultados calculados no equilíbrio supondo uma alimentação (0,5 mols C₃H₈/0,5 mols C₄H₁₀ / H₂O/O₂ (puro)) em função da temperatura.

(a) T= 873 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	Q (KJ/mol de GLP alimentado)	H ₂	C _(s)	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
3,5	0	307,90	4,3990	1,0763	1,0582	0,7135	0,6478	1,4835
3,0	0,25	280,17	4,0899	1,2068	0,9567	0,6714	0,6658	1,4973
2,5	0,5	252,44	3,7621	1,2428	0,8965	0,6673	0,6942	1,4451
2,0	0,75	224,71	3,4413	1,2792	0,8342	0,6622	0,7242	1,3892
1,5	1,0	196,97	3,1280	1,3158	0,7705	0,6510	0,7565	1,3298
1,0	1,25	169,24	2,8228	1,3524	0,7054	0,6511	0,7914	1,2667
0,5	1,5	141,51	2,5246	1,3889	0,6383	0,6441	0,8285	1,1984
0,0	1,75	113,78	2,2347	1,4249	0,5696	0,6371	0,8687	1,1258

(b) T= 973 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	Q (KJ/mol de GLP alimentado)	H ₂	C _(s)	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
3,5	0	341,29	6,9371	1,0779	0,1222	1,9275	0,3767	0,8227
3,0	0,25	312,40	6,4683	1,0778	0,1163	1,9183	0,3877	0,8045
2,5	0,5	283,51	6,0027	1,0772	0,1105	1,9073	0,4050	0,7824
2,0	0,75	254,62	5,5394	1,0776	0,1046	1,8970	0,4272	0,7585
1,5	1,0	225,73	5,0790	1,0779	0,0988	1,8842	0,4437	0,7326
1,0	1,25	196,84	4,6215	1,0749	0,0929	1,8715	0,4648	0,6972
0,5	1,5	167,95	4,1679	1,0736	0,0799	1,8563	0,4866	0,6681
0,0	1,75	139,06	3,7186	1,0719	0,0746	1,8406	0,5132	0,6305

(c) T= 1073 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	Q (KJ/mol de GLP alimentado)	H ₂	C _(s)	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
3,5	0	376,18	7,7096	0,3781	0,0099	2,9954	0,1155	0,2665
3,0	0,25	346,08	7,2157	0,3778	0,0095	2,9913	0,1166	0,2651
2,5	0,5	315,99	6,7227	0,3774	0,0091	2,9870	0,1263	0,2587
2,0	0,75	285,90	6,2305	0,3771	0,0086	2,9808	0,1345	0,2517
1,5	1,0	255,80	5,7395	0,3766	0,0082	2,9754	0,1403	0,2459
1,0	1,25	225,71	5,2489	0,3761	0,0077	2,9692	0,1472	0,2359
0,5	1,5	195,61	4,7593	0,3756	0,0065	2,9620	0,1541	0,2271
0,0	1,75	165,52	4,2714	0,3750	0,0061	2,9536	0,1675	0,2162

(d) T= 1173 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	Q (KJ/mol de GLP alimentado)	H ₂	C _(s)	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
3,5	0	412,41	7,9147	0,1101	0,0009	3,3606	0,0285	0,0820
3,0	0,25	381,07	7,4172	0,1097	0,0008	3,3602	0,0294	0,0806
2,5	0,5	349,72	6,9191	0,1093	0,0008	3,3588	0,0309	0,0790
2,0	0,75	318,37	6,4212	0,1089	0,0008	3,3575	0,0326	0,0771
1,5	1,0	287,03	5,9232	0,1084	0,0007	3,3570	0,0338	0,0751
1,0	1,25	255,69	5,4260	0,1079	0,0007	3,3553	0,0356	0,0729
0,5	1,5	224,33	4,9291	0,1073	0,0007	3,3540	0,0381	0,0696
0,0	1,75	192,98	4,4323	0,1066	0,0006	3,3526	0,0402	0,0663

A partir dos resultados mostrados na Tabela 4.7_(a,b,c,d), nota-se que com a elevação da temperatura o rendimento de hidrogênio e monóxido de carbono obtidos no equilíbrio aumentaram independente da alimentação H₂O-O₂. Já a produção de coque foi inibida com o aumento da temperatura. Estes resultados confirmam que a maioria das reações de reforma consideradas neste sistema são endotérmicas e, portanto, são favorecidas com o aumento da temperatura. Assim, a produção de gás de síntese (H₂ e CO) é estimulada a temperaturas mais elevadas. Porém, as reações 3.15 e 3.17 (Tabela 3.2), devido à sua natureza exotérmica, são desfavorecidas, inibindo assim a formação de carbono sólido, como aumento da temperatura.

O número de mols de metano diminui gradualmente com o aumento da temperatura independente da relação H₂O-O₂ analisada. Este fato está relacionado a reação 3.14 (Tabela 3.2) que representa a reação de reforma a vapor do metano que é altamente endotérmica. Efeito inverso é observado para o número de mols de dióxido de carbono obtido no equilíbrio. Nota-se que com o aumento da temperatura a quantidade de CO₂ diminui. Este fato está relacionado com a reação 3.15 (Tabela 3.2) que é endotérmica e representa a formação de CO₂ a partir de CO e H₂O. Entretanto quando se analisa a quantidade em mols de CO₂ obtido em função do aumento gradativo da quantidade de O₂ puro adicionado, independente da temperatura, nota-se que a quantidade de CO₂ aumenta. Provavelmente a quantidade de oxigênio puro adicionado ao sistema associa-se ao coque (C(s)) formando CO₂.

Analizando a quantidade de H₂ e CO formado em função da relação H₂O-O₂, em qualquer temperatura analisada, pode-se observar que com o aumento da quantidade de mols de O₂ adicionado o número de mols de H₂ e CO diminuem. A queda na quantidade

de água alimentada desloca o equilíbrio para o sentido inverso das reações 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13 (Tabela 3.2) que são geradoras do gás de síntese. Além disso, a quantidade em mols de água no equilíbrio diminui com o acréscimo de O₂, independente da temperatura analisada. Este fato está relacionado à menor quantidade de água adicionada ao sistema e também pela retirada de carbono sólido promovido pela água (Reação 3.10) em temperaturas mais altas. Porém, a 873 K o número de mols de coque aumenta com a adição de O₂ ao sistema. Isso porque, como discutido anteriormente, a reação 3.10 (Tabela 3.2) é altamente exotérmica o que justifica a aumento na geração de coque em baixas temperaturas. Resultados semelhantes foram obtidos por ZENG e colaboradores (2010) que avaliaram termodinamicamente a reforma oxidativa do propano. Segundo os autores, a formação de carbono inicia-se quando a razão H₂O/C₃H₈ diminui e, a adição de oxigênio à mistura reagente contendo propano e água deve, em princípio, gerar menor deposição de carbono. Em sistemas onde ocorre a adição de oxigênio, existe um aumento da energia total do sistema o que, consequentemente provoca, o deslocamento das reações formadoras de carbono, que são exotérmicas, para o sentido inverso.

Outro fator avaliado, foi a influência da substituição da água por O₂ puro ou do ar em relação ao gasto enérgético para se operar o sistema. A Tabela 47_(a,b,c,d), mostra os resultados de demanda energética utilizando-se O₂ puro em substituição à água. Pode-se observar que com a elevação da temperatura tem-se um aumento nos valores de demanda energética. Isso porque, é mais dispendioso elevar a temperatura do sistema a 1173 K em comparação ao uso de temperaturas mais baixas como 873 K. Quando se avalia, independente da temperatura, o gasto energético em função apenas da substituição da água por oxigênio é possível observar que esta troca promove uma redução acentuada nos gastos gerados neste processo. A 873 K, a substituição total da água por oxigênio puro pode trazer uma redução de demanda energética em torno de 63%. Com o aumento da temperatura, esta redução diminui um pouco, chegando em 1173 K a 54% de redução.

ATabela 4.8_(a,b,c,d), mostra o número de mols de H₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O e C(s) obtidos no equilíbrio, em função da variação da temperatura e diferentes razões H₂O/O₂. A quantidade de O₂ adicionada neste caso ao sistema é oriunda do ar e, nesta tese, a composição fictícia do ar considerada foi 21% de O₂ e 79% de N₂.

Tabela 4.8: Resultados calculados no equilíbrio supondo uma alimentação (0,5 mols C₃H₈/0,5 mols C₄H₁₀ / H₂O/O₂ (ar)) em diferentes temperaturas.

(a) T= 873 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	Q (KJ/mol de GLP alimentado)	H ₂	C _(s)	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
3,5	0	307,90	4,3990	1,0763	1,0582	0,7135	0,6478	1,4835
3,0	0,25	279,98	3,8307	1,2631	0,7689	0,6327	0,5846	1,3063
2,5	0,5	252,05	3,3217	1,3321	0,5922	0,6007	0,5460	1,1167
2,0	0,75	224,12	2,8533	1,3880	0,4500	0,5671	0,5082	0,9452
1,5	1,0	196,20	2,4332	1,4297	0,3373	0,5349	0,4744	0,7963
1,0	1,25	168,27	2,0570	1,4586	0,2525	0,5037	0,4423	0,6661
0,5	1,5	140,34	1,7195	1,4756	0,1852	0,4730	0,4117	0,5527
0,0	1,75	112,41	1,4189	1,4814	0,1311	0,4410	0,3814	0,4529

(b) T= 973 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	Q (KJ/mol de GLP alimentado)	H ₂	C _(s)	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
3,5	0	341,29	6,9371	1,0779	0,1222	1,9275	0,3767	0,8227
3,0	0,25	312,16	5,9427	1,0366	0,0898	1,8048	0,3428	0,6875
2,5	0,5	283,04	5,1089	0,9982	0,0682	1,6977	0,3175	0,5790
2,0	0,75	253,91	4,3495	0,9570	0,0508	1,5894	0,2940	0,4811
1,5	1,0	224,79	3,7153	0,9152	0,0373	1,4851	0,2679	0,4035
1,0	1,25	195,66	3,0834	0,8730	0,0273	1,3854	0,2492	0,3329
0,5	1,5	166,54	2,5601	0,8305	0,0196	1,2884	0,2242	0,2721
0,0	1,75	137,42	2,0977	0,7878	0,0143	1,1949	0,2048	0,2219

(c) T= 1073 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	Q (KJ/mol de GLP alimentado)	H ₂	C _(s)	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
3,5	0	376,18	7,7096	0,3781	0,0099	2,9954	0,1155	0,2665
3,0	0,25	345,81	6,6220	0,3516	0,0074	2,7668	0,1042	0,2254
2,5	0,5	315,44	5,7069	0,3288	0,0055	2,5761	0,0934	0,1930
2,0	0,75	285,07	4,8689	0,3060	0,0039	2,3850	0,0871	0,1559
1,5	1,0	254,70	4,1295	0,2843	0,0029	2,2042	0,0755	0,1290
1,0	1,25	224,33	3,4649	0,2636	0,0022	2,0332	0,0681	0,1047
0,5	1,5	193,96	2,8812	0,2438	0,0016	1,8713	0,0611	0,0825
0,0	1,75	163,59	2,3663	0,2250	0,0011	1,7174	0,0544	0,0684

(d) T= 1173 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	Q (KJ/mol de GLP alimentado)	H ₂	C _(s)	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O
3,5	0	412,41	7,9147	0,1101	0,0009	3,3606	0,0285	0,0820
3,0	0,25	380,75	6,8054	0,1011	0,0006	3,0905	0,0251	0,0686
2,5	0,5	349,09	5,8707	0,0934	0,0005	2,8625	0,0218	0,0572
2,0	0,75	317,43	5,0121	0,0858	0,0004	2,6379	0,0198	0,0496
1,5	1,0	285,77	4,2486	0,0787	0,0003	2,4276	0,0188	0,0386
1,0	1,25	254,11	3,5709	0,0721	0,0002	2,2291	0,0161	0,0312
0,5	1,5	222,44	2,9703	0,0658	0,0002	2,0435	0,0143	0,0253
0,0	1,75	190,78	2,4399	0,0599	0,00008	1,8690	0,0127	0,0203

Pode-se observar que a substituição da H₂O pelo O₂ do ar apresenta tendências bastante semelhantes aos obtidos pelo O₂ puro. Analisando-se apenas o aspecto da variação da temperatura nota-se que, de forma geral, a quantidade de H₂ e CO, aumentam com a elevação da temperatura e, o número de mols de metano também diminui gradativamente com o aumento da temperatura independente da relação H₂O-O₂ analisada. Observa-se também que com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da quantidade de CO₂ e H₂O produzida.

Entretanto quando se analisa o número de mols de H₂ produzidos, considerando-se na alimentação, a substituição da água pelo O₂ do ar, nota-se diferenças muito significativas. Para este caso a quantidade de mols de hidrogênio produzida chega a ser até 45% menor do que a gerada quando a substituição da água foi feita por O₂ puro. Entretanto, fazendo-se a mesma comparação para a quantidade de carbono sólido (C(s)), nota-se que para a alimentação contendo oxigênio proveniente do ar a quantidade em mols de coque chega a ser 44% menor à temperatura mais elevada analisada (1173 K). Porém à temperatura mais amena (873 K) este efeito não foi observado sendo a quantidade de coque obtida muito próxima nas duas situações.

A Tabela 4.8_(a,b,c,d), mostra também os resultados de demanda energética obtidos considerando-se a substituição da água pelo oxigênio proveniente do ar. Nota-se que o aumento da temperatura gera também uma elevação nos valores de demanda energética necessária, independente da alimentação H₂O-O₂. Quando se analisa o gasto energético em função da susbtituição da água por oxigênio do ar observa-se também uma redução de demanda energética. A 1173K, a substituição de 0,5 mols de H₂O por 0,25 mols de O₂ ocasionou em uma redução de demanda energética em torno de 7,7% e de depósitos de carbono em mais de 8%. Analisando-se esta substituição apenas por estes dois

aspectos parece ser uma substituição bastante vantajosa, haja vista que obteríamos menores custos no processo e menor geração de coque, o que beneficiaria o uso de catalisadores. Entretanto, deve-se considerar também que, nesta mesma condição, avaliando-se o número de mols de H₂, pode-se perceber uma queda de 14% no rendimento. Sendo assim, deve-se observar que a substituição da água por oxigênio deve ser avaliada com cautela a fim de se ter um balanço custo-benefício adequado.

Quando se compara a diferença nos resultados de demanda energética entre os obtidos pela substituição da água pelo O₂ puro e o O₂ proveniente do ar é possível observar que as diferenças são muito pequenas. A 873 K, considerando-se o caso mais extremo que é a substituição total da água por oxigênio, nota-se que as diferenças não ultrapassam 1,2% . Nesta mesma condição, a 1173 K, a diferença fica em torno de 1,4 %. Ou seja, em relação ao gasto energético, o uso de O₂ puro ou O₂ do ar não gera diferenças significativas ao processo.

Portanto, pode-se concluir que a produção de hidrogênio a partir de GLP é favorecida com o aumento da temperatura independente da alimentação H₂O/O₂ utilizada. A substituição da água por oxigênio puro ou proveniente do ar gera redução nos gastos energéticos e nos depósitos de carbono, principalmente em temperaturas mais altas. Contudo, tem-se também a redução no rendimento de hidrogênio. Desta forma, deve-se fazer uma avaliação custo-benefício do processo afim de se analiar sua aplicabilidade industrial. Comparando-se o uso do oxigênio puro ou do ar pode-se concluir que a utilização do O₂ do ar parece ser mais interessante industrialmente pois, gera valores de demanda energética e depósitos de coque inferiores aos obtidos com oxigênio puro porém, com um rendimento para hidrogênio um pouco menor.

4.2.2- ANÁLISE TERMODINÂMICA E EXPERIMENTAL DA SUBSTITUIÇÃO DA ÁGUA POR OXIGÊNIO

A influência da substituição da água por oxigênio puro nas reações de reforma autotérmica do gás liquefeito de petróleo (GLP) foi realizada a fim de se comparar com dados experimentais. Três diferentes composições de GLP foram avaliadas: 100% propano, 50% propano e 50% butano e 100% butano. Na análise termodinâmica a relação entre GLP e as espécies contendo oxigênio (H₂O e O₂) foi mantida em 1 mol de GLP para quantidades estequiométricas de O. As composições no equilíbrio foram obtidas a partir de um grupo de reações não lineares representativas do sistema

reacional (Tabela 3.2) e, as constantes de equilíbrio foram calculadas usando valores experimentais da energia livre de Gibbs, corrigidos para diferentes temperaturas (Tabela 4.6).

Foram calculadas as frações molares de H_2 , CO , CH_4 , CO_2 em base seca no equilíbrio a 873K, 973K, 1073K e 1173K. Além disso foram determinados também a porcentagem de $C(s)$ obtida, o número de mols de água no equilíbrio (N_{H_2O}) e número de mols total na fase gás (Ng). Para esta análise a quantidade de oxigênio adicionada ao sistema, independente da fonte (H_2O ou O_2), foi mantida no valor estequiométrico igual a 3,0 para uma alimentação contendo apenas 1 mol de C_3H_8 , 3,5 mols de O para uma alimentação com 0,5 mol de C_3H_8 e 0,5 mol de C_4H_{10} e 4,0 mols de O em 1 mol de butano. Os resultados são mostrados nas Tabelas 4.9_(a,b,c,d), 4.10_(a,b,c,d), e 4.11_(a,b,c,d) respectivamente.

Tabela 4.9: Frações molares de H_2 , CO , CH_4 , CO_2 calculadas em base seca no equilíbrio a 873, 973, 1073 e 1173 K (Alimentação: 1 mol de $C_3H_8/H_2O/O_2$)

(a) T=873 K								
H_2O (mols)	O_2 (mols)	$X H_2$	$X CO$	$X CH_4$	$X CO_2$	% $C(s)$	N_{H_2O}	Ng
3,0	0	0,6597	0,0983	0,1503	0,0917	33,1312	1,3390	7,2341
2,5	0,25	0,6432	0,1043	0,1499	0,1026	34,3100	1,2906	6,8143
2,0	0,5	0,6250	0,1108	0,1489	0,1153	35,5082	1,2387	6,3982
1,5	0,75	0,6047	0,1180	0,1470	0,1301	36,7212	1,1828	5,9858
1,0	1,0	0,5821	0,1260	0,1441	0,1477	37,9423	1,1221	5,5774
0,5	1,25	0,5566	0,1349	0,1399	0,1686	39,1627	1,0568	5,1730
0	1,5	0,5276	0,1447	0,1341	0,1935	40,3700	0,9863	4,7729

(b) T=973K								
H_2O (mols)	O_2 (mols)	$X H_2$	$X CO$	$X CH_4$	$X CO_2$	% $C(s)$	N_{H_2O}	Ng
3,0	0	0,7455	0,2028	0,0128	0,0389	30,7983	0,7110	8,8674
2,5	0,25	0,7299	0,2140	0,0129	0,0432	30,7900	0,6906	8,3784
2,0	0,5	0,7124	0,2264	0,0129	0,0482	30,7771	0,6683	7,8902
1,5	0,75	0,6927	0,2403	0,0129	0,0542	30,7583	0,6437	7,4030
1,0	1,0	0,6702	0,2558	0,0128	0,0612	30,7317	0,6165	6,9170
0,5	1,25	0,6443	0,2733	0,0126	0,0698	30,6945	0,5864	6,4322
0	1,5	0,6144	0,2932	0,0122	0,0801	30,6434	0,5527	5,9489

(c) T=1073 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	X H ₂	X CO	X CH ₄	X CO ₂	% C _(s)	N _{H2O}	Ng
3,0	0	0,7161	0,2726	0,0009	0,0104	10,8045	0,2342	9,6590
2,5	0,25	0,7003	0,2872	0,0009	0,0116	10,7949	0,2286	9,1601
2,0	0,5	0,6828	0,3033	0,0009	0,0129	10,7839	0,2222	8,6612
1,5	0,75	0,6632	0,3214	0,0009	0,0145	10,7713	0,2152	8,1625
1,0	1,0	0,6409	0,3418	0,0009	0,0164	10,7568	0,2074	7,6640
0,5	1,25	0,6156	0,3648	0,0009	0,0184	10,7397	0,1985	7,1656
0	1,5	0,5866	0,3911	0,0009	0,0214	10,7196	0,1885	6,6673

(d) T=1173 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	X H ₂	X CO	X CH ₄	X CO ₂	% C _(s)	N _{H2O}	Ng
3,0	0	0,7045	0,2930	0,0008	0,0024	3,1492	0,0714	9,9039
2,5	0,25	0,6886	0,3085	0,0008	0,0026	3,1375	0,0698	9,4043
2,0	0,5	0,6711	0,3528	0,0008	0,0030	3,1244	0,0679	8,9048
1,5	0,75	0,6514	0,3451	0,0008	0,0033	3,1098	0,0659	8,4053
1,0	1,0	0,6293	0,3668	0,0008	0,0038	3,0934	0,0637	7,9054
0,5	1,25	0,6041	0,3914	0,0008	0,0043	3,0747	0,0611	7,4066
0	1,5	0,5753	0,4196	0,0008	0,0049	3,0533	0,0581	6,9073

Tabela 4.10: Frações molares de H₂, CO, CH₄, CO₂ calculadas em base seca no equilíbrio a 873, 973, 1073 e 1173 K (Alimentação: 0,5 mol de C₃H₈/0,5 mol de C₄H₁₀/H₂O/O₂)

(a) T=873 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	X H ₂	X CO	X CH ₄	X CO ₂	% C _(s)	N _{H2O}	Ng
3,5	0	0,6551	0,0999	0,1502	0,0946	33,4657	1,5468	8,2994
3,0	0,25	0,6407	0,1051	0,1498	0,1042	34,4800	1,4976	7,8804
2,5	0,5	0,6250	0,1108	0,1489	0,1153	35,5082	1,4452	7,4645
2,0	0,75	0,6077	0,1169	0,1474	0,1279	36,5473	1,3895	7,0519
1,5	1,0	0,5888	0,1237	0,1451	0,1424	37,5931	1,3301	6,6426
1,0	1,25	0,5679	0,1310	0,1419	0,1592	38,6404	1,2667	6,2367
0,5	1,5	0,5446	0,1390	0,1377	0,1787	39,6825	1,1987	5,8345
0	1,75	0,5185	0,1477	0,1321	0,2015	40,7104	1,1258	5,4359

(b) T=973 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	X H ₂	X CO	X CH ₄	X CO ₂	% C _(s)	N _{H2O}	Ng
3,5	0	0,7412	0,2059	0,0128	0,0400	30,7963	0,8229	10,1822
3,0	0,25	0,7275	0,2157	0,0129	0,0439	30,7885	0,8021	9,6933
2,5	0,5	0,7124	0,2264	0,0129	0,0482	30,7771	0,7796	9,2052
2,0	0,75	0,6957	0,2382	0,0129	0,0532	30,7614	0,7552	8,7180
1,5	1,0	0,6769	0,2511	0,0128	0,0590	30,7402	0,7287	8,2317
1,0	1,25	0,6558	0,2655	0,0127	0,0659	30,7119	0,6997	7,7464
0,5	1,5	0,6321	0,2815	0,0124	0,0740	30,6746	0,6678	7,2624
0	1,75	0,6050	0,2994	0,0121	0,0835	30,6256	0,6327	6,7796

(c) T=1073 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	X H ₂	X CO	X CH ₄	X CO ₂	% C _(s)	N _{H2O}	Ng
3,5	0	0,7118	0,2766	0,0009	0,0107	10,8019	0,2714	11,1025
3,0	0,25	0,6980	0,2894	0,0009	0,0117	10,7934	0,2656	10,6036
2,5	0,5	0,6828	0,3033	0,0009	0,0129	10,7840	0,2593	10,1048
2,0	0,75	0,6661	0,3187	0,0009	0,0142	10,7732	0,2523	9,6061
1,5	1,0	0,6476	0,3357	0,0009	0,0158	10,7611	0,2446	9,1075
1,0	1,25	0,6269	0,3546	0,0009	0,0176	10,7474	0,2362	8,6090
0,5	1,5	0,6037	0,3757	0,0009	0,0197	10,7316	0,2268	8,1107
0	1,75	0,5775	0,3994	0,0008	0,0223	10,7132	0,2162	7,6125

(d) T=1173 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	X H ₂	X CO	X CH ₄	X CO ₂	% C _(s)	N _{H2O}	Ng
3,5	0	0,7001	0,2973	0,0008	0,0025	3,1460	0,0828	11,3881
3,0	0,25	0,6863	0,3109	0,0008	0,0027	3,1357	0,0811	10,8885
2,5	0,5	0,6711	0,3258	0,0008	0,0030	3,1244	0,0793	10,3889
2,0	0,75	0,6544	0,3422	0,0008	0,0033	3,1120	0,0773	9,8895
1,5	1,0	0,6359	0,3603	0,0008	0,0037	3,0983	0,0751	9,3901
1,0	1,25	0,6153	0,3805	0,0008	0,0041	3,0829	0,0726	8,8907
0,5	1,5	0,5923	0,4030	0,0008	0,0046	3,0659	0,0698	8,3914
0	1,75	0,5663	0,4284	0,0007	0,0052	3,0466	0,0667	7,68922

Tabela 4.11: Frações molares de H₂, CO, CH₄, CO₂ calculadas em base seca no equilíbrio a 873, 973, 1073 e 1173 K (Alimentação: 1 mol de C₄H₁₀/H₂O/O₂)

(a) T=873 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	X H ₂	X CO	X CH ₄	X CO ₂	% C _(s)	N _{H2O}	Ng
4,0	0	0,6516	0,1012	0,1502	0,0969	33,7179	1,7540	9,3650
3,5	0,25	0,6388	0,1058	0,1497	0,1056	34,6079	1,7042	8,9466
3,0	0,5	0,6250	0,1108	0,1490	0,1153	35,5082	1,6517	8,5309
2,5	0,75	0,6100	0,1161	0,1476	0,1262	36,4169	1,5962	8,1180
2,0	1,0	0,5937	0,1219	0,1457	0,1386	37,3312	1,5375	7,7081
1,5	1,25	0,5760	0,1282	0,1432	0,1526	38,2479	1,4754	7,3012
1,0	1,5	0,5566	0,1349	0,1399	0,1686	39,1626	1,4095	6,8973
0,5	1,75	0,5352	0,1422	0,1358	0,1868	40,0702	1,3394	6,4967
0	2,0	0,5115	0,1501	0,1305	0,2078	40,9638	1,2648	6,0993

(b) T=973 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	X H ₂	X CO	X CH ₄	X CO ₂	% C _(s)	N _{H2O}	Ng
4,0	0	0,7379	0,2083	0,0128	0,0409	30,7947	0,9347	11,4970
3,5	0,25	0,7257	0,2170	0,0129	0,0444	30,7873	0,9136	11,0083
3,0	0,5	0,7124	0,2264	0,0129	0,0482	30,7772	0,8910	10,5203
2,5	0,75	0,6979	0,2366	0,0129	0,0526	30,7637	0,8668	10,0330
2,0	1,0	0,6818	0,2478	0,0128	0,0575	30,7461	0,8406	9,5465
1,5	1,25	0,6640	0,2600	0,0127	0,0632	30,7235	0,8124	9,0609
1,0	1,5	0,6443	0,2733	0,0126	0,0698	30,6945	0,7818	8,5763
0,5	1,75	0,6223	0,2880	0,0123	0,0774	30,6578	0,7486	8,0928
0	2,0	0,5976	0,3042	0,0120	0,0862	30,6111	0,7123	7,6104

(c) T=1073 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	X H ₂	X CO	X CH ₄	X CO ₂	% C _(s)	N _{H2O}	Ng
4,0	0	0,7084	0,2797	0,0009	0,0110	10,7998	0,3086	12,5460
3,5	0,25	0,6962	0,2910	0,0009	0,0119	10,7923	0,3027	12,0471
3,0	0,5	0,6828	0,3033	0,0009	0,0129	10,7839	0,2963	11,5483
2,5	0,75	0,6683	0,3167	0,0009	0,0141	10,7746	0,2894	10,7746
2,0	1,0	0,6524	0,3313	0,0009	0,0154	10,7643	0,2819	10,5510
1,5	1,25	0,6349	0,3473	0,0009	0,0169	10,7527	0,2737	10,0524
1,0	1,5	0,6156	0,3648	0,0009	0,0186	10,7397	0,2647	9,5541
0,5	1,75	0,5942	0,3842	0,0009	0,0206	10,7250	0,2548	9,0558
0	2,0	0,5704	0,4057	0,0008	0,0230	10,7082	0,2440	10,7082

(d) T=1173 K								
H ₂ O (mols)	O ₂ (mols)	X H ₂	X CO	X CH ₄	X CO ₂	% C _(s)	N _{H2O}	N _g
4,0	0	0,6968	0,3006	0,00008	0,0025	3,1435	0,0942	12,8722
3,5	0,25	0,6845	0,3127	0,00008	0,0028	3,1343	0,0925	12,3726
3,0	0,5	0,6711	0,3258	0,00008	0,0030	3,1244	0,0906	11,8731
2,5	0,75	0,6566	0,3401	0,00008	0,0033	3,1136	0,0886	10,3736
2,0	1,0	0,6407	0,3556	0,00008	0,0036	3,1018	0,0865	10,8742
1,5	1,25	0,6233	0,3727	0,00008	0,0039	3,0889	0,0841	10,3748
1,0	1,5	0,6041	0,3914	0,00008	0,0043	3,0747	0,0815	9,8755
0,5	1,75	0,5829	0,4122	0,00008	0,0048	3,0589	0,0785	9,3761
0	2,0	0,5594	0,4352	0,00009	0,0053	3,0414	0,0753	8,8770

Com base nos resultados de fração molar de H₂, CO, CH₄ e CO₂ em base seca, número de mols de água no equilíbrio e número de mols total na fase gás, descritos nas Tabelas 4.2.9, 4.2.10 e 4.2.11 pode-se analisar também os dados em função do número de mols de cada componente. Nota-se que com a elevação da temperatura, o rendimento em mols de hidrogênio e monóxido de carbono obtidos no equilíbrio aumentaram independente da alimentação de Hidrocarboneto/H₂O-O₂. Já a produção de coque foi inibida com o aumento da temperatura. Estes resultados confirmam que a maioria das reações de reforma consideradas neste sistema são endotérmicas e, portanto, são favorecidas com o aumento da temperatura. Assim, a produção de gás de síntese (H₂ e CO) é estimulada a temperaturas mais elevadas. Resultados semelhantes foram obtidos em vários trabalhos experimentais de reforma de hidrocarbonetos que também descrevem que o uso de altas temperaturas favorece a formação de H₂ e CO (SUZUKI *et al.* (2000); AVCI *et al.* (2004); MELO;MORLANES (2005); PINO *et al.* (2006); MOON (2008)).

Por outro lado, as reações 3.15 e 3.16 (Tabela 3.2), devido à sua natureza exotérmica, são desfavorecidas, inibindo assim a formação de carbono sólido, com o aumento da temperatura. O número de mols de metano diminui gradualmente com o aumento da temperatura independente da relação Hidrocarboneto/H₂O-O₂ analisada. Este fato está relacionado a reação 3.14 (Tabela 3.2) que representa a reação de reforma a vapor do metano que é altamente endotérmica ou seja, a conversão do metano é favorecida com o aumento da temperatura. Efeito inverso é observado para o número de mols de dióxido de carbono obtido no equilíbrio. Nota-se que com o aumento da temperatura o número de mols de CO₂ diminui. Este fato está relacionado com a reação

3.15 (Tabela 3.2) que é endotérmica e representa a formação de CO_2 a partir de CO e H_2O . Entretanto, quando se analisa o número de mols de CO_2 obtido em função do aumento gradativo da quantidade de O_2 adicionado, independente da temperatura, nota-se que a quantidade de CO_2 aumenta. Provavelmente, a quantidade de oxigênio adicionado ao sistema reage com o coque (C(s)) formando CO_2 .

Analizando a quantidade em mols de H_2 e CO formado em função da relação Hidrocarboneto/ $\text{H}_2\text{O-O}_2$, em qualquer temperatura analisada, pode-se observar que com o aumento da quantidade de mols de O_2 adicionado, o número de mols de H_2 e CO diminuem. A queda na quantidade de água alimentada desloca o equilíbrio para o sentido inverso das reações 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13 (Tabela 3.2) que são geradoras do gás de síntese. Além disso, a quantidade em mols de água no equilíbrio diminui com o acréscimo de O_2 , independente da temperatura analisada. Este fato está relacionado com a menor quantidade de água adicionada ao sistema e também pela retirada de carbono sólido promovido pela água (Reação 3.10) em temperaturas mais altas.

Em relação às diferentes composições de GLP analisadas, quando se compara os valores de fração de H_2 nas tabelas 4.9_(a,b,c,d), 4.10_(a,b,c,d), e 4.11_(a,b,c,d), nota-se que a alimentação contendo apenas propano e quantidade estequiométrica de água, independente da temperatura avaliada, apresentou os maiores valores para fração de H_2 . Porém, de forma geral independente da relação Hidrocarboneto/ $\text{H}_2\text{O-O}_2$ alimentada, a fração molar de H_2 cresce com a elevação da temperatura atingindo um ponto de máximo a 973K. Este fato é um indicativo de que o uso de temperaturas intermediárias favorece a máxima fração molar para hidrogênio. Para CO nota-se que a elevação da temperatura favorece a formação de CO, independente da alimentação Hidrocarboneto/ $\text{H}_2\text{O-O}_2$. Contudo, a substituição total da água por O_2 favorece também a sua formação. Já as frações de CO_2 , CH_4 e % $\text{C}_{(\text{s})}$ diminuem com a elevação da temperatura independente do tipo de alimentação utilizado como observado também em outros trabalhos da literatura (AHMED; KRUMPELT (2001) ; AYABE *et al.* (2003); LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2006)).

A Figura 4.8_(A, B, C) a seguir, mostra os dados experimentais obtidos com a reação de reforma oxidativa para os três diferentes tipos de alimentação de GLP analisados nesta etapa da tese, utilizando o precursor LaNiO_3 . Todas as reações foram realizadas à temperatura igual a 973 K, pois segundo os dados termodinâmicos calculados anteriormente, nesta temperatura pode-se obter os maiores valores de fração molar para hidrogênio. A relação $\text{H}_2\text{O/O}_2$ testada estava de acordo com o tipo de

alimentação avaliada, ou seja, a quantidade de água utilizada foi à estequiométrica para a reforma a vapor do GLP com o acréscimo de 0,25 mols de O₂. Então, foram utilizadas as seguintes proporções molares:

$$- \text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1 / 3,0/0,25 \quad (\text{A})$$

$$- 0,5\text{C}_3\text{H}_8-0,5\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1 / 3,5/0,25 \quad (\text{B})$$

$$- \text{C}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1 / 4,0/0,25 \quad (\text{C})$$

Em todos os casos, a conversão do hidrocarboneto foi de 100%, conforme previsto pela análise termodinâmica e, os dados de fração molar de hidrogênio em base seca foram comparados com os obtidos pela análise termodinâmica.

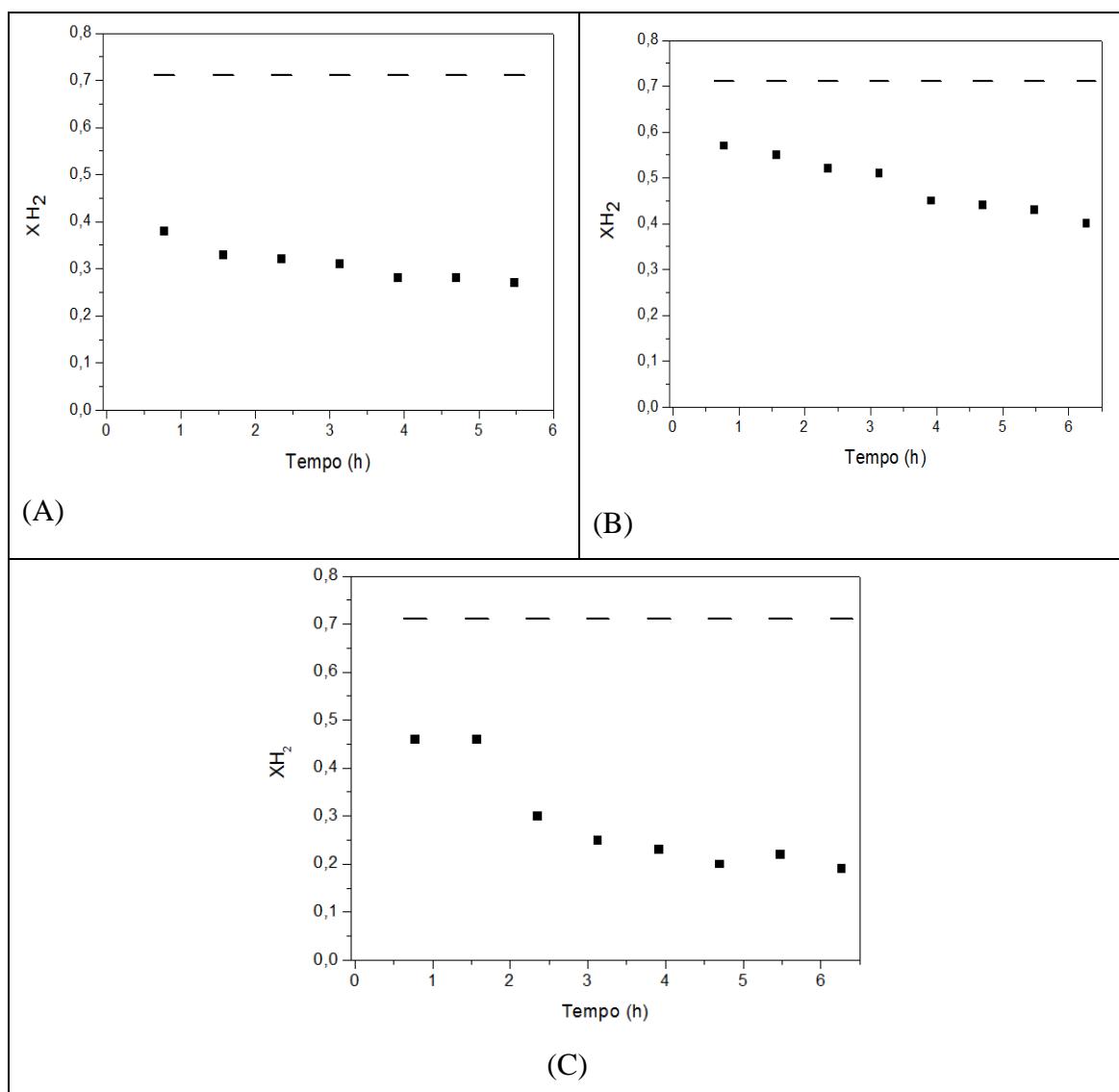
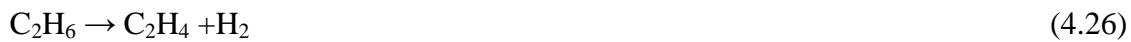


Figura 4.8: Frações molares em base seca de H₂ obtidas com uma razão molar C₃H₈/H₂O/O₂ = 1 / 3,0/0,25 (A), 0,5C₃H₈-0,5C₄H₁₀/H₂O/O₂ = 1/3,5/0,25 (B), C₄H₁₀/H₂O/O₂ = 1 / 4,0/0,25 utilizando o precursor LaNiO₃ calculadas no equilíbrio.

Em todas as condições testadas e apresentadas na Figura 4.8 o equilíbrio termodinâmico previa a fração molar em base seca para H₂ em torno de 0,7. Pode-se observar ainda que os dados de fração molar de hidrogênio experimentais estão distantes dos previstos pelo equilíbrio termodinâmico. No entanto, a razão molar C₄H₁₀/H₂O/O₂ igual a 1/4,0/0,25 foi a que continha a maior razão H₂O/GLP testada e, mesmo assim, apresentou mais de 70% de discrepância entre os dados experimentais e os previstos pelo equilíbrio termodinâmico. Provavelmente, esta diferença esteja relacionada à maior capacidade de formação de carbono sólido do butano, que por apresentar maior quantidade de carbono em sua estrutura, acaba ocasionando em um pior desempenho catalítico. LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006) testaram a capacidade de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do GLP (propano/butano – 0,6/0,4) utilizando catalisadores a base de óxido de cério. De acordo com os autores grande quantidade de coque também foi detectada no sistema catalítico devido à decomposição do butano e propano como mostrado nas reações a seguir:



Neste sistema, o estado final é a produção de C* e CH₄ porém, devido à utilização de altas temperaturas a reação de decomposição do metano em H₂ e C* é muito favorecida (reação 5). Assim, o estado final deste sistema é a produção de coque e hidrogênio por decomposições sucessivas das espécies CH_x.



O teste em que se considerou o GLP como sendo uma mistura contendo 50% de propano e 50% de butano (Figura 4.9- (B)) foi o que obteve os dados experimentais mais próximos dos previstos para o equilíbrio, principalmente nas primeiras horas de reação. Possivelmente, o uso maior de água na alimentação 0,5C₃H₈-0,5C₄H₁₀/H₂O/O₂ = 1/3,5/0,25 em comparação a contendo apenas propano (C₃H₈/H₂O/O₂ = 1 /3,0/0,25)

gerou maiores quantidades de átomos de hidrogênio disponíveis no sistema o que proporcionou maiores valores de fração para H₂. Contudo, a alimentação que utilizou o maior teor de água por mol de hidrocarboneto foi a que continha apenas butano como hidrocarboneto (C₄H₁₀/H₂O/O₂ = 1 /4,0/0,25) e, apresentou resultados inferiores de fração para H₂. Este fato pode ser atribuído à presença de mais átomos de carbono na alimentação contendo apenas butano, o que gera maiores quantidades de depósitos de coque que favorecem experimentalmente a desativação catalítica.

A fim de se avaliar os custos operacionais destes processos, foi realizada também, uma análise da demanda energética por mol de hidrocarboneto nas três condições de composição de alimentação testadas experimentalmente. Os dados são apresentados na Tabela 4.12 a seguir:

Tabela 4.12: Demanda energética para operar o sistema como função do hidrocarboneto utilizado e da quantidade estequiométrica de água adicionada.

	C ₃ H ₈ /H ₂ O/O ₂ 1 /3,0/0,25		0,5C ₃ H ₈ .0,5C ₄ H ₁₀ /H ₂ O/O ₂ 1 /3,5/0,25		C ₄ H ₁₀ /H ₂ O/O ₂ 1 /4,0/0,25	
Temperatura (K)	Água (mols)	Demand. Energética (KJ/mol HC)	Água (mols)	Demand. Energética (KJ/mol HC)	Água (mols)	Demand. Energética (KJ/mol HC)
973	3,0	178,06	3,5	191,39	4,0	204,72

A demanda energética é um fator diretamente ligado à quantidade de água que adiciona-se ao sistema. Como a quantidade estequiométrica de água para a análise com o butano é superior às demais, o custo energético é maior. Portanto, o GLP sendo considerado como uma mistura equimolar de butano e propano é a mais conveniente para a reação de reforma oxidativa pois, apresentou uma fração molar para hidrogênio mais próxima a do equilíbrio com um custo operacional agregado intermediário.

4.3- DESEMPENHO DE CATALISADORES DO TIPO PEROVSKITA A BASE DE LANTÂNIO E NÍQUEL NAS REAÇÕES DE REFORMA DO GLP

Estes resultados são referentes a segunda etapa desta tese de doutorado cujo objetivo foi avaliar algumas características físico-químicas dos catalisadores tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$) preparados pela técnica de precipitação. Posteriormente, estes catalisadores serão avaliados quanto à atividade, seletividade e estabilidade nas reações de reforma a vapor e autotérmica do GLP, com o objetivo de produzir hidrogênio.

4.3.1- CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.3.1.1 – Área Específica

As medidas de área específica de todas as amostras foram obtidas pelo método de BET. Todas as amostras, independente da substituição do lantânio por cério ou estrôncio, apresentaram áreas inferiores a $10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Segundo PORTA e colaboradores (1999), as perovskitas apresentam baixos valores de área específica pois são sintetizadas em temperaturas elevadas.

Tabela 4.13: Área específica das amostras determinadas pelo método de BET

Amostra calcinada	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
LaNiO_3	6
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	4
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	5
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$	5
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$	5

Os valores obtidos de área específica para as perovskitas são baixos e coerentes com outros trabalhos da literatura (URASAKI *et al.*(2005); URASAKI *et al.*(2008)).

Estes resultados indicam que a adição dos óxidos de cério e estrôncio não promoveram grandes variações na área específica após o tratamento térmico a altas temperaturas. Resultados semelhantes foram obtidos por LIMA (2006), que preparou catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,4; 0,7$) pela técnica de precipitação, método citrato e método de combustão. Segundo a autora, o método de preparação por precipitação apresentou valores maiores de área específica em comparação com os demais métodos.

4.3.1.2 – Difração de raios X (DRX)

Esta técnica foi utilizada com o intuito de identificar a formação de uma estrutura do tipo perovskita nos catalisadores a base de níquel e lantânio obtidos pela técnica de precipitação. Os difratogramas obtidos dos precursores de $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$) são apresentados na Figura 4.9 e, dos precursores $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$) mostrados na Figura 4.10.

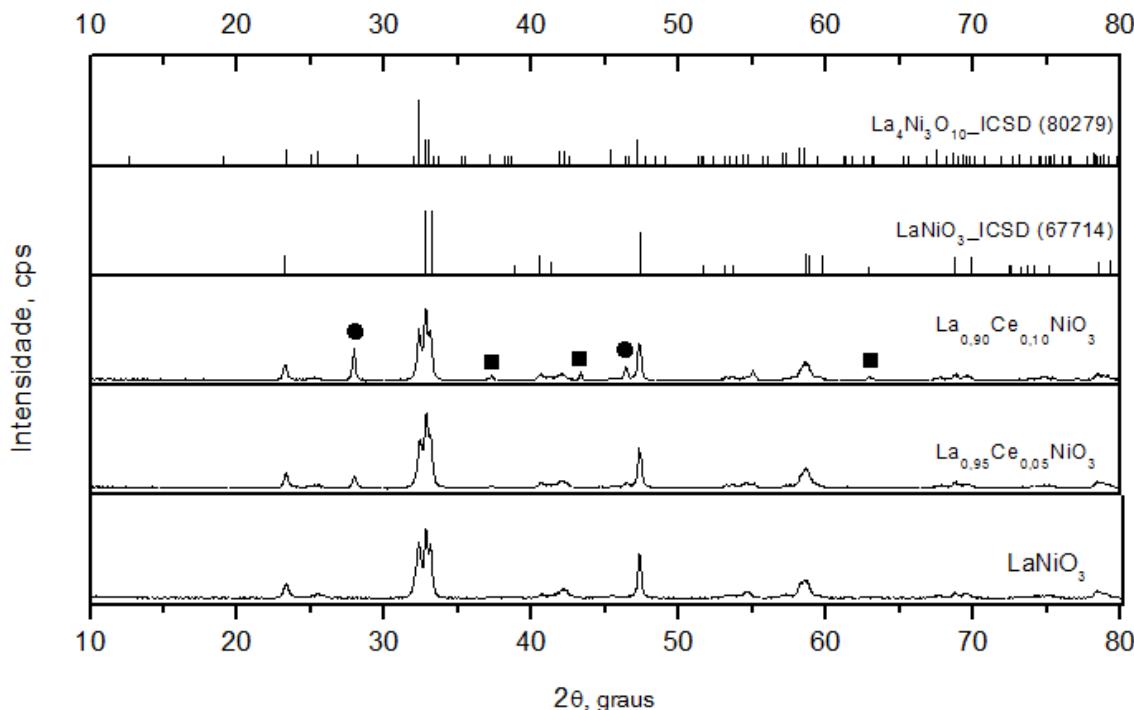


Figura 4.9: Difratograma das amostras: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$. (●) CeO_2 , (■) NiO .

A partir da Figura 4.9 nota-se que o difratograma referente à amostra LaNiO_3 apresenta difrações mais características desta estrutura, localizadas nas posições $2\theta=23,3^\circ$, $32,82^\circ$, $33,29^\circ$, $47,46^\circ$ e $58,64^\circ$ que estão em conformidade com os índices

cristalográficos COD 1000307 e ICSD 67714. Podem ser observados também picos nas posições $2\theta=25,5^\circ, 32,31^\circ$ e $58,5^\circ$ que indicam a presença de outra fase perovskita do tipo $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (ICSD: 96720). Em todas as amostras preparadas, foi possível observar a formação de um pico triplo na região entre $2\theta=32,31^\circ, 32,82^\circ$ e $33,29^\circ$. O primeiro pico é referente à fase $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e os outros dois à fase LaNiO_3 como identificado na Figura 4.9. Os pequenos picos em $2\theta= 37,22^\circ, 43,3^\circ$ e $62,96^\circ$ (ICSD: 9866) observados nas amostras contendo cério ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$), são picos principais característicos da fase NiO superficial/segregada. A presença destes picos é um indicativo de que parte do níquel se formou fora da estrutura perovskita apenas para estas amostras provavelmente devido a possíveis variações nas massas dos reagentes na preparação e/ou variações nas temperaturas de calcinação.

Nas amostras contendo óxido de cério ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$), foram observados picos característicos da fase segregada de CeO_2 em $2\theta= 28,05^\circ$ [111], $46,60^\circ$ [220] e $55,20^\circ$ [311]. A reflexão [111], de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS – 4-0593 é característica da fase cúbica do óxido de cério. Resultados semelhantes foram observados por LIMA (2006), que preparou perovskitas a base de níquel e lantânia pela técnica de precipitação, sendo que, realizaram também a substituição de parte do lantânia por cério ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,4; 0,7$)). Segundo a autora, em todas as substituições realizadas foi possível observar parte do CeO_2 fora da estrutura da perovskita e, com o aumento dos picos correspondentes à fase do óxido de cério, conforme o aumento da porcentagem de cério.

Na Figura 4.9 é possível observar também que com o aumento da quantidade de cério na amostra, houve um aumento na intensidade dos picos característicos de CeO_2 e um pequeno deslocamento desses picos de difração para menores valores de 2θ . Este deslocamento para a esquerda em 2θ provavelmente está relacionado a dois fatores como expansão da rede do óxido de cério e formação de vacâncias de oxigênio (SADI *et al.* (2003)). FORNI e colaboradores (1996) mostraram que a incorporação do cério na perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ está restrita a uma faixa de $x < 0,05$ e, isto também é válido para perovskitas contendo níquel (LIMA (2006)). Sendo assim, o aumento do conteúdo do cério interfere na formação da fase perovskita, pois o cério não consegue ser introduzido totalmente na estrutura da perovskita provavelmente devido ao tamanho do raio iônico .

A Figura 4.10 mostra os difratogramas das amostras com adição de 5% e 10% de estrôncio (perfil b e c) em substituição ao lantânia.

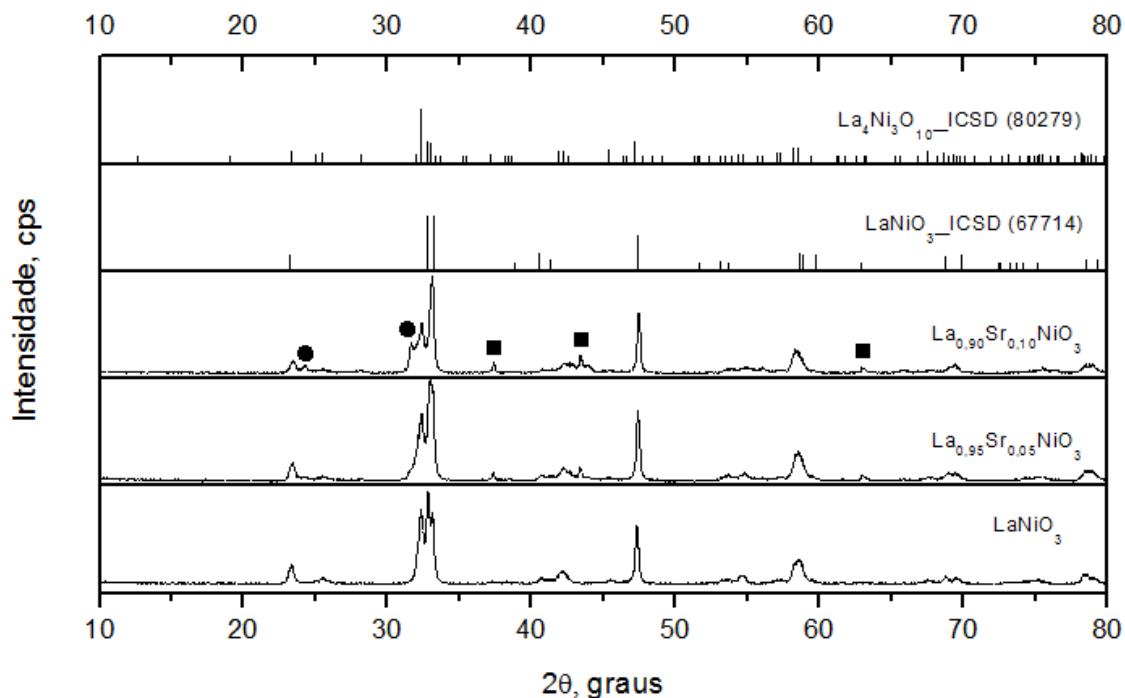


Figura 4.10: Difratogramas dos catalisadores: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{NiO}_3$. (■) NiO , (●) LaSrNiO_4 .

Comparando-se a região 2θ entre aproximadamente $31,4^\circ$ e $33,1^\circ$ das amostras contendo estrôncio, nota-se que a amostra contendo maior teor de estrôncio apresenta um triplete, sendo que o primeiro pico na posição 2θ igual a $31,4^\circ$ é referente ao pico de maior intensidade da fase LaSrNiO_4 . Para a amostra $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$ não foi possível identificar a formação desta fase. Pequenos picos característicos da fase $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ são identificados em ambas as amostras e, picos característicos da fase NiO são observadas nas amostras contendo estrôncio ($\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{NiO}_3$) indicando assim que parte do níquel se formou fora da estrutura perovskita. Além disso, não foi possível identificar linhas de difração correspondentes à fase de óxido de estrôncio ($28,3^\circ$ e $35,7^\circ$) e carbonato de estrôncio ($26,0^\circ$ e $29,8^\circ$). Este fato é um indicativo de que a técnica de preparação por precipitação permitiu que o estrôncio entrasse totalmente na rede da perovskita. RYNKOWSKI e colaboradores (2004) obtiveram resultados de DRX utilizando perovskitas do tipo $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ com variação de $x=0$; 0,25 e 0,5 preparadas pelo método citrato. Segundo os autores, as amostras $\text{Sr}_{0,25}$ e $\text{Sr}_{0,50}$ apresentaram picos característicos de carbonato de estrôncio de baixa intensidade, ocorrendo aumento com a adição de maior conteúdo de estrôncio. Os autores atribuem a

formação desta fase segregada de carbonato de estrôncio ao método de preparação. Outro efeito da substituição é o aparecimento dos picos de óxido de níquel, mostrando picos de maior intensidade em $2\theta=37,4^\circ$ e $43,4^\circ$.

Os picos característicos das estruturas também ajudam na identificação do tipo de estrutura cristalina que foi formada. Neste trabalho, o tipo de estrutura perovskita formada é otorrômica e está coerente com outros trabalhos da literatura (RIAL *et al.* (1993); VORONIN *et al.* (2001)). Esse tipo de estrutura representa uma célula com ângulos de 90° entre os eixos e diferentes valores de cumprimento. Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária, apresentados na Tabela 4.14 foram calculados utilizando o software UNITCELL (HOLLAND; REDFERN, 1997).

Tabela 4.14 – Parâmetros de rede ($a \neq b \neq c$), volume da célula unitária (V) e densidade do cristalito

Catalisador	Parâmetros de rede				
	$a(\text{\AA}) \pm 0,002$	$b(\text{\AA}) \pm 0,001$	$c(\text{\AA}) \pm 0,002$	$V(\text{\AA}^3) \pm 0,08$	$d_{\text{cristal}}(\text{g/cm}^3)$
LaNiO_3	5,398	5,626	12,547	380,965	4,29
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	5,473	5,479	12,557	381,305	4,25
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	5,496	5,503	12,583	385,09	4,19
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$	5,514	5,516	12,484	379,045	4,26
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$	5,429	5,492	12,566	374,368	4,27

Observa-se que, com o aumento da substituição do estrôncio, o volume de célula diminui, devido a grande diferença entre os raios iônicos do lantâno (207 ± 8 pm) e do estrôncio (124 ± 4 pm). Porém, quando se realiza a mesma comparação entre o catalisador LaNiO_3 e os que contém cério, nota-se que as amostras apresentam volume de célula unitária crescente com a dopagem com o cério, provavelmente devido ao seu maior raio iônico (185 ± 8 pm). Estas diferenças dos raios afetam a configuração estrutural levando a essas alterações. No caso das amostras contendo estrôncio, estes valores de volume de célula confirmam os resultados dos difratogramas, indicando assim que houve a inserção do estrôncio na estrutura da LaNiO_3 . Em relação às

densidades do cristalito estimada para o LaNiO_3 observa-se valores muito próximos aos reportados na literatura (RIAL *et al.*(1993), VORONIN *et al.* (2001)).

As Figuras 4.11 e 4.12 são referentes aos difratogramas obtidos após redução/passivação.

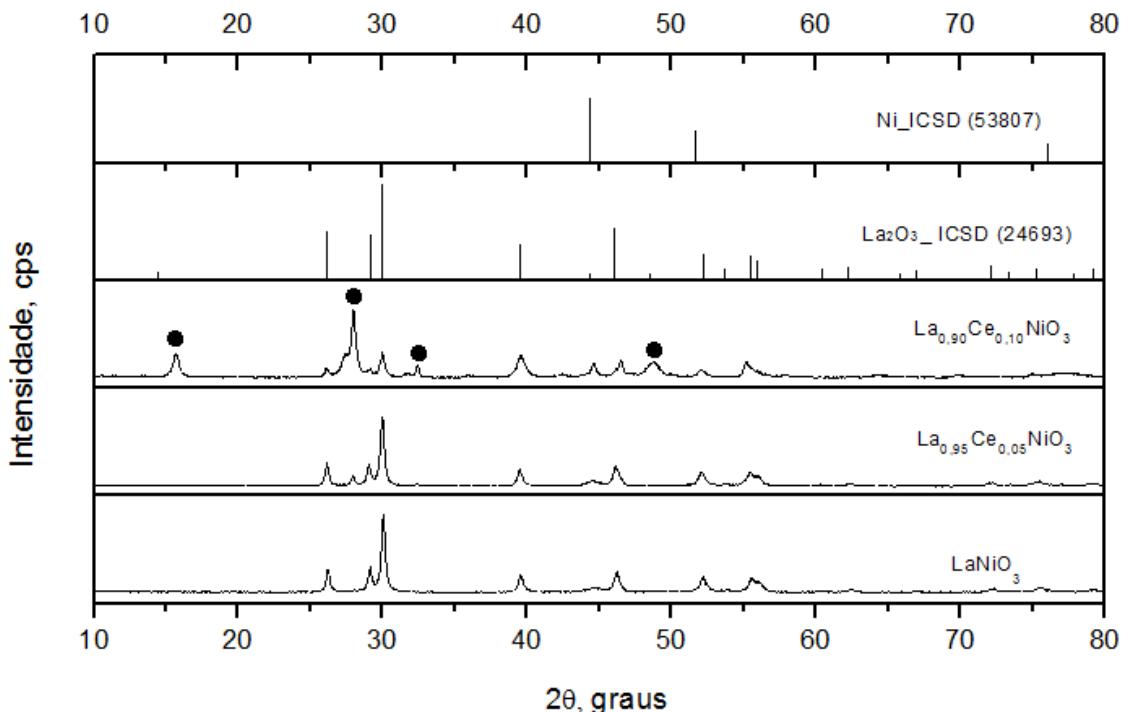


Figura 4.11- Difratogramas após redução a 973K e passivação a 274K: LaNiO_3 , $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$. (●) $\text{La}(\text{OH})_3$.

Na Figura 4.11, nota-se a destruição da fase tipo perovskita com a formação de picos característicos da fase La_2O_3 com alta intensidade, mostrando alta cristalinidade desta espécie em todas as amostras. Picos característicos de maior intensidade da fase Ni° foram identificados nas amostras $\text{La}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0.90}\text{Ce}_{0.1}\text{NiO}_3$. A detecção destes picos já era esperada devido a identificação da fase NiO para estas amostras na Figura 4.9. A presença de hidróxido de lantânia nas amostras contendo cério provavelmente está relacionada a uma pequena adsorção de umidade do catalisador, que leva a hidratação do óxido de lantânia, formando assim o seu hidróxido.

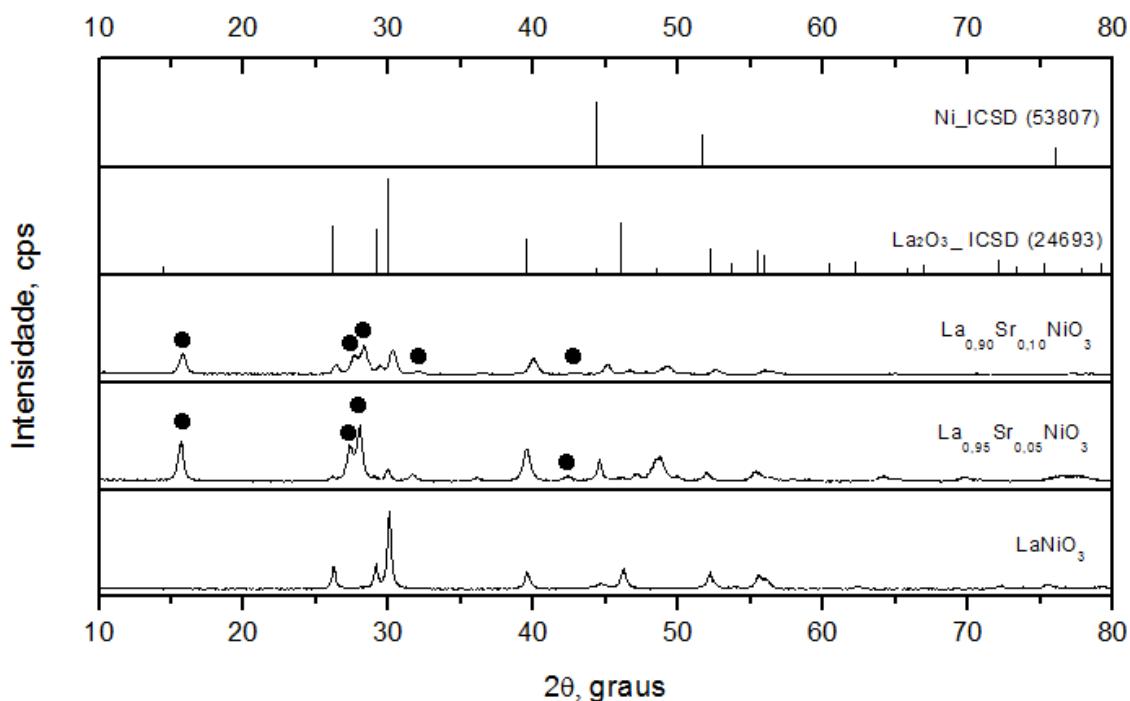


Figura 4.12 - Difratogramas após redução a 973K e passivação a 274K: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$. (●) $\text{La}(\text{OH})_3$.

Nas amostras dopadas com estrôncio (Figura 4.12) os picos característicos do óxido de lantânia (ICSD: 24693) foram também identificados nas posições $2\theta=26,1^\circ$, $29,1^\circ$, $30,0^\circ$ e $39,5^\circ$ com alta intensidade, mostrando uma boa formação dessas espécies. Os picos referentes à fase Ni° também foram observados na amostras contendo estrôncio segundo a ficha ICSD 53807. Nota-se que para a amostra $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$ os picos característicos da fase Ni° são de maior intensidade indicando que provavelmente para esta amostra maior teor de níquel foi formado fora da estrutura o que poderia justificar um pior desempenho catalítico. RYNKOWSKI *et al.* (2004) também identificaram os mesmos picos referentes às fases Ni° e La_2O_3 . Nota-se também a formação de picos referentes ao hidróxido de lantânia que estão relacionados à adsorção de umidade do material e a consequente formação do hidróxido de lantânia.

Além da identificação das fases formadas após o processo de redução/passivação, foi possível quantificar também pelas Figuras 4.9 e 4.10, o tamanho do cristalito para o NiO , nas amostras calcinadas, a partir da linha em $2\theta=43,4^\circ[200]$. Das Figuras 4.11 e 4.12, que apresentam os difratogramas das amostras passivadas, foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos de Ni° em $2\theta=44,7^\circ[111]$. Para estes cálculos foi utilizada a equação de Scherrer.

Os resultados de tamanho médio de cristalito do níquel e da dispersão metálica são apresentados na Tabela 4.17 abaixo:

Tabela 4.15 – Tamanho do cristalito e dispersão metálica

Catalisador	Tamanho médio de cristalito (nm)		d _{Ni} (%)	2θ (°)
	NiO	Ni		
LaNiO ₃	20	19	7,15	44,50
La _{0,95} Ce _{0,05} NiO ₃	20	15	9,06	44,47
La _{0,90} Ce _{0,1} NiO ₃	21	18	7,50	44,48
La _{0,95} Sr _{0,05} NiO ₃	17	25	5,43	44,51
La _{0,90} Sr _{0,1} NiO ₃	17	23	5,91	44,51

O interesse em se calcular o tamanho do cristalito do metal de um determinado material está vinculado, principalmente a reações que são favorecidas com a dispersão do metal. Sabe-se da literatura que a dispersão metálica é um fator que interfere diretamente na atividade e estabilidade dos catalisadores diante da reação de reforma de hidrocarbonetos (MARQUEVICH *et al.* (2001); LAOSIRIPOJANA, ASSABUMRUNGRAT (2006); PINO *et al.* (2006)). De forma geral, é possível observar que a dopagem com cério e estrôncio não afetaram significativamente o tamanho médio do cristalito do níquel oxidado. Entretanto, quando essas amostras sofrem processo de redução, nota-se que o níquel metálico apresenta redução no seu tamanho de cristalito nas amostras contendo cério. Este efeito ocorre principalmente na amostra contendo o menor teor de cério (La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃) que, foi a que apresentou o menor tamanho de cristalito do níquel reduzido. Esta maior redução tem impacto direto no cálculo de dispersão metálica e, sendo assim a amostra La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ apresentou o maior valor de dispersão de Ni° (9,06%). Considerando-se a alta quantidade de níquel presente em todas as amostras (23% em peso) este resultado é um indicativo de que os sítios ativos estão disponíveis para reação o que provavelmente justificaria uma boa performance catalítica deste material. As amostras dopadas com estrôncio apresentaram

os maiores valores de tamanho médio do cristalito de níquel metálico o que indica um maior processo de sinterização das partículas do metal durante o processo térmico em meio redutor (H_2). Conseqüentemente, estas amostras poderão apresentar uma maior facilidade na formação de carbono, cuja formação é favorecida pela existência de partículas metálicas de grande tamanho (GROVEN; PUSZYNSKI, 2012).

4.3.1.3 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

As Figuras 4.13 e 4.14 mostram os resultados de Redução a Temperatura Programada das amostras contendo cério e estrôncio respectivamente.

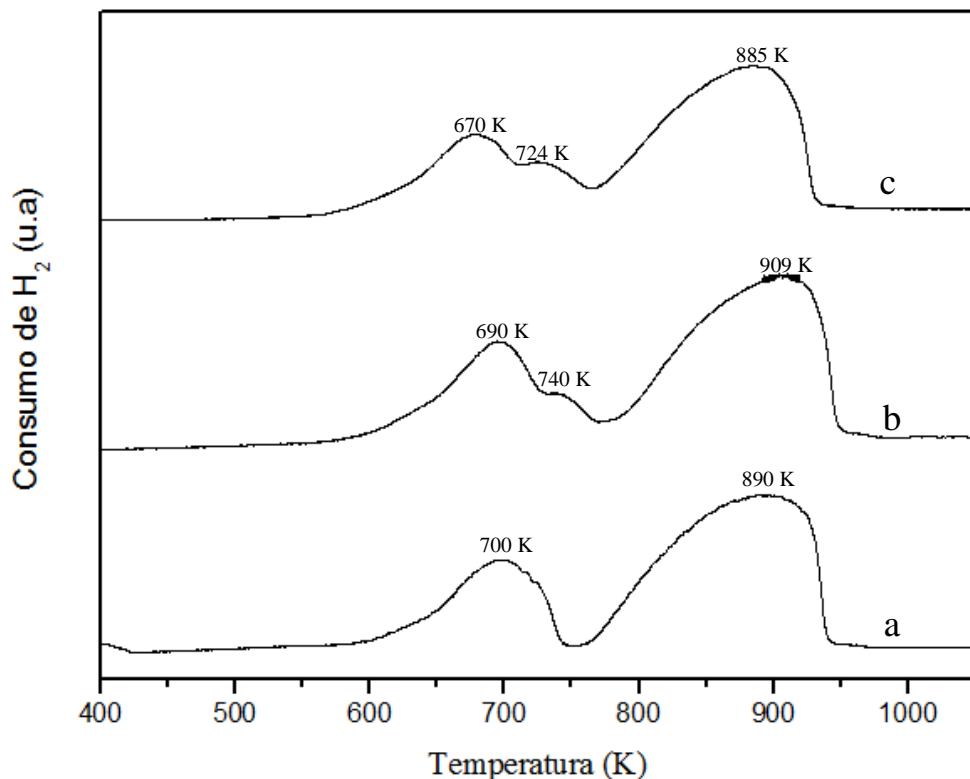
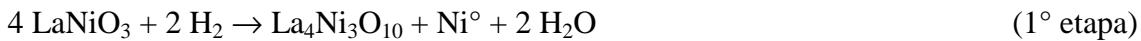


Figura 4.13 - Perfis de TPR das amostras: (a) $LaNiO_3$, (b) $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ e (c) $La_{0,90}Ce_{0,1}NiO_3$.

O precursor $LaNiO_3$ apresentou dois picos de redução em aproximadamente 700 e 890 K. Estes picos correspondem a sucessivas reduções do níquel na estrutura tipo perovskita. Trabalhos da literatura sugerem possíveis etapas de redução deste material (CRESPIN et al. (1983), LEVITZ et al. (1983), ALVAREZ (1999), RYNKOVSKI et

al.(2004). GALLEGO et al. (2009), PEREÑÍGUEZ et al. (2010)). De acordo com GALLEGOS e colaboradores (2009) a redução da perovskita LaNiO_3 pode ocorrer na seguinte seqüência:



O primeiro pico, a temperatura mais baixa é referente à redução da estrutura perovskita demonstrada pelas etapas 1 e 2 ou seja, o LaNiO_3 é reduzido a $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e Ni° e posteriormente ocorre a redução do $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ a Ni° e La_2NiO_4 . É importante salientar que a estrutura $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ foi identificada nos resultados de DRX para todas as amostras calcinadas analisadas nesta tese. Este fato é um indicativo de que não houve a formação exclusiva da fase LaNiO_3 mas também de outras fases do tipo perovskita como a $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. O segundo pico, a temperatura mais alta é referente à redução demonstrada na 3º etapa ou seja, a fase La_2NiO_4 é reduzida a Ni° .

Perfis de TPR também foram obtidos por LIMA (2006) que analisou amostras $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ sendo $x = 0; 0,05; 0,4; 0,7$ todas preparadas também pela técnica de precipitação. Para a amostra com $x=0$, foram observados três picos de redução sendo o primeiro a 614 K, o intermediário a 639 K e o último a 770,15K. Para a autora, o primeiro pico resulta da redução do Ni^{3+} para Ni^{2+} , o terceiro da redução de Ni^{2+} para Ni° . O intermediário é devido a redução de NiO que se formou fora da rede da perovskita. Nota-se que para a amostra LaNiO_3 (perfil a) mostrada nesta tese, não observa-se a formação de picos intermediários porém, o segundo pico é mais largo e está associado a redução da fase La_2NiO_4 que deve ter se formado em maior quantidade. Outro fato importante analisado por LIMA (2006) é que, quando a relação das áreas do segundo e primeiro pico for igual a 2,0 supõe-se que a estrutura perovskita é a única fase formada. Para a amostra LaNiO_3 (perfil a) a relação das áreas é igual a 2,6 confirmando assim a possível formação de outras fases do tipo perovskita como $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ na amostra, conforme observado nos resultados de DRX.

Perfis de redução semelhantes aos da amostra LaNiO_3 foram observados para os catalisadores contendo cério, conforme observado nos perfis b e c da Figura 4.13. Contudo, tanto para a amostra contendo 5% e 10% de cério nota-se a formação de um ombro em torno de 730 K que aumenta de intensidade com o aumento da quantidade de cério adicionada. A formação deste ombro pode estar relacionada com a redução do óxido de níquel que se formou fora da estrutura perovskita. Provavelmente, com a adição de cério, houve uma aumento na formação do NiO o que justificaria o pico de redução da amostra contendo maior teor de cério ($\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$) ser mais evidente. Além disso, nota-se uma pequena diminuição da área do segundo pico e um pequeno aumento da área do primeiro pico. Este fato é um indicativo de que a adição de cério pode promover a redução do níquel a uma temperatura mais baixa (LAOSIRIPOJANA *et al.* (2010), LUCRÉDIO *et al.* (2010)). Além disso, a relação entre as áreas do segundo e primeiro pico também foi diferente de 2,0, em torno de 1,90 para ambas as amostras contendo cério. Este fato é um indicativo de que além da fase LaNiO_3 houve a formação de outras fases como a La_2NiO_4 que se reduzem a temperatura mais alta e consomem menos hidrogênio. Este fato justificaria a menor área detectada no pico de redução à temperatura mais alta.

Os perfis de TPR das amostras LaNiO_3 , $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{NiO}_3$ são mostrados na Figura 4.14 a seguir.

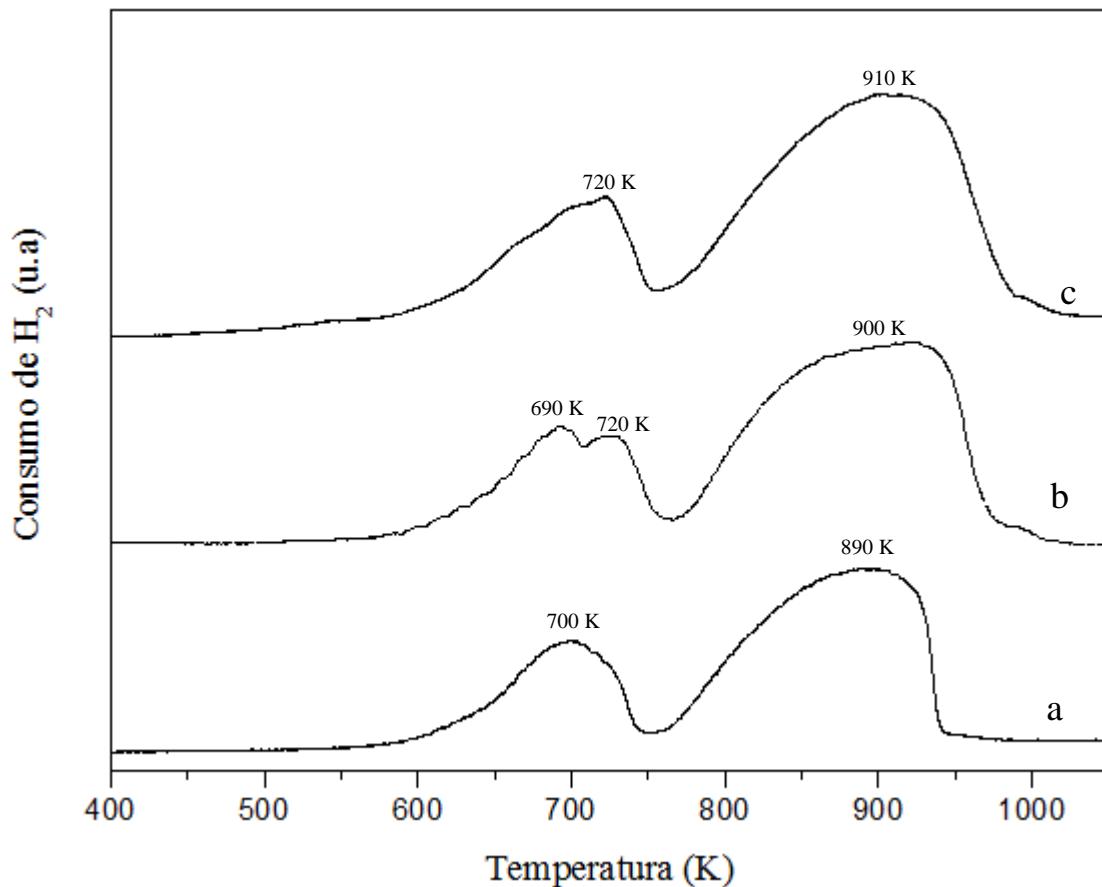


Figura 4.14: Perfis de TPR das amostras: (a) LaNiO_3 , (b) $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{NiO}_3$, (c) $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{NiO}_3$

Para a amostra $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{NiO}_3$ verifica-se três picos de redução. O primeiro, a 690 K, que pode ser atribuído à redução do LaNiO_3 a $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e Ni° e posteriormente ocorre a redução do $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ a Ni° e La_2NiO_4 em aproximadamente 900 K. O pico intermediário a 730K é devido a redução de NiO ($\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^\circ + \text{H}_2\text{O}$) que se formou fora da rede da perovskita. Para a amostra $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{NiO}_3$ observa-se o primeiro pico de redução a 720 K que pode ser atribuído à redução do LaNiO_3 a $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ e Ni° . O segundo a 910 K é referente à redução da fase La_2NiO_4 a Ni° . Nota-se que este segundo pico é largo e assimétrico indicando-se assim que além da redução do La_2NiO_4 tem-se também a redução do NiO formado fora da estrutura. Este resultado é coerente com as análises de DRX devido à existência de picos relativos ao óxido de níquel fora da estrutura. Já a relação entre as áreas do segundo e primeiro pico para ambas as amostras contendo estrôncio também foram em torno de 2,6 o que é um indicativo de que a fase perovskita não foi a única fase predominante para todas as amostras contendo estrôncio. Para GARCIA DE LA CRUZ e colaboradores (2001), que

trabalharam com perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ preparadas por sol-gel, observou-se que para $x \geq 0,05$ ocorre além da formação da fase perovskita, a formação de óxidos segregados de estrôncio e níquel. Para os autores, a formação da fase segregada de óxido de estrôncio está relacionada ao método de preparo do catalisador. Além disso, os perfis de TPR apresentados mostraram que o primeiro pico de redução se dividia em dois quando $x \geq 0,02$, e que o segundo pico apresentava aumento de intensidade com o aumento de x . Eles associaram a redução deste pico com a redução de uma pequena quantidade de NiO segregado. Segundo os autores, a presença desta fase foi confirmada por XPS, que mostrou a existência de íons Ni^{2+} e Ni^{3+} na superfície do catalisador.

A Tabela 4.18 mostra dados comparativos entre o consumo de H_2 esperado (teórico) e o obtido pela análise de TPR.

Tabela 4.16: Consumo de H_2 durante o TPR, consumo teórico e grau de redução.

Catalisador	H_2 consumido ($\mu\text{mol/gcat}$)	Consumo teórico ($\mu\text{mol/gcat}$)	G.R (%)
LaNiO_3	6510	6107	100
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	6148	6003	100
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	5362	5901	91
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$	5584	6274	89
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$	5753	6445	89

Os dados de consumo de hidrogênio mostrados na Tabela 4.16 mostram que o consumo de H_2 por grama de catalisador diminuiu com a substituição do lantâno tanto pelo cério como pelo estrôncio. O grau de redução foi alto, em torno de 90% para todas as amostras com exceção das amostras LaNiO_3 e $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ que apresentaram redução completa. Resultados semelhantes foram obtidos por XAVIER (2011) que testou perovskitas do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0, 0,05, 0,1$) preparadas por sol-gel e combustão para a reforma de biogás. De acordo com o autor, as amostras preparadas por sol-gel apresentaram grau de redução em torno de 88% e, as amostras preparadas por combustão em torno de 83% com exceção da amostra LaNiO_3 que apresentou grau de redução igual a 100%. VALDERRAMA e colaboradores (2005) avaliaram perovskitas

do tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x=0, 0,1, 0,4$) para a reforma seca do metano. Os graus de redução obtidos para as amostras também ficaram em torno de 89% de redução.

4.3.1.4 – Capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC)

Os resultados das análises de OSC são apresentadas na Tabela 4.17. Os resultados mostraram que todas as amostras apresentaram a capacidade de armazenamento de oxigênio. Os óxidos tipo perovskitas são caracterizados por possuírem uma única estrutura capaz de aceitar uma grande faixa de defeitos que permitem uma maior mobilidade do oxigênio em sua estrutura o que gera nesses materiais importantes propriedades condutoras e dielétricas (TEJUCA *et al.* (1989)).

Tabela 4.17 – Resultados de medida da capacidade de armazenamento de oxigênio após redução em H_2 puro a 1073 K e medidas realizadas a 723K.

Precursors	$\mu\text{mols de } (\text{O}_2/\text{g}_{\text{cat}})$
LaNiO_3	107,3
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	167,2
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	244,3
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$	60,8
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$	58,5

Assim, esses materiais em meio oxidante, podem incorporar uma pequena parte do oxigênio à sua rede cristalina. Porém, para as amostras que contém cério a capacidade de armazenamento de oxigênio é maior e, geralmente este fator, é determinante para justificar a boa performance catalítica apresentada por esses materiais diante de reações de reforma de hidrocarbonetos, que geram grandes quantidades de coque. De acordo com a literatura (OTSUKA *et al.* (1998); LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2006), LIM *et al.* (2009)) a estrutura do óxido de cério permite a rápida formação de óxidos não estequiométricos entre CeO_2 e Ce_2O_3 , dependendo da atmosfera presente. Desta forma, o oxigênio é rapidamente incorporado à rede

cristalina, formando CeO_2 . Nesta tese, nas duas amostras dopadas com cério, a quantidade de óxido de cério adicionada em peso é muito pequena. No catalisador contendo 5% de cério a porcentagem em peso foi de 3% e do catalisador contendo 10% de cério ($\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$), em torno de 6% em peso de cério. É importante salientar que, mesmo com quantidades tão pequenas de cério não foi possível a sua total incorporação à rede da perovskita o que ocasionou na presença de CeO_2 fora da estrutura como confirmado pelos dados de DRX. Este fato, provavelmente colaborou com a maior capacidade de armazenamento de oxigênio observada para essas amostras.

As amostras contendo estrôncio apresentaram baixos valores de capacidade de armazenar oxigênio em comparação às demais, porém, a dopagem com maior ou menor quantidade de estrôncio resultou em valores de OSC muito próximos. Este fato, pode estar relacionado à quantidade muito pequena de estrôncio adicionada, 1,8% em peso para a amostra $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$ e 3,6% em peso para $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$. Provavelmente a quantidade de estôncio não foi suficiente para gerar benefícios como o aumento no número de vacâncias de oxigênio. Resultados semelhantes foram observados por SONG e colaboradores (2006) que avaliaram a capacidade de armazenamento de oxigênio de óxidos tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}(\text{Pd})\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$) e observaram um leve aumento de OSC até valores de $X=0,4$ para perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$. Segundo os autores, a substituição de La por Sr acarreta a formação de Fe com diferentes estados de oxidação e formação de defeitos estruturais. Outro trabalho envolvendo a adição de estrôncio em óxidos tipo perovskita foi realizado por ROYER e colaboradores (2005) que testaram os catalisadores $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$ ($\text{A}=\text{Ce},\text{Sr}; \text{B}=\text{Co},\text{Mn}$) para a reação de oxidação do metano e também avaliaram a capacidade de armazenamento de oxigênio das amostras. Neste trabalho, a técnica de OSC foi realizada a 500°C em quatro etapas sendo que na primeira etapa pulsos de O_2 foram realizados até a completa saturação. Depois, pulsos de CO foram adicionados ao sistema até um sinal constante de CO, seguido de outra série de pulsos de O_2 até a reoxidação da amostra. Na última etapa, foi realizada uma série de pulsos alternados de $\text{CO}-\text{O}_2$ - $\text{CO} - \text{O}_2$ - $\text{CO} - \text{O}_2$. Assim, a OSC foi calculada a partir da quantidade de CO_2 produzido pelos pulsos de CO realizados na última etapa e, esta medida corresponde à quantidade de oxigênio disponível para a reação. As amostras contendo estrôncio $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ e $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ mostraram valores de OSC/ CO_2 iguais a 431 e 425 $\mu\text{mol/gcat}$ respectivamente e, os catalisadores com cério ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ e $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm\delta}$)

apresentaram valores mais altos e iguais a 470 e 451 $\mu\text{mol/gcat}$. Segundo os autores as amostras contendo óxido de cério apresentaram os maiores valores de OSC devido a sua maior capacidade de redução. Para as amostras contendo estrôncio, nota-se também que os teores de estrôncio dopados não trouxeram diferenças significativas na capacidade de armazenar ou doar oxigênio, como observado no presente trabalho

4.3.1.5 – Dessorção de oxigênio à Temperatura Programada (TPD-O₂)

A Figura 4.15 mostra os perfis de dessorção de O₂ para todas as amostras estudadas nesta tese. De forma geral, o pico principal de dessorção está localizado entre as temperaturas de 950 a 1273 K para todas as amostras. De acordo com SEYAMA e colaboradores (1985), os gráficos de dessorção de oxigênio mostram dois picos, sendo o primeiro a temperatura mais baixa referente ao oxigênio quimicamente adsorvido na superfície (oxigênio α) e, o segundo pico, à temperatura mais alta, que representa o oxigênio que é arrancado da rede cristalina (oxigênio β). Nas nossas amostras não foi identificado a dessorção do oxigênio α .

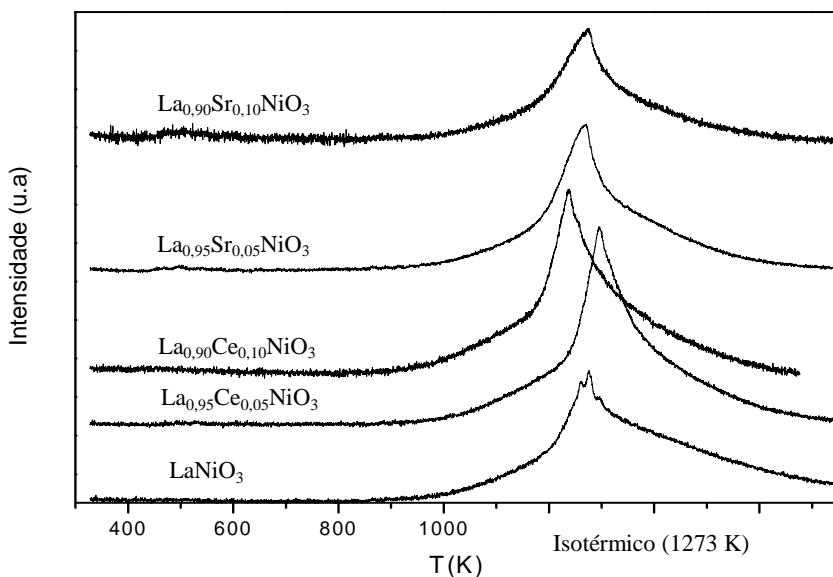


Figura 4.15 – Perfis de TPD-O₂ para a série de catalisadores

Em relação às amostras dopadas com estrôncio, nota-se que o pico teve um leve deslocamento para menores temperaturas com o aumento da porcentagem de estrôncio na estrutura. Este fato é um indicativo de que a dessorção do oxigênio da rede cristalina inicia-se com maior facilidade no catalisadores que possuem maior teor de estrôncio. Porém, ao contrário do esperado, o catalisador $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$ que contém 10% de estrôncio, não apresentou os maiores valores de quantidade de oxigênio adsorvido como pode ser observado na Tabela 4.18. Este fato é um indicativo de que a adição de maiores teores de estrôncio prejudicou a formação da fase perovskita, o que levou à obtenção de uma menor quantidade de oxigênio dessorvido.

Tabela 4.18 – Quantidade de O_2 dessorvido (TPD- O_2)

Catalisadores	O_2 Dessorvido ($\mu\text{mols de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)
LaNiO_3	108,6
$\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$	168,9
$\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$	150,4
$\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$	129,2
$\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,1}\text{NiO}_3$	72,92

Para as amostras dopadas com cério, nota-se que o catalisador contendo 10% de cério ($\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$) inicia a dessorção do oxigênio da rede cristalina em uma temperatura mais baixa quando comparado ao catalisador contendo 5% de cério. Este pequeno deslocamento é um indicativo de que a presença de cério favorece a retirada do oxigênio em temperaturas mais baixas. Analisando-se a quantidade de oxigênio dessorvido apresentado na Tabela 4.18 nota-se que as amostras contendo cério apresentaram as maiores quantidades de oxigênio dessorvido em comparação com os demais catalisadores. Porém o catalisador dopado com o menor teor de cério ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$) foi o que apresentou o maior valor de dessorção de O_2 . Provavelmente, um menor teor de cério contribui para uma maior mobilidade de oxigênio da estrutura perovskita. Resultados semelhantes, foram relatados por Bialobok e colaboradores (2007) que testaram perovskitas a base de lantâno e cobalto (LaCoO_3)

dopadas com estrôncio e cério na reação de combustão do etanol. Os catalisadores preparados pelo método citrato foram LaCoO_3 , $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ e $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{CoO}_3$. Segundo os autores, a quantidade de oxigênio β dessorvido também é muito superior ao oxigênio α em todas as amostras avaliadas. A amostra dopada com cério também foi a que apresentou maior capacidade de dessorção de oxigênio em altas temperaturas (226 $\mu\text{mols de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$) seguida da amostra contendo estrôncio (96 $\mu\text{mols de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$) e do catalisador LaCoO_3 (43 $\mu\text{mols de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$). Ou seja, a substituição de parte do lantânia por cério ou estrôncio facilita a mobilidade do oxigênio na estrutura. Segundo os autores, a compensação da carga é necessária quando o lantânia é parcialmente substituído por um íon diferente de seu estado de oxidação. No caso da amostra contendo cério a neutralidade pode ser conseguida pela formação de vacâncias de oxigênio ou pela redução do estado de oxidação do cobalto. Para esses autores, os sítios ativos na amostra contendo cério é o Co e, sendo assim, o íon cério atuaria apenas como um estabilizante dos íons cobalto, ajudando-o a mantê-lo na superfície (ROYER *et al.* (2005)).

4.3.2- REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO GLP

Inicialmente, foram apresentados nesta tese, os dados obtidos pela análise termodinâmica que, indicaram as melhores condições operacionais para a reação de reforma a vapor do GLP. Essas condições seriam posteriormente testadas experimentalmente em testes de longa duração. De acordo com este levantamento, o gás liquefeito de petróleo poderia ser considerado como uma mistura gasosa formada por 50% de butano e 50% de propano, com a utilização de quantidades estequiométricas de água ou seja, razão molar $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O}$ igual a 1/3,5. e, a temperatura reacional mais adequada seria em torno de 973 K. Assim, essas seriam as melhores condições reacionais previstas no equilíbrio, a fim de maximizar a produção de hidrogênio e, minimizar o teor de coque a um custo energético menor. Dentre a série de precursores avaliados nesta tese, optou-se em realizar os testes preliminares com o precursor que contém 5 % de cério ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$) pois, este apresentou maior atividade nos testes iniciais para a reação de reforma a vapor do GLP. A Figura 4.16 mostra os dados preliminares de fração molar em base seca de hidrogênio obtida nas seguintes condições

reacionais: GLP/H₂O=1/3,5; W/F=0,05; mcat: 10 mg (La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃); T=873K, 973K, 1073K e 1173K.

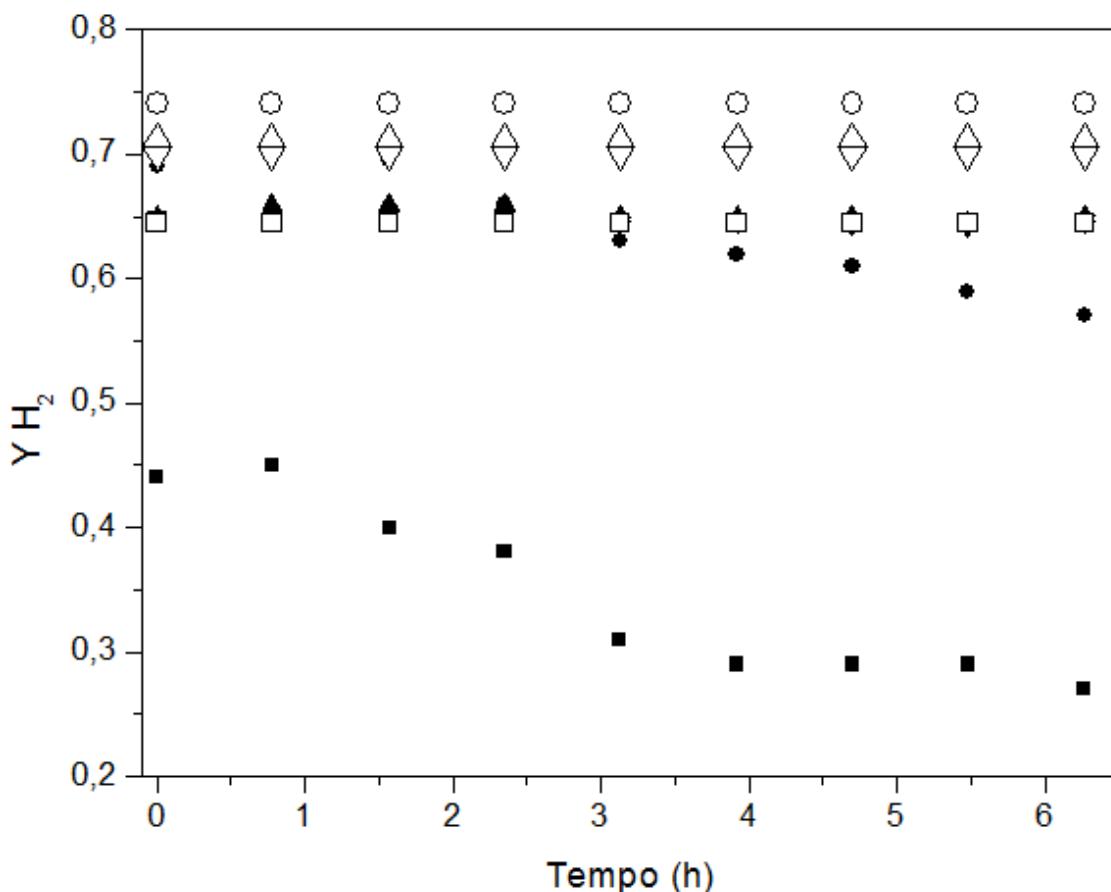
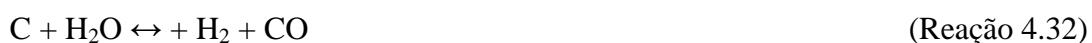


Figura 4.16: Fração em base seca de H₂ obtida na reação de reforma a vapor do GLP. Condições de reação: GLP/H₂O=1/3,5; W/F=0,05 mg.min/L; Símbolo cheio: Dados Experimentais: T= 873 K (■); 973 K(●); 1073 K(▲) 1173 K(▼). Símbolo vazio: Dados no Equilíbrio: T= 873 K (□); 973 K(○); 1073 K(△) 1173 K(▽).

Observa-se que, a fração em base seca experimental de hidrogênio obtida a 873K apresentou os menores valores em todo o período reacional e, um indício de desativação catalítica. Nesta mesma condição os dados de equilíbrio da fração molar para H₂ ficaram em torno de 0,65. Com o aumento da temperatura para 973K, nota-se um aumento na fração de H₂ experimental, fato que já era esperado pois, o uso de altas temperaturas favorece a obtenção de hidrogênio a partir das reações de reforma de hidrocarbonetos (AHMED *et al.* (2002); AVCI *et al.* (2004); LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2006); LIM *et al.* (2009)). Porém, em torno de 4 horas de reação os valores para H₂ diminuem indicando também o início do processo de

desativação do catalisador. Comparando os dados experimentais com os obtidos no equilíbrio a 973 K, nota-se novamente que os valores de fração molar de H₂ obtidos experimentalmente são muito inferiores aos previstos pela termodinâmica (0,74). Com o aumento da temperatura (1073 e 1173 K), nota-se que a fração molar de H₂ obtida experimentalmente é próxima da prevista pela análise termodinâmica e inferior aos valores obtidos a 973K. Este fato está relacionado ao aumento do número de mols de CO que gera a queda na fração molar de hidrogênio. Além disso, esse é um indicativo, de que a partir de 973K a reação estaria trabalhando em condições de equilíbrio termodinâmico. Nessas condições é impossível avaliar o desempenho catalítico. Ou seja, em altas temperaturas, não se pode comparar a atividade catalítica dos catalisadores a fim de avaliar o efeito da dopagem do estrôncio e cério na perovskita na manutenção da reação pois, todos gerariam os mesmos valores. Assim, optou-se em realizar testes em fase homogênea da reforma a vapor do GLP a 873K, a fim de se avaliar a conversão do butano e propano nestas condições. Além disso, neste novo teste, optou-se em dobrar a quantidade de vapor de água no processo, devido a maior possibilidade de desativação por coque, causada pelo uso de temperaturas moderadas (873 K). Os resultados são apresentados nas Figura 4.17. A técnica de se adicionar excesso de água nas reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos é bem conhecida na literatura (AVCI *et al.* (2004); FONSECA; ASSAF (2005); LUCRÉDIO *et al.* (2010)). Isso porque, nestas condições, a reação de gaseificação de carbono (Reação 4.32) é favorecida, promovendo assim a formação de H₂ e CO.



É importante salientar que, industrialmente a reforma a vapor do metano para a produção de hidrogênio, é realizada utilizando-se 3 vezes a quantidade estequiométrica de água a fim de se inibir a rápida desativação do catalisador (VAN KEULEN *et al.* (1997)).

A Figura 4.17 apresenta os dados de conversão do butano e propano a 873K em fase homogênea.

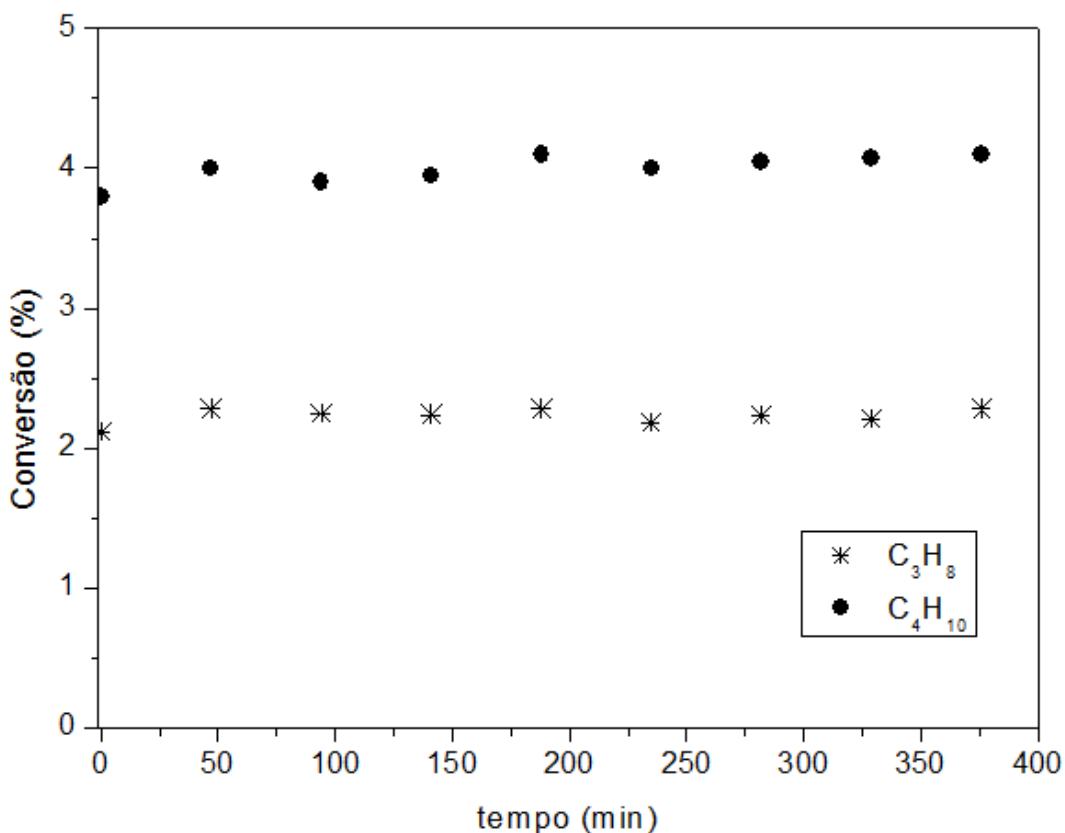


Figura 4.17: Resultados da conversão de butano e propano na reação de reforma a vapor do GLP em fase homogênea. Condições: $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O}=1/7,0$; $T=873\text{K}$.

As conversões de propano e butano atingiram valores em torno de 2% a 4%, respectivamente. Esses valores são baixos e coerentes com o uso de temperaturas moderadas como 873K. Uma vez determinada a temperatura da reação, foram realizados testes para se verificar as demais condições reacionais como massa de catalisador e vazão da alimentação com o intuito de se evitar a influência de efeitos difusivos externos na reação. A reação de reforma a vapor do GLP foi testada utilizando-se diferentes massas do precursor $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ (5, 10, 20, 40 mg) e vazão total igual a 200 mL/min e 300 mL/min. A Figura 4.18 mostra o resultado para a conversão do C_4H_{10} e a Figura 4.20 para a conversão do C_3H_8 .

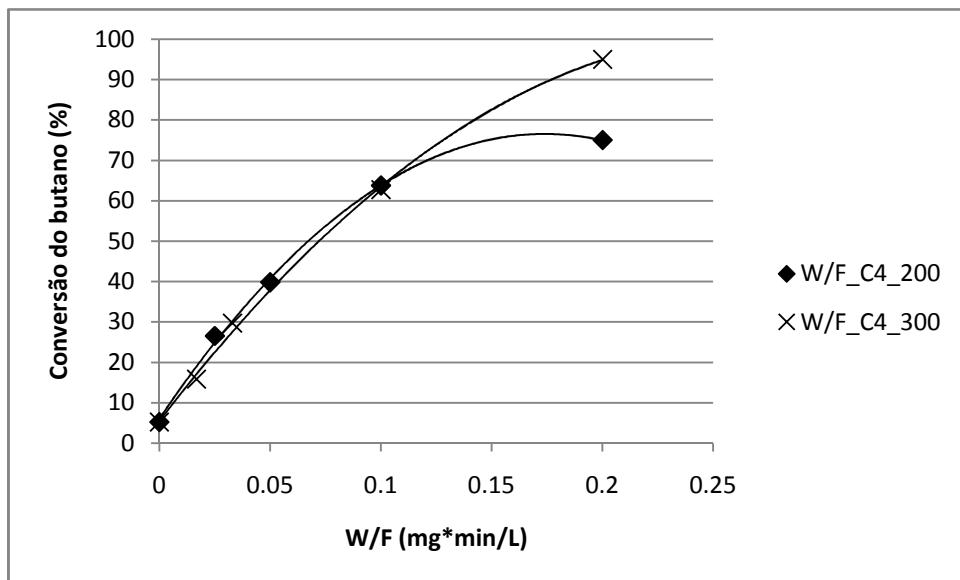


Figura 4.18: Conversão do butano nos testes de reforma a vapor do GLP a 873 K para definição da região onde apenas existe efeito cinético. (—) polinômio

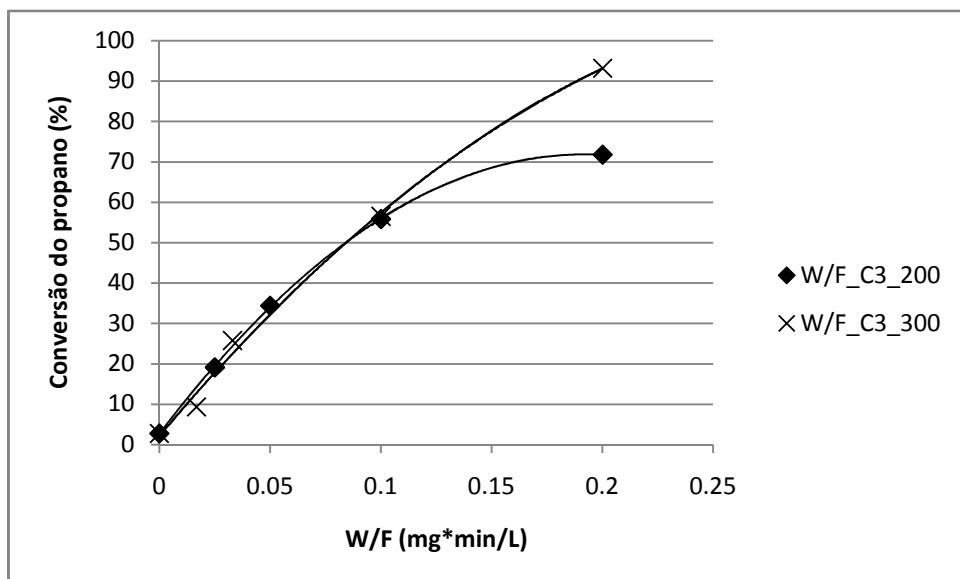


Figura 4.19: Conversão do propano nos testes de reforma a vapor do GLP a 873 K para definição da região onde apenas existe efeito cinético. (—) polinômio

Analizando os resultados apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19, pode-se observar que a região do efeito cinético se encerra, em aproximadamente W/F igual a 0,1 $mg*min/L$. Assim, para todos os testes com precursores avaliados nesta etapa da tese,

foram utilizados uma razão W/F igual a 0,05 mg*min/L com vazão total de 200 mL/min e massa de catalisador igual a 10 mg. Os resultados de conversão do butano e propano na reação de reforma a vapor do GLP (GLP/H₂O=1/7,0) para toda a série de precursores (LaNiO₃, La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃, La_{0,90}Ce_{0,1}NiO₃, La_{0,95}Sr_{0,05}NiO₃, La_{0,90}Sr_{0,1}NiO₃) durante um período de 24 horas, estão apresentados nas Figuras 4.20 e 4.21 respectivamente.

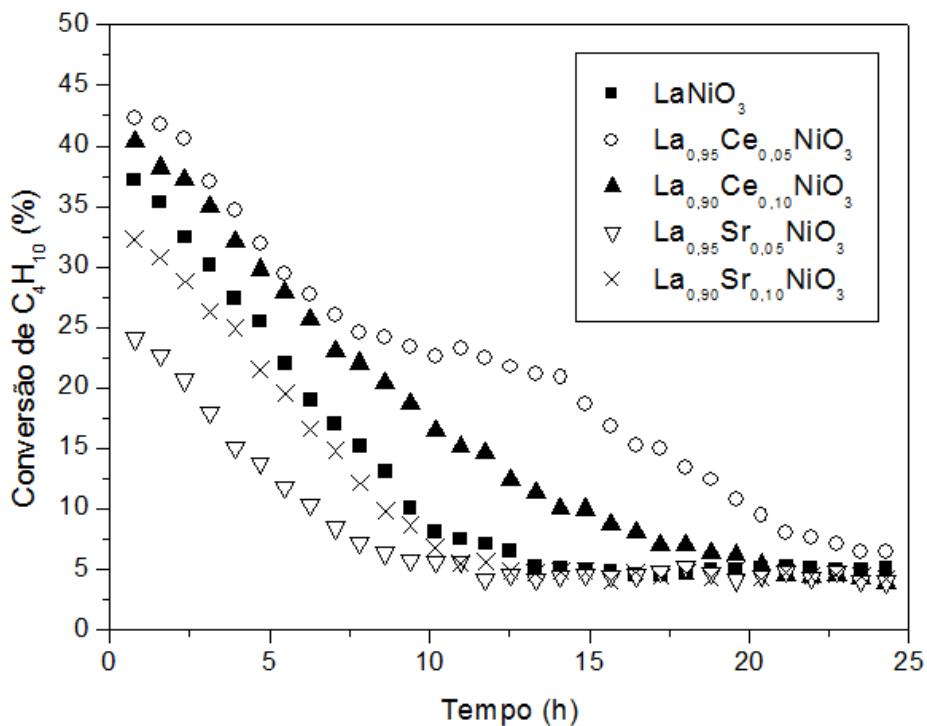


Figura 4.20- Conversão de C₄H₁₀ obtida na reação de reforma a vapor do GLP usando diferentes precursores. Condições de reação: T=873K, GLP/H₂O=1/7,0; W/F=0,05 mg*min/L.

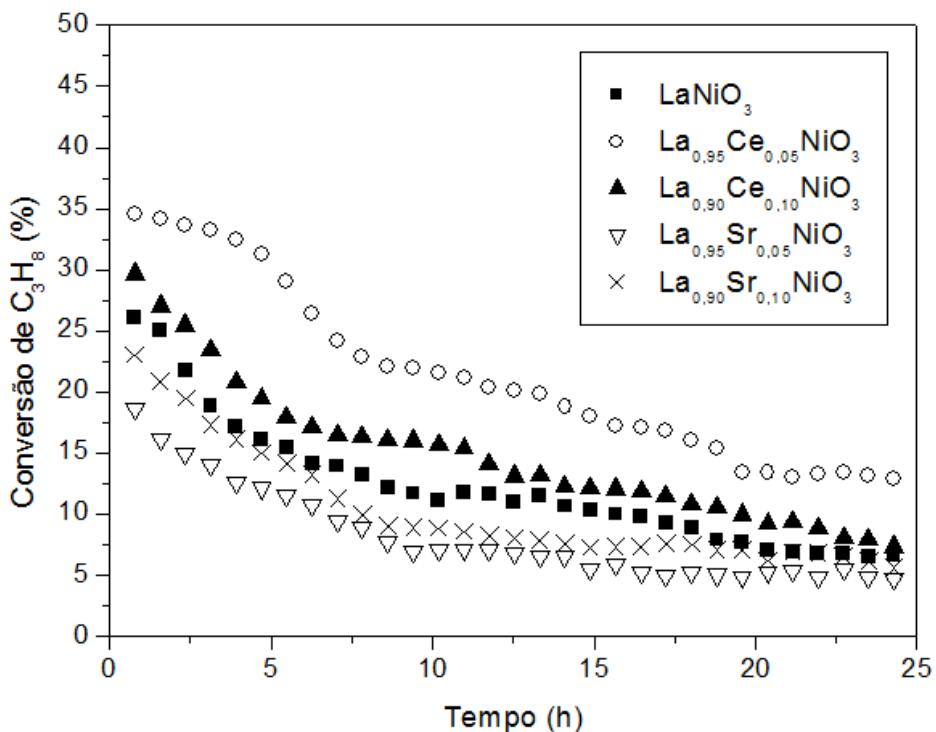


Figura 4.21- Conversão de C_3H_8 obtida na reação de reforma a vapor do GLP usando diferentes precursores. Condições de reação: $T=873K$, $GLP/H_2O=1/7,0$; $W/F=0,05$ mg^*min/L

De forma geral, é possível observar nas Figuras 4.20 e 4.21 que todos os catalisadores sofreram processo de desativação ao final das 24 horas de reação. O precursor $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ foi o mais ativo chegando ao final do período reacional com aproximadamente 5% de conversão para butano e 13% de conversão para propano. Inicialmente as amostras $La_{0,90}Ce_{0,1}NiO_3$ e $LaNiO_3$ apresentaram conversões similares ao precursor $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$. Entretanto, em torno de cinco horas de reação, as porcentagens de conversão caíram, chegando ao final das 24 horas com 4% de conversão para butano e aproximadamente 10% de conversão para propano. Os demais precursores ($La_{0,95}Sr_{0,05}NiO_3$ e $La_{0,90}Sr_{0,10}NiO_3$) apresentaram as menores porcentagens de conversão durante todo o período reacional.

Os resultados de fração molar de hidrogênio em base seca é apresentado nas Figura 4.22 a seguir:

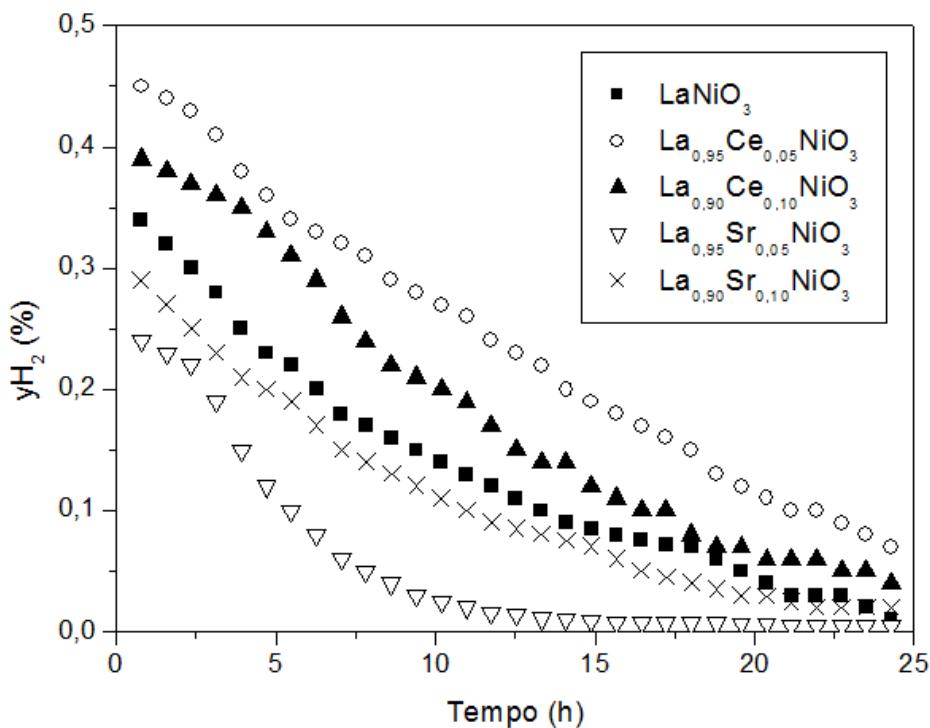


Figura 4.22: Fração molar de H_2 em base seca, obtida a partir da reação de reforma a vapor do GLP para todos os precursores.

Nota-se que a amostra originada do precursor $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ apresentou os maiores valores de fração molar em base seca para hidrogênio durante as 24 horas de reação. As amostras oriundas dos precursores $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$ e LaNiO_3 apresentaram perfis semelhantes e os dopados com estrôncio apresentaram os menores valores para H_2 durante toda a reação. Porém, todos as amostras apresentaram uma queda acentuada nos valores de hidrogênio sendo que ao final do período reacional a fração máxima de H_2 obtida pela amostra mais ativa ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$) foi aproximadamente igual a 0,1. Em relação ao carbono ($\text{C}_{(s)}$), teoricamente foram previstos valores muito similares e em torno de 90% de seletividade para coque, durante as 24 horas de reação para todas as amostras. Além de hidrogênio, foram identificados experimentalmente também, quantidades muito pequenas de CO , CO_2 e CH_4 para todas as amostras.

A correlação destes resultados pode ser explicada pelo mecanismo proposto por ROSTRUP-NIELSEN e SEHESTED (2002), para a reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos utilizando catalisadores de níquel. Segundo os autores, as moléculas dos hidrocarbonetos são adsorvidas na superfície do catalisador, especificamente no sítio ativo que é o metal formando espécies C_nH_m^* que sofrem cisões sucessivas. As espécies resultantes da decomposição (C) podem reagir com espécies de oxigênio

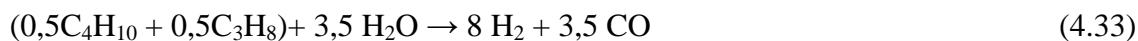
provenientes da dissociação da água, ou permanecer adsorvido sobre os sítios ativos que acabam ocasionando na desativação do catalisador. Os testes catalíticos de reforma a vapor do GLP apresentados nesta tese mostraram que a mistura de GLP formada por butano e propano, está sendo convertida parcialmente em apenas hidrogênio e carbono. De acordo com o mecanismo, as espécies C₁ formadas e depositadas na superfície do catalisador durante a reação, deveriam ser convertidas em outros compostos como CO e CO₂ a partir do oxigênio proveniente da água. Porém as quantidades formadas destes óxidos são muito pequenas, indicando assim que o uso de temperaturas moderadas, iguais a 873 K, não é suficiente para liberar o oxigênio da água que posteriormente, poderia ser utilizado para promover a retirada destes depósitos carbonáceos.

Um fator importante que está vinculado à formação das espécies C₁ é a quantidade de níquel exposta e dispersa sob a superfície do catalisador. Em todos os catalisadores avaliados, a porcentagem em peso de níquel foi igual a 23%, o que representa um valor relativamente alto de metal. Desta forma, quanto maior a quantidade de sítios ativos disponíveis, maior possibilidade de quebra dos hidrocarbonetos, gerando assim maiores teores de espécies C₁. Sendo assim, a estrutura do catalisador deve apresentar condições favoráveis à retirada deste coque formado em cadeia. LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006) trabalharam com a reação de reforma a vapor e autotérmica do GLP comparando catalisadores mássicos contendo apenas óxido de cério e um catalisador Ni/Al₂O₃. Segundo os autores, o catalisador mássico (CeO₂) que continha a maior área superficial, apresentou melhor performance catalítica em comparação ao que continha o níquel em todas as condições avaliadas. Isto pode estar relacionado ao fato da amostra contendo apenas o óxido de cério propiciar uma velocidade de quebra do hidrocarboneto provavelmente menor, em comparação com o catalisador contendo o níquel. Além disso, a propriedade de armazenamento de oxigênio do óxido de cério poderia propiciar maior limpeza das espécies carbonáceas da superfície catalítica, o que permitiria maior atividade e estabilidade.

No caso, dos precursores do tipo perovskita, apresentam a capacidade de uma maior mobilidade do oxigênio na sua estrutura o que acaba propiciando uma maior resistência à deposição de coque (TWU; GALLAGHER (1993)). Nas amostras avaliadas nesta tese, todas apresentaram baixos valores de área superficial, mas mostraram capacidade de armazenamento de oxigênio, principalmente as amostras contendo cério. Sabe-se da literatura que o tamanho médio da partícula metálica e a sua dispersão são fatores que podem interferir diretamente na atividade e estabilidade dos

catalisadores diante da reação de reforma de hidrocarbonetos (MARQUEVICH *et al.* (2001); LAOSIRIPOJANA, ASSABUMRUNGRAT (2006); PINO *et al.*(2006)). O precursor dopado com menor teor de cério ($\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$), apresentou maior atividade e resistência à desativação durante as 24 horas da reação de reforma a vapor do GLP à 873K. Esta amostra apresentou menor tamanho de partícula do níquel e maior dispersão metálica em comparação aos demais catalisadores testados. Além disso, mostrou valores intermediários de OSC e, maior capacidade em liberar o oxigênio da estrutura comprovado pela técnica de TPD- O_2 . Provavelmente, um menor teor de cério contribuiu para uma maior mobilidade do oxigênio da estrutura perovskita.

Outro ponto importante que deve ser analisado é que a reação de reforma a vapor do GLP, considerando-se essa mistura como sendo 50% de butano e 50% de propano, deveria seguir a seguinte estequiometria:



Nota-se que a relação H_2/CO utilizando-se quantidades estequiométricas de água deve ser igual a 2,29.

Sabe-se que o mecanismo de reforma do GLP poderia ser descrito na seguinte sequência: Primeiro, a quebra dos hidrocarbonetos em H_2 e C^* na superfície do catalisador e, em seguida, o carbono sólido é oxidado a CO ou CO_2 pelo oxigênio da água. A relação H_2/CO determinada experimentalmente a 873 K foi em torno de 9,0 devido à pequena quantidade de CO quantificada. Este resultado é um indicativo de que nesta condição reacional provavelmente a segunda etapa do mecanismo de reforma do GLP foi inibida e assim o coque não foi removido o que justificaria a desativação de todas as amostras. Com o intuito de confirmar este resultado, a reação de reforma a vapor foi realizada, nas mesmas condições, porém em temperaturas mais altas e iguais a 973, 1073 e 1173 K. O catalisador utilizado foi a amostra oriunda do precursor $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ que apresentou melhor desempenho diante da reação de reforma a vapor do GLP a 873 K. Estes resultados são apresentados na Figura 4.24 a seguir:

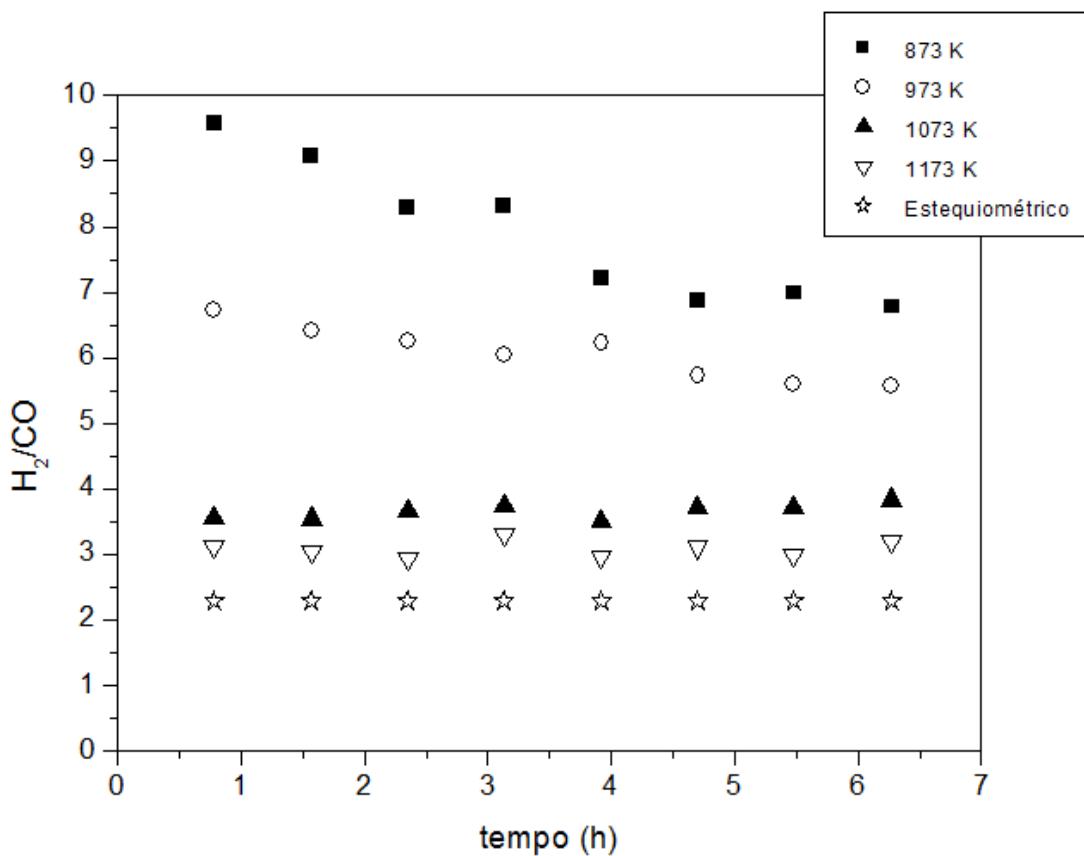


Figura 4.23: Relação H₂/CO obtida experimentalmente em função da variação da temperatura, para a reação de reforma a vapor do GLP, utilizando o precursor La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃. Condições: GLP/H₂O=1/7,0; W/F=0,05 mg*min/L.

A partir da Figura 4.23 é possível observar que a 873 K a relação H₂/CO é alta e nas primeiras horas de teste fica em torno de 9,0, chegando ao final das 6 horas em valores aproximadamente iguais a 7,0. Porém, com o aumento gradativo da temperatura, observa-se que a relação H₂/CO cai chegando a valores mais próximos ao valor estequiométrico (H₂/CO=2,29) em 1173 K. Porém, o uso de temperaturas mais altas gera problemas de efeitos difusivos na reação tornando difícil manter os testes catalíticos em regime cinético da amostra avaliada.

Testes de estabilidade também foram realizados a fim de se avaliar o desempenho do precursor La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ na reação de reforma a vapor do GLP durante 24 horas de reação. Os resultados de conversão do butano e propano são apresentados respectivamente na Figura 4.24 .

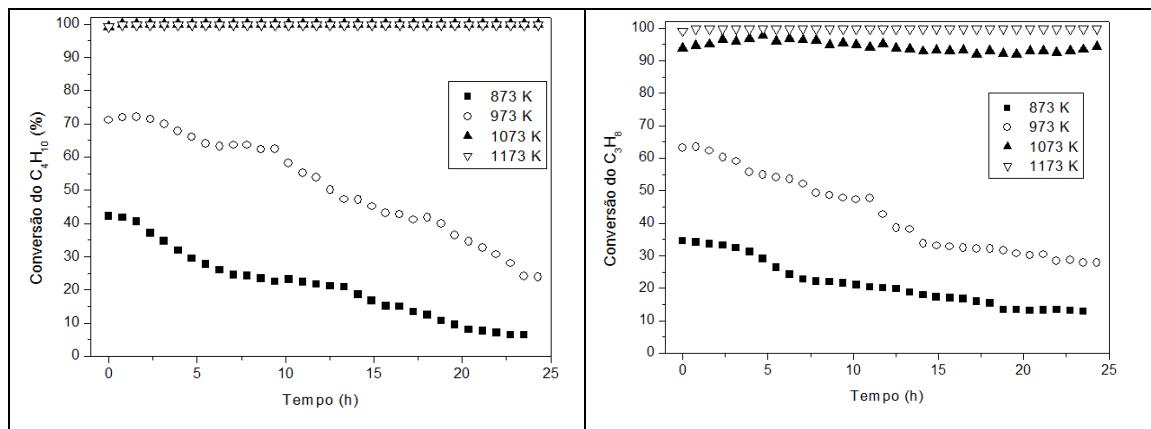


Figura 4.24: Conversão de C_3H_8 e C_4H_{10} obtida na reação de reforma a vapor do GLP. Condições de reação: $T=873\text{K}$, $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O}=1/7,0$; $W/F=0,05\text{mg}^* \text{min/L}$.

De forma geral é possível observar que em temperaturas mais baixas, a amostra $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ sofreu um processo de desativação durante as 24 horas de reação. Porém, a 1073 K e 1173K as conversões de butano foram altas e aproximadamente iguais a 100%. Resultados semelhantes foram obtidos por LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2006) que também obtiveram 100% de conversão do propano e butano na reação de reforma a vapor do GLP a partir de 998 K. As frações molares de H_2 e CO também foram obtidas experimentalmente e estão apresentadas na Figura 4.25.

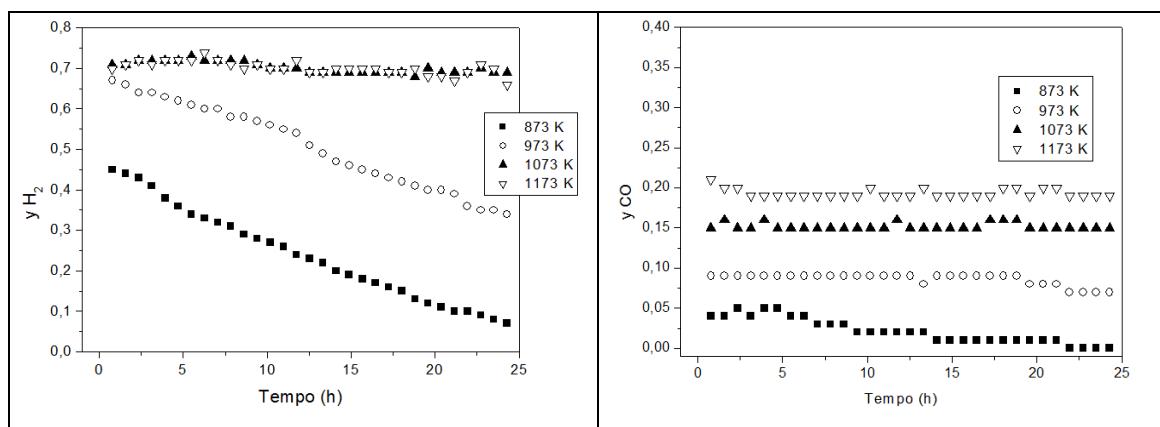


Figura 4.25: Fração molar de H_2 e CO em base seca, obtida a partir da reação de reforma a vapor do GLP durante 24 horas de reação. Condições de reação: $T=873\text{K}$, $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O}=1/7,0$; $W/F=0,05\text{mg}^* \text{min/L}$.

Nota-se que a fração molar de hidrogênio obtida a temperaturas acima de 1073 K estava inicialmente em torno de 0,7 e permaneceu praticamente constante durante as

24 horas de reação. Entretanto, a mesma reação ocorrendo a temperaturas mais baixas ocasionou em uma queda acentuada na fração molar de H₂ sendo que a 873 K, ao final do período reacional, os resultados são próximos a zero indicando a desativação da amostra. Todos os trabalhos experimentais existentes sobre a reforma a vapor do GLP avaliaram o desempenho catalítico utilizando temperaturas acima de 973 K (LAOSIRIPOJANA, N; ASSABUMRUNGRAT, S (2006); MOON, D.J (2008); LAOSIRIPOJANA, *et al.* (2010); LAOSIRIPOJANA, *et al.* (2011)). Mas, é importante salientar que grandes diferenças na fração molar de hidrogênio, utilizando-se altas temperaturas só foram observadas quando as amostras avaliadas apresentavam propriedades estruturais muito distintas como no trabalho de LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006) que avaliaram o desempenho do CeO₂ (mássico) e Ni/Al₂O₃ (suportado) a 1173 K.

Nota-se também que, com a elevação da temperatura, existe um aumento na fração de monóxido de carbono. Este fato pode estar relacionado com a reação de deslocamento da água que é levemente exotérmica indicando que em temperaturas mais baixas, a formação de CO é prejudicada (LIU *et al.* (2001), AVCI *et al.* (2004), LAOSIRIPOJANA *et al.* (2011)).



Em relação aos dados de coque obtido teoricamente, a 873 K o precursor La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ apresentou os maiores valores de formação de C(s) em torno de 90% e, a 1173 K os menores valores de seletividade para coque (~79%). Estes resultados estão coerentes com dados experimentais já publicados na literatura (AIDU QI *et al.* (2005), PINO *et al.* (2006)) que indicam que as reações que promovem a retirada destes depósitos carbonáceos a partir do oxigênio disponibilizado pela água são endotérmicas e favorecidas com o aumento da temperatura. Porém, industrialmente o uso de altas temperaturas deve ser avaliado com cautela devido ao maior custo operacional gerado ao processo.

4.3.3- REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO GLP

Diante das dificuldades apresentadas na manutenção da atividade catalítica da série de precursores $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$) e $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ ($x=0; 0,05; 0,1$) preparados pela técnica de precipitação diante da reação de reforma a vapor do GLP optou-se em realizar a reação de reforma oxidativa, que consiste na adição de água e oxigênio ao sistema GLP. Esta reação é baseada nas reações de oxidação parcial do GLP (Reação 4.34) e reforma a vapor do GLP (Reação 4.35) com o objetivo de aproveitar o calor gerado na reação exotérmica como fonte de energia para a reação endotérmica (DIAS; ASSAF (2004)). A adição de pequenas quantidades de O_2 , pode também propiciar grandes benefícios, como maior atividade e resistência à desativação devido à maior retirada de depósitos de carbono (AYABE *et al.* (2003), DIAS; ASSAF (2004), FARIA *et al.* (2008)).



Sendo assim, as condições reacionais testadas na reação de reforma a vapor do GLP foram mantidas, porém com o acréscimo de O_2 . Desta forma, a condição utilizada nesta tese para a reação de reforma oxidativa do GLP foram: $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1/7/0,25$; $\text{W}/\text{F} = 0,05 \text{ mg}^*\text{min}/\text{L}$; $T = 873 \text{ K}$. É importante salientar que a opção em se trabalhar com temperaturas moderadas (873K) e relação W/F igual a 0,05 $\text{mg}^*\text{min}/\text{L}$ foi com o intuito de se evitar a influência de efeitos difusivos externos na reação.

A Figura 4.26 mostra os resultados de conversão do butano, propano e oxigênio em fase homogênea na reação de reforma oxidativa do GLP.

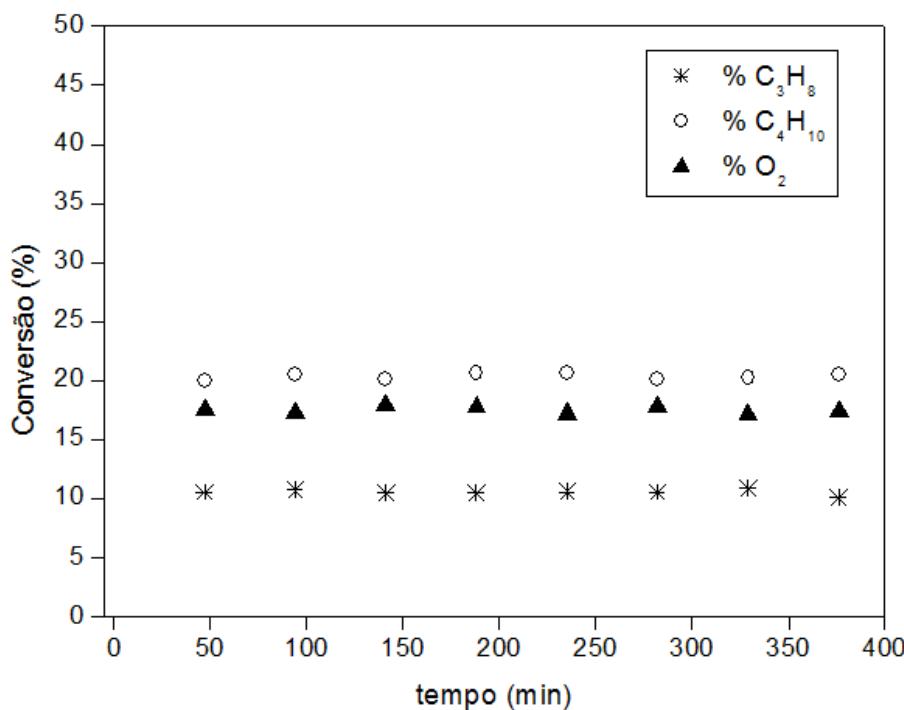


Figura 4.26: Resultados da conversão do butano, propano e oxigênio na reação de reforma oxidativa do GLP em fase homogênea. Condições: $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=1/7/0,25$; $\text{W/F}=0,05 \text{ mg}^* \text{min}/\text{L}$; $T=873 \text{ K}$.

Observa-se que o butano apresentou em torno de 20% de conversão, o propano 10% e o oxigênio valores próximos a 18% de conversão em fase homogênea durante todo o período reacional. Comparando esses dados de conversão do propano e butano com os apresentados na reação homogênea da reforma a vapor, nota-se que a presença de oxigênio ao sistema trouxe um aumento muito significativo na conversão da mistura desses hidrocarbonetos. As Figuras 4.27, 4.28 e 4.29 mostram a conversão de butano, propano e oxigênio na reação de reforma oxidativa do GLP para toda a série de precursores durante o período de 24 horas.

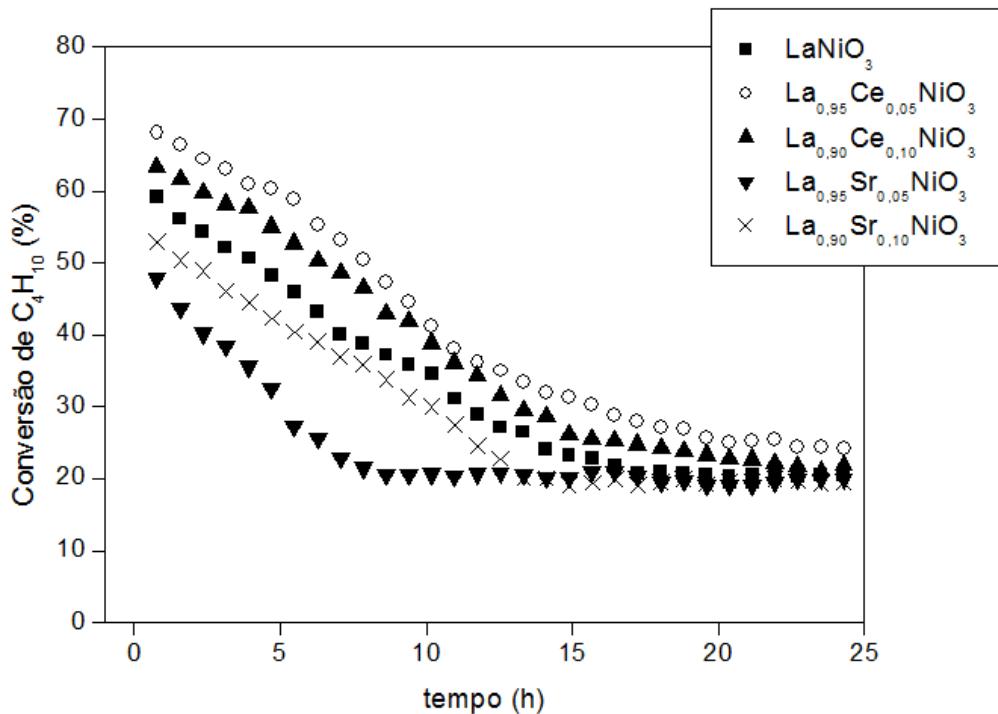


Figura 4.27: Conversão de C₄H₁₀ obtida na reação de reforma oxidativa do GLP usando diferentes precursores. Condições de reação: T=873 K, GLP/H₂O/O₂=1/7,0/0,25; W/F=0,05 mg*min/L.

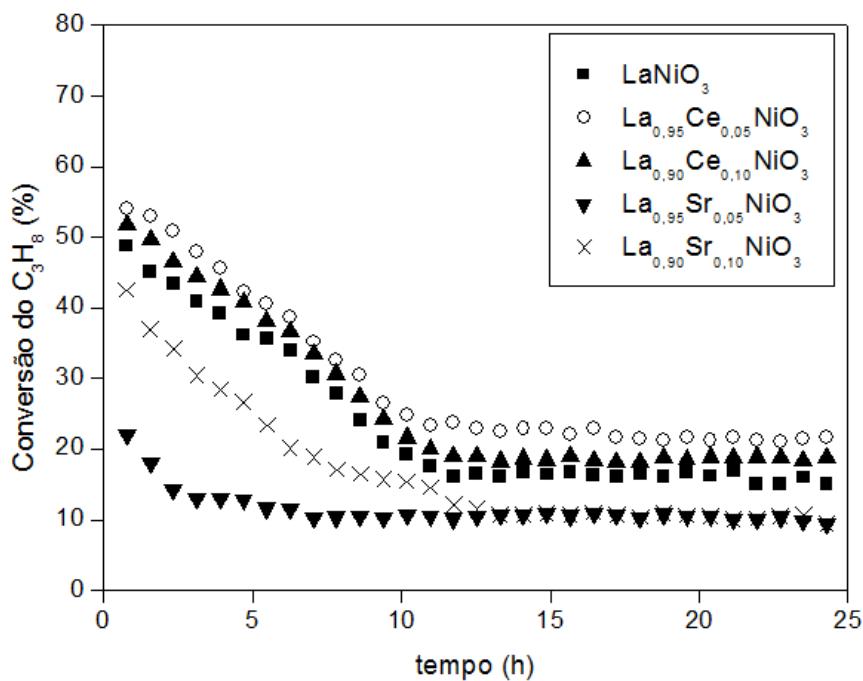


Figura 4.28: Conversão de C₃H₈ obtida na reação de reforma oxidativa do GLP usando diferentes precursores. Condições de reação: T=873 K, GLP/H₂O/O₂=1/7,0/0,25; W/F=0,05 mg*min/L.

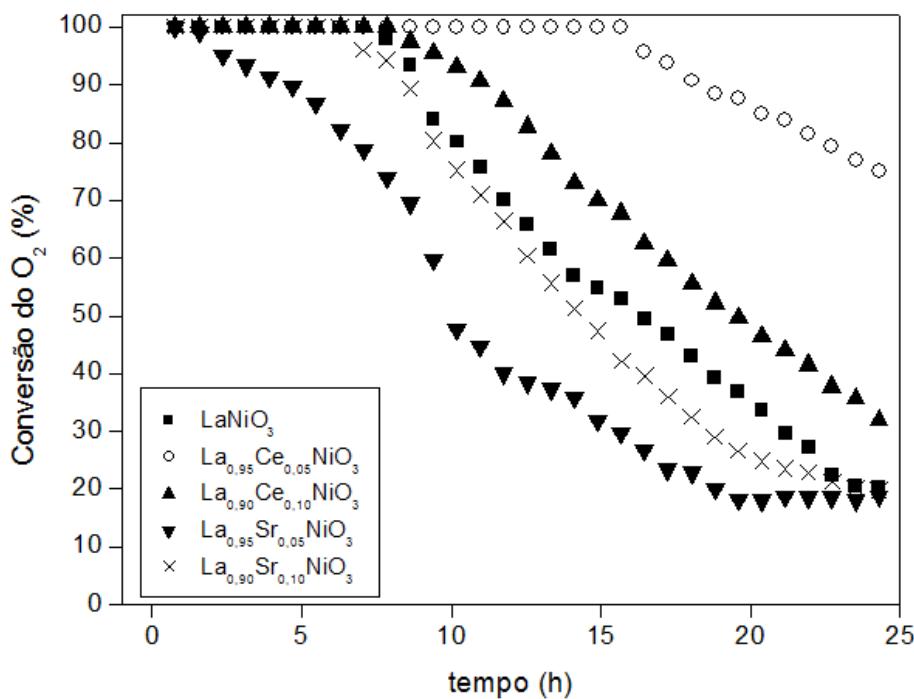


Figura 4.29: Conversão de O₂ obtida na reação de reforma oxidativa do GLP usando diferentes precursores. Condições de reação: T=873 K, GLP/H₂O/O₂=1/7,0/0,25; W/F=0,05 mg*min/L.

Observa-se nas Figuras 4.27 e 4.28 que as amostras sofreram processo de desativação ao final das 24 horas de reação. Em todo o período reacional a amostra oriunda do precursor La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ foi a mais ativo tanto em relação à conversão do butano quanto à do propano. Todos os demais precursores (LaNiO₃, La_{0,90}Ce_{0,1}NiO₃, La_{0,95}Sr_{0,05}NiO₃, La_{0,90}Sr_{0,1}NiO₃) apresentaram perfis de conversão bastante semelhantes ou seja, inicialmente apresentam uma conversão alta mas, com queda acentuada de conversão ao final das 24 horas de reação. Em relação à conversão de oxigênio nota-se que para o catalisador contendo menor teor de cério, a conversão do O₂ foi total até aproximadamente 16 horas de reação. Após esse período observou-se uma queda na conversão, chegando ao final das 24 horas em torno de 80% de conversão. Todas as demais amostras mostraram uma queda acentuada na conversão de oxigênio nas primeiras horas de reação, alcançando aproximadamente 25% de conversão ao final das 24 horas.

Os resultados de fração molar de hidrogênio em base seca são apresentados nas Figuras 4.30 a seguir:

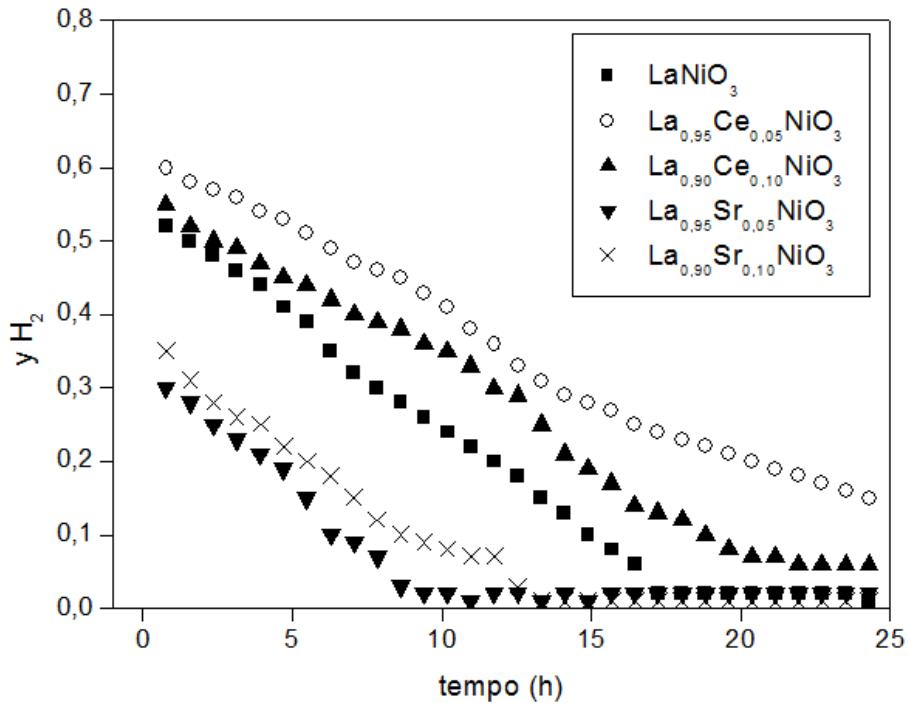


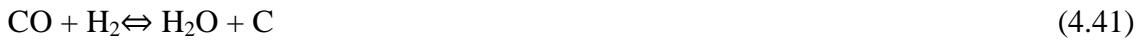
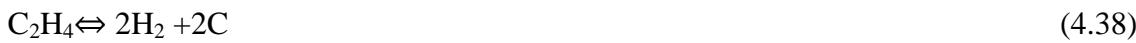
Figura 4.30: Fração molar de H_2 em base seca, obtida a partir da reação de reforma oxidativa do GLP para todas as amostras. Condições de reação: $T=873$ K, $GLP/H_2O/O_2=1/7,0/0,25$; $W/F=0,05$ mg*min/L.

De forma geral, os valores de fração molar em base seca obtidos na reação de reforma oxidativa do GLP geraram melhores resultados quando comparados à reforma a vapor, principalmente os catalisadores dopados com cério. O precursor $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ apresentou os maiores valores de fração molar em base seca para hidrogênio durante as 24 horas de reação. Como na reforma a vapor o catalisador dopado com maior teor de cério ($La_{0,90}Ce_{0,10}NiO_3$) e a amostra $LaNiO_3$ também apresentaram bons resultados para H_2 . O precursor que contém maior quantidade de estrôncio ($La_{0,90}Sr_{0,10}NiO_3$) apresentou uma performance muito semelhante ao catalisador $La_{0,95}Sr_{0,05}NiO_3$. Porém, a amostra $La_{0,95}Sr_{0,05}NiO_3$ apresentou o pior resultado em relação à fração molar de H_2 nas duas

reações avaliadas. É importante considerar que a queda acentuada na fração molar de H₂ em base seca está vinculada à queda na conversão de butano, propano e oxigênio.

Os cálculos de seletividade para coque por balanço de carbono (teórico) ficou em torno de 85% para todas as amostras durante as 24 horas de reação. Comparando este mesmo resultado, porém com o obtido teoricamente pela reforma a vapor, nota-se uma queda na produção de coque em torno de 10%. Este resultado pode estar relacionado à existência de mais espécies de oxigênio livres no meio reacional (AYABE *et al.* (2003)). Outros compostos, além de H₂ e C_(s) também foram formados em pequenas quantidades neste sistema como: CO, CO₂ e CH₄. Porém, em todos os catalisadores testados detectou-se também a formação de pequenas quantidades de etileno e propileno. É importante salientar que não foi detectada a formação de C₂H₄ e C₃H₆ na reação de reforma a vapor a 873 K. Este resultado está de acordo com a literatura, pois, segundo LAOSIRIPOJANA e colaboradores (2010) a detecção de propileno e etileno no sistema de reforma a vapor do GLP só ocorre em temperaturas acima de 973K. Já para a reforma oxidativa a detecção destes compostos pode ocorrer em temperaturas um pouco mais baixas devido a maior atividade reacional, gerada no sistema pela maior concentração de oxigênio livre. Porém, segundo os autores, se grandes quantidade de oxigênio forem adicionadas, os compostos C₂H₄ e C₃H₆ são decompostos tornando-se assim, impossível a sua detecção.

A formação de carbono durante as reações de reforma do GLP poderiam ocorrer por meio da seqüência das reações descritas a seguir (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2006)):



As reações 4.41 e 4.42 são termodinamicamente favoráveis em temperaturas mais baixas. A reação de Boudouard (Reação 4.40) e a decomposição de hidrocarbonetos (Reação 4.36 - 4.39) são os principais caminhos para a formação de coque em

temperaturas acima de 873K. Desta forma, pode-se concluir que a grande quantidade de coque formado no sistema de reforma do GLP são provenientes das reações de decomposição dos hidrocarbonetos.

A correlação dos resultados de fração molar de hidrogênio e quantidade de coque obtidos para a reforma oxidativa do GLP podem ser também explicadas pelo mesmo mecanismo de reforma a vapor do GLP para catalisadores que contém níquel, já discutido na seção anterior. Segundo este mecanismo, as moléculas dos hidrocarbonetos são adsorvidas na superfície do metal formando espécies $C_nH_m^*$ que sofrem cisões sucessivas. As espécies C_1 formadas podem ser atacadas por espécies de oxigênio provenientes da dissociação da água e pelo oxigênio adicionado no sistema. Assim, a maior possibilidade de retirada desses depósitos carbonáceos justifica de forma geral, os melhores resultados para formação de hidrogênio e menores teores de carbono sólido formado com todos os catalisadores, para a reação de reforma oxidativa do GLP. Porém, mesmo com a adição de oxigênio, o processo de desativação ocorreu em todos os catalisadores.

Outro fator importante, é que novamente as amostras contendo cério $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ e $La_{0,90}Ce_{0,1}NiO_3$ apresentaram melhor performance catalítica em comparação aos dopados com estrôncio. Sabe-se da literatura que o óxido de cério é um material capaz de armazenar e doar oxigênio para a superfície catalítica e, na presença de atmosferas redutoras, o oxigênio pode ser retirado da rede formando assim vacâncias (HORI et al. 1998). Porém a quantidade de óxido de cério adicionada à perovskita foi muito pequena, apenas 3% em peso para o catalisador $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ e 6% para o $La_{0,90}Ce_{0,10}NiO_3$. Entretanto, mesmo com um teor menor de cério, o catalisador $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ apresentou bons resultados de OSC e maior capacidade de dessorção de O_2 (TPD- O_2) justificando assim a sua melhor performance diante da reação de reforma oxidativa do GLP.

A relação H_2/CO em função da temperatura também foi obtida para a reação de reforma oxidativa do GLP. A Figura 4.31 mostra que experimentalmente a 873K a relação H_2/CO foi em torno de 7. Comparando este resultado com o obtido na condição de reforma a vapor, nota-se uma queda de 22%, indicando assim que, o sistema que apresenta a adição de pequenas quantidades de O_2 é mais propício à formação de gás de síntese. Porém, este resultado indica também que as reações de decomposição dos hidrocarbonetos ocorreram prioritariamente nestas condições a 873 K.

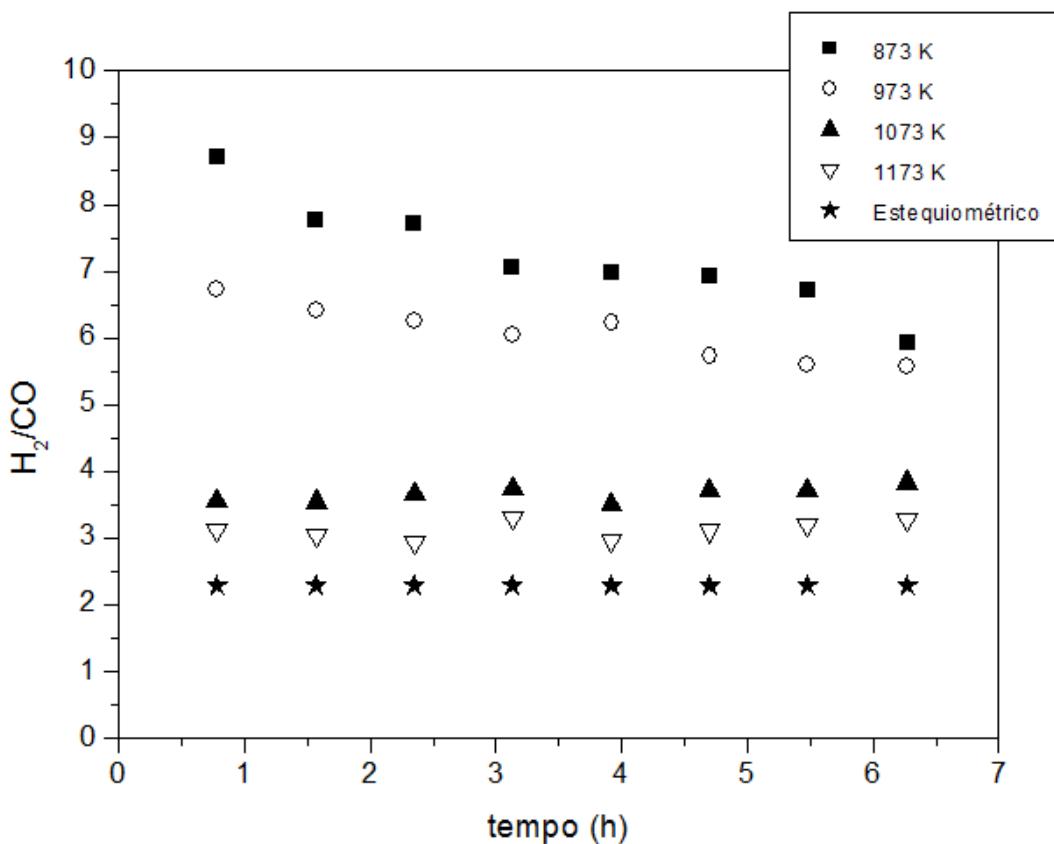


Figura 4.31: Relação H₂/CO obtida experimentalmente em função da variação da temperatura, para a reação de reforma oxidativa do GLP, utilizando o catalisador La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃. Condições: GLP/H₂O/O₂=1/7,0/0,25; W/F=0,05 mg*min/L.

Com o aumento da temperatura observa-se uma queda gradativa na relação H₂/CO, alcançando-se valores mais próximos ao estequiométrico à temperatura mais alta (1173K). Entretanto, o uso de altas temperaturas deve ser analisado com cautela, pois, além de trazer um maior custo operacional devido a uma maior demanda energética, tem-se problemas de efeitos difusivos que acabam comprometendo o estudo do desempenho catalítico. GOKALILER e colaboradores (2008) avaliaram o comportamento de catalisadores Pt-Ni/δ-Al₂O₃ na reação de reforma oxidativa do GLP para a produção de hidrogênio. Segundo os autores, no sistema utilizando catalisadores suportados, a razão H₂/CO também diminui com o aumento da temperatura. Este aumento no teor de CO está diretamente relacionado com a variação da temperatura. Isso porque, em temperaturas mais altas tem-se uma maior quantidade de oxigênio disponível proveniente da água, que acaba retirando parte do coque e, gerando assim CO. Além disso, nas reações de reforma oxidativa tem-se a adição de oxigênio ao sistema que acaba favorecendo também a formação de monóxido de carbono.

Testes de estabilidade também foram realizados a fim de se avaliar o desempenho da amostra oriunda do precursor $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ na reação de reforma oxidativa do GLP durante as 24 horas de reação. Os resultados de conversão do butano, propano e oxigênio são apresentados respectivamente na Figura 4.32 .

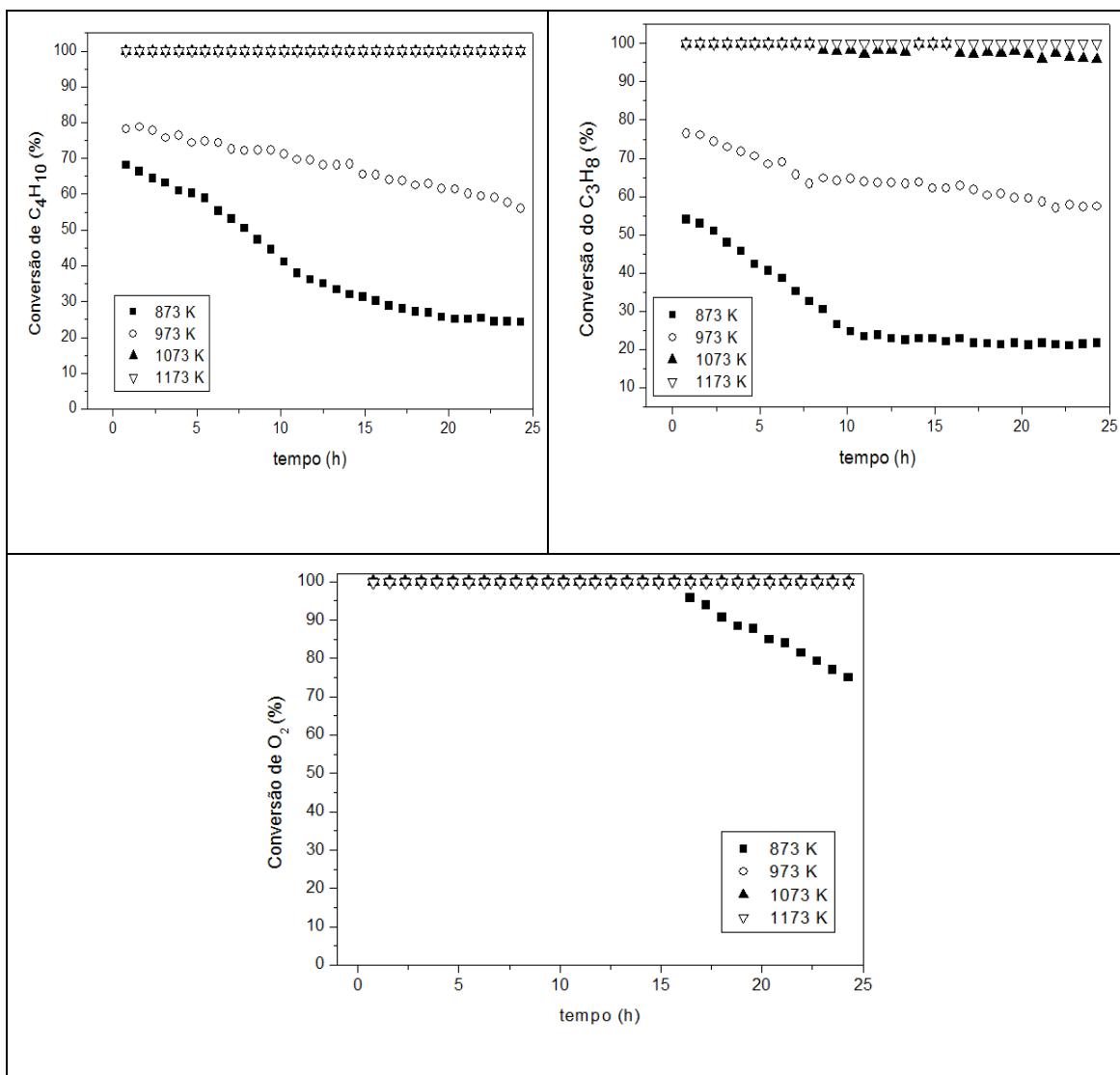


Figura 4.32: Conversão de C_3H_8 e C_4H_{10} obtida na reação de reforma oxidativa do GLP durante 24 horas de reação usando o precursor $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$. Condições de reação: $T=873\text{K}$, $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O}=1/7,0$; $\text{W}/\text{F}=0,05\text{ mg}^*\text{min}/\text{L}$.

Nota-se que em temperaturas mais baixas a 873 K ocorre uma queda acentuada na conversão de propano e butano indicando forte desativação nesta condição reacional. A 973 K a conversão também cai, porém ao final das 24 horas chega a 55% de conversão

de C_4H_{10} e 60% de C_3H_8 . Para temperaturas mais altas (1073 e 1173K) as conversões ficaram em torno de 100%. É importante ressaltar que a adição de pequenas quantidades de oxigênio ao sistema trouxe maiores valores de conversão do propano e butano durante as 24 horas de reação em comparação aos mesmos resultados obtidos, nesta mesma condição reacional, contudo sem o acréscimo do oxigênio. A literatura indica que o uso de quantidades moderadas de oxigênio nos sistemas de reforma de hidrocarbonetos podem gerar benefícios ao sistema como maior rendimento para hidrogênio e menor formação de depósitos carbonáceos devido à sua transformação em espécies CO_x (PINO *et al.* (2006); KANG;BAE (2006); LAOSIRIPOJANA;ASSABUNRUNGRAT (2006)). Em relação à conversão do oxigênio nota-se que em praticamente todas as condições de temperatura avaliada atingiu-se em torno de 100% de conversão. Somente a 873 K ,em torno de 10 horas de reação, ocorre a queda na conversão de O_2 indicando assim forte desativação catalítica.

A Figura 4.33 mostra os dados de fração molar de hidrogênio e de monóxido de carbono obtidos na reação de reforma oxidativa do GLP utilizando o precursor $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ em diferentes temperaturas.

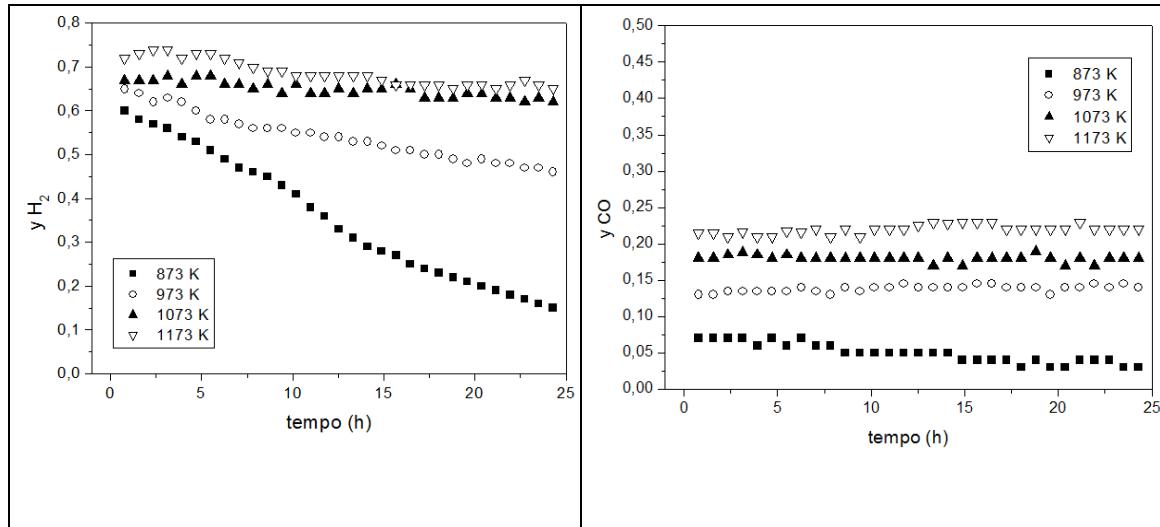


Figura 4.33: Frações molares de H_2 e de CO em base seca em função do tempo de reação da reforma oxidativa do GLP, utilizando a amostra $La_{0,95}Ce_{0,05}NiO_3$ a diferentes temperaturas. Condições de reação: $GLP/H_2O=1/7,0$; $W/F=0,05\text{ mg}*\text{min/L}$.

Nota-se que a adição de uma pequena quantidade de oxigênio (GLP/H₂O/O₂=1,0/7,0/0,25) ao sistema, gerou maiores valores de fração molar de hidrogênio principalmente em temperatura mais baixas. Ao final das 24 horas, a 873K a fração de H₂ (~0,15) é bem superior a obtida com a reforma a vapor do GLP (~0,05). Em temperaturas mais elevadas, acima de 1073K, nota-se valores próximos e, em torno de 0,7. Resultados semelhantes foram observados também por LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006) que avaliaram a reação de reforma oxidativa do GLP e, segundo os autores o uso de temperaturas mais elevadas, acima de 1073K são as mais adequadas para a obtenção de hidrogênio. Em relação à fração molar de CO nota-se que o uso de temperaturas mais elevadas promove maior formação de CO. Contudo, independente da temperatura avaliada, a quantidade de CO determinada foi superior à obtida nas mesmas condições, porém sem adição de O₂. Segundo GOKALILER e colaboradores (2008) a presença de oxigênio livre no sistema permite com maior facilidade, a retirada do coque formando espécies CO em sistemas de reforma do GLP.

CAPITULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

- CONCLUSÕES

A partir da análise termodinâmica foi possível concluir que:

- É viável a produção de hidrogênio a partir de GLP.
- A presença de compostos insaturados na alimentação não afeta significativamente o rendimento de hidrogênio, mas favorece a deposição de carbono nas temperaturas mais baixas (773 K).
- Em temperaturas mais amenas, a geração de coque é muito elevada. Esta condição operacional exigiria a adição de maiores quantidades de água para promover a remoção do carbono sólido formado.
- Um outro fator importante analisado também é que os custos operacionais, são bastante dependentes da quantidade de água adicionada. Assim, a utilização de temperaturas intermediárias, em torno de 973 K, promoveria uma menor produção de coque, menor adição de água, o que consequentemente levaria a custos operacionais mais baixos.
- Comparando-se o uso do oxigênio puro ou do ar pode-se concluir que a utilização do O₂ do ar parece ser mais interessante industrialmente pois, gera valores de demanda energética e depósitos de coque inferiores aos obtidos com oxigênio puro porém, com um rendimento para hidrogênio um pouco menor.
- A produção de hidrogênio a partir da reforma oxidativa do GLP é favorecida com o aumento da temperatura independente da alimentação H₂O-O₂ utilizada . A substituição de parte do vapor por oxigênio puro ou proveniente do ar gera redução nos gastos energéticos e nos depósitos de carbono, principalmente em temperaturas mais altas.

Experimentalmente pode-se concluir que:

- Nos resultados de reforma a vapor do GLP a 873 K, todos os catalisadores sofreram processo de desativação ao final das 24 horas de reação. Porém, o precursor La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ destacou-se por apresentar melhor desempenho para a produção de

hidrogênio. A adição de uma pequena quantidade de oxigênio ao sistema (Reforma oxidativa) gerou melhor desempenho catalítico em todas as amostras. Porém, o catalisador dopado com a menor quantidade de cério apresentou melhor atividade e seletividade para hidrogênio. Este efeito está relacionado ao menor tamanho de partícula do níquel o que contribuiu para uma maior dispersão metálica. Além disso, o precursor $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ mostrou maior capacidade de armazenamento de oxigênio e dessorção de oxigênio a temperaturas mais altas. Todos estes fatores contribuíram para um melhor desempenho na geração de hidrogênio.

- As reações de estabilidade, com o precursor $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$, mostraram que é possível se produzir altos teores de hidrogênio, utilizando-se temperaturas intermediárias (973 K) nas reações de reforma do GLP. Porém a reação oxidativa do GLP mostrou-se mais adequada à geração de hidrogênio pois, a adição de pequenas quantidades de oxigênio ao sistema contribuiu para uma maior atividade, estabilidade e seletividade para hidrogênio.

- SUGESTÕES

Algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudar a utilização de outros tipos de catalisadores para as reações de reforma do GLP como catalisadores óxidos do tipo hidrotalcita a base de níquel / magnésio e alumínio (Ni/MgAl) com o intuito de obter uma melhor performance catalítica diante da reação de reforma a vapor e oxidativa do GLP.
- Teste de catalisadores com outros metais como Pt, Rh e Pd suportados em sistemas $\text{CeZr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas reações de reforma do GLP. Além disso, pode-se avaliar o efeito da variação da porcentagem de cério-zircônio na alumina a fim de promover um aumento significativo nas propriedades redox das amostras.

ANEXOS

PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A- Perovskita LaNiO_3 (245,6 g/mol)

Peso Molecular dos elementos:

La: 138,91 g/mol

Ni: 58,69 g/mol

O: 16,0 g/mol

Para 1,0 g de catalisador:

Cálculo para lantânio:

245,6 g LaNiO_3 ----- 138,91 g La

1,0 g LaNiO_3 ----- X

X=0,5656 g de La

433,01 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 138,91 g La

Y ----- 0,5656 g La

Y= 1,7631 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1,7631 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 99% pureza

Z ----- 100% pureza

Z= 1,7809 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para o níquel:

245,6 g LaNiO_3 ----- 58,69 g Ni

1,0 g LaNiO_3 ----- X

X=0,2389 g de Ni

290,81 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 58,69 g Ni

Y ----- 0,2389 g Ni

Y= 1,1840 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1,1840 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 97% pureza

Z ----- 100% pureza

Z= 1,2207 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

B- Perovskita $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ (245,66 g/mol)

Peso Molecular dos elementos:

La: 138,91 g/mol

Ni: 58,69 g/mol

O: 16,0 g/mol

Ce: 140,12 g/mol

Cálculo para lantânio:

245,66 g La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ ----- 131,96g La

1,0 g La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ ----- X

X= 0,5371 g de La

433,01 g La(NO₃)₃.6H₂O-----138,91g La

Y-----0,5371g La

Y= 1,6744 g de La(NO₃)₃.6H₂O

1,6744 g de La(NO₃)₃.6H₂O -----99% pureza

Z-----100% pureza

Z=1,6914g de La(NO₃)₃.6H₂O

Cálculo para o níquel:

245,66 g La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ ----- 58,69 g Ni

1,0 g LaNiO₃ ----- X

X=0,2389 g de Ni

290,81 g Ni(NO₃)₂.6 H₂O----- 58,69 g Ni

Y----- 0,2389 g Ni

Y=1,1840 g de Ni(NO₃)₂.6 H₂O

1,1840 g de Ni(NO₃)₂.6 H₂O ----- 97% pureza

Z ----- 100% pureza

Z= 1,2207 g Ni(NO₃)₂.6 H₂O

Cálculo para o cério:

245,66 g La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ ----- 7,01g Ce

1 g La_{0,95}Ce_{0,05}NiO₃ ----- X

X= 2,8535.10⁻² g Ce

548,23 g (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ ----- 140,12 g Ce

Y ----- 2,8535.10⁻² g Ce

Y= 0,1116 g de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆

0,1116 g de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆-----99% pureza

Z ----- 100% pureza

Z= 0,1127 g de (NH₄)₂Ce(NO₃)₆

C- Perovskita $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ (245,72 g/mol)

Peso Molecular dos elementos:

La: 138,91 g/mol

Ni: 58,69 g/mol

O: 16,0 g/mol

Ce: 140,12 g/mol

Cálculo para lantânio:

245,72 g $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ ----- 125,01 g La

1,0 g $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ ----- X

X = 0,5087 g de La

433,01 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 138,91 g La

Y ----- 0,5087 g La

Y = 1,5859 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1,5859 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 99% pureza

Z ----- 100% pureza

Z = 1,6018 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para o níquel:

245,72 g $\text{La}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{NiO}_3$ ----- 58,69 g Ni

1,0 g LaNiO_3 ----- X

X = 0,2388 g de Ni

290,81 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 58,69 g Ni

Y ----- 0,2388 g Ni

Y = 1,1835 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1,1835 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 97% pureza

Z ----- 100% pureza

Z = 1,2201 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Cálculo para o cério:

245,72 g $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ ----- 14,01 g Ce

1 g $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ ----- X

X = $5,702 \cdot 10^{-2}$ g Ce

548,23 g $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ----- 140,12 g Ce

Y ----- $5,702 \cdot 10^{-2}$ g Ce

Y = 0,2231 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

0,2231 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ----- 99% pureza
 Z ----- 100% pureza
 Z= 0,2253 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

D- Perovskita $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$ (243,03 g/mol)

Peso Molecular dos elementos:

La: 138,91 g/mol

Ni: 58,69 g/mol

O: 16,0 g/mol

Sr: 87,60 g/mol

Cálculo para lantânio:

243,03 g $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$ ----- 131,96g La
 1,0 g $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$ ----- X
 X= 0,5429 g de La

433,01 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 138,91g La
 Y----- 0,5429g La
 Y= 1,6926 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1,6926 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 99% pureza
 Z----- 100% pureza
 Z= 1,7096g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

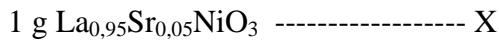
Cálculo para o níquel:

243,03 g $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$ ----- 58,69 g Ni
 1,0 g LaNiO_3 ----- X
 X= 0,2414 g de Ni

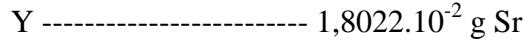
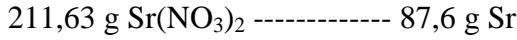
290,81 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 58,69 g Ni
 Y----- 0,2414 g Ni
 Y= 1,1961 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1,1961 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- 97% pureza
 Z----- 100% pureza
 Z= 1,2331 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

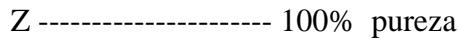
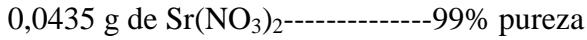
Cálculo para o estrôncio:



$$X = 1,8022 \cdot 10^{-2} \text{ g Sr}$$



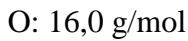
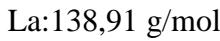
$$Y = 0,0435 \text{ g de Sr}(\text{NO}_3)_2$$



$$Z = 0,04398 \text{ g de Sr}(\text{NO}_3)_2$$

E- Perovskita $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{NiO}_3$ (240,47 g/mol)

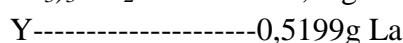
Peso Molecular dos elementos:



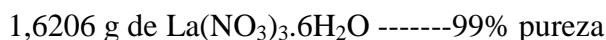
Cálculo para lantânio:



$$X = 0,5199 \text{ g de La}$$

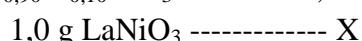


$$Y = 1,6206 \text{ g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$



$$Z = 1,6370 \text{ g de La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Cálculo para o níquel:



$$X = 0,2441 \text{ g de Ni}$$



$$Y = 1,2093 \text{ g de Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

1,2093 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ ----- 97% pureza
 Z ----- 100% pureza
 $Z = 1,2467 \text{ g } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$

Cálculo para o estrôncio:

240,47 g $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{NiO}_3$ ----- 8,76 g Sr
 1 g $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{NiO}_3$ ----- X
 $X = 3,6428 \cdot 10^{-2} \text{ g Sr}$

211,63 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ----- 87,6 g Sr
 Y ----- $3,6428 \cdot 10^{-2} \text{ g Sr}$
 $Y = 0,0880 \text{ g de } \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

0,0880 g de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ----- 99% pureza
 Z ----- 100% pureza
 $Z = 0,0889 \text{ g de } \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$

- Cromatograma:

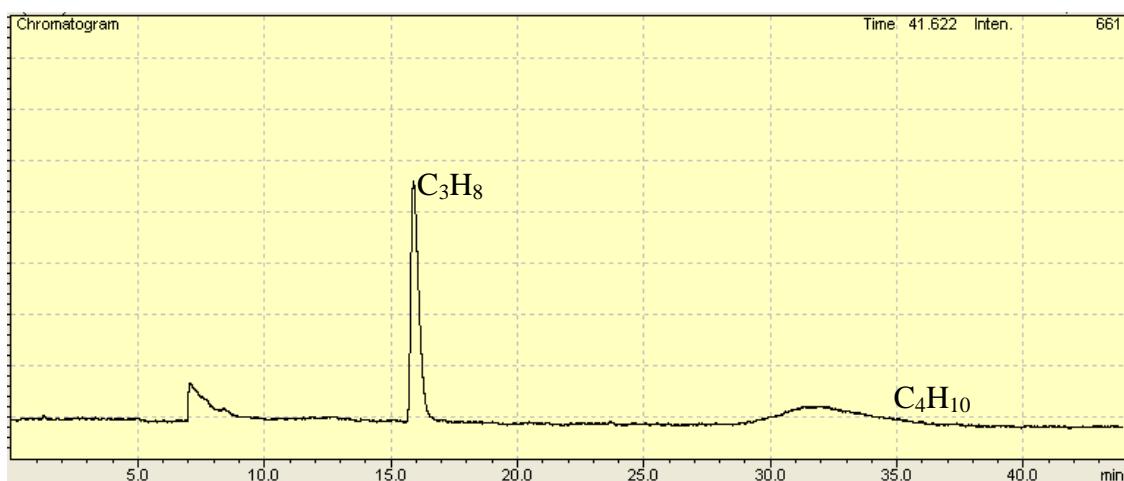


Figura 1.A: Cromatograma

- Condições Experimentais para os Testes Catalíticos (Reforma a vapor do GLP e Reforma oxidativa do GLP):

- Temperatura do detector de condutividade térmica: 533 K
- Corrente do detector: 35 mA
- Fluxo total: 30 mL/min
- Coluna: Carboxen 1010 Plot (Supelco)

Programação de Temperatura:

- a) 348K durante 5 minutos
- b) Aquecimento a 513 K (21,5 K/min)

- c) Tempo a 513 K: 39,67 minutos
- d) Tempo total da análise: 44,67 minutos

Programação de Pressão:

- a) 102,7 psi durante 5 minutos
- b) Aumento da pressão a 206,8 psi (13,44 psi/min)
- c) Tempo a 206,8 psi: 39,67 min
- d) Tempo total da análise: 44,67 minutos
- e) Gás de arraste: Ar (30 mL/min)

- Vazão de alimentação: GLP/H₂O: 1,0/7,0

GLP: 10 mL/min C₄H₁₀ e 10 mL/min C₃H₈

H₂O: 140 mL/min (Bomba: 0,1 mL/min)

Vazão total: 200 mL/min

Equações:

- As frações molares de H₂, CO, CH₄ e CO₂ em base seca e as conversões de C₄H₁₀ e C₃H₈ obtidas experimentalmente são apresentadas nas equações a seguir:

$$y_i = \frac{N_i}{\left(\sum_{j=1}^N N_j \right)}$$

$$\% C_4H_{10} = \frac{((nC_4H_{10})_{\text{entrada}} - (nC_4H_{10})_{\text{saída}}) * 100}{(nC_4H_{10})_{\text{entrada}}}$$

$$\% C_3H_8 = \frac{((nC_3H_8)_{\text{entrada}} - (nC_3H_8)_{\text{saída}}) * 100}{(nC_3H_8)_{\text{entrada}}}$$

Sendo que N_i e N_j são o número de mols das espécies i e j no fluxo de saída do reator (H₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀), respectivamente. Para o sistema de reações da reforma oxidativa do GLP acrescentou-se o composto O₂.

- A seletividade para coque C_(s) foi calculada pela equação a seguir:

$$\text{Seletividade} C_{(s)} = \frac{\text{Número de mols de } C_{(s)}}{\text{Número de mols totais dos produtos}}$$

Tabela: Número de mols obtido no equilíbrio de H_2 , $\text{C}_{(s)}$, CH_4 , CO e CO_2 nas mesmas condições reportadas na Tabela 4.4.

T=773,15 K				
	A	B	C	D
H_2	2,1217	2,0278	1,8894	1,7748
CH_4	1,4109	1,3181	1,1925	1,0928
CO	0,0272	0,0266	0,0255	0,0246
CO_2	0,2047	0,2064	0,2171	0,2152
$\text{C}_{(s)}$	1,8612	1,9657	2,0869	2,1640
H_2O	3,064	3,0751	3,0647	3,0386
T=873,15 K				
	A	B	C	D
H_2	4,3990	4,2332	3,9827	3,7741
CH_4	1,0582	1,0060	0,9298	0,8680
CO	0,7135	0,6960	0,6669	0,6413
CO_2	0,6478	0,6637	0,6777	0,6861
$\text{C}_{(s)}$	1,0763	1,1539	1,2460	1,3067
H_2O	1,4835	1,4950	1,4974	1,4892
T=973,15 K				
	A	B	C	D
H_2	6,9371	6,6905	6,3168	6,0018
CH_4	0,1222	0,1193	0,1127	0,1086
CO	1,9275	1,9326	1,9244	1,9073
CO_2	0,3767	0,3857	0,3983	0,4059
$\text{C}_{(s)}$	1,0779	1,0839	1,0836	1,0772
H_2O	0,8227	0,8152	0,7975	0,7797
T=1073,15 K				
	A	B	C	D
H_2	7,7096	7,4517	7,0564	6,7227
CH_4	0,0099	0,0098	0,0094	0,0089
CO	2,9954	3,0095	3,0067	2,9870
CO_2	0,1155	0,1195	0,1245	0,1237
$\text{C}_{(s)}$	0,3781	0,3800	0,3798	0,3774
H_2O	0,2665	0,2693	0,2646	0,2587
T=1173,15 K				
	A	B	C	D
H_2	7,9147	7,6562	7,2570	6,9191
CH_4	0,0009	0,0009	0,0008	0,0008
CO	3,3606	3,3799	3,3781	3,3588
CO_2	0,0285	0,0289	0,0301	0,0308
$\text{C}_{(s)}$	0,1101	0,1105	0,1102	0,1093
H_2O	0,0820	0,0825	0,0806	0,0789

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, K., GAMMAN, J., FÖGER, K., **Demonstration of LPG-fueled solid oxide fuel cell systems**, Solid State Ionics, v. 152– 153, p. 485– 492, 2002.

AHMED, S., KRUMPELT, M. **Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, v. 26, p. 291-301.

AIDU QI., WANG, S., FU, G., NI, C., WU, D., **La–Ce–Ni–O monolithic perovskite catalysts potential for gasoline autothermal reforming system**, Applied Catalysis A: General, v. 281, p. 233–246, 2005.

ALVAREZ, S.P.P. **Catalizadores del Tipo Perovskita para La oxidación de CO y Gas Natural**. Tese de Doutorado. Universidad Autonoma de Madrid. 1999.

ANDERSON, M.T., VAUGHEY, J.T., POEPPELMEIER, K.R., Chemistry of Materials, v.5. p.151, 1993.

AVCI,A.K., TRIMM, D.L., AKSOYLU, A.E., ONSAN, Z.I, **Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts**, Applied Catalysis A: General, v.258, P. 235–240, 2004.

AYABE, S., OMOTO, H., UAKA, T., KIKUCHI, R., SASAKI, K., TERAPKA, Y., EGUCHI, K. **Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts**. Applied Catalysis A: General, v. 241, p. 261–269, 2003.

BANGALA, D.N., ABATZOGLOU, N., CHORNET, E. **Steam reforming of naphthalene on Ni-Cr/Al₂O₃ catalysts doped with MgO, TiO₂, and La₂O₃**, Journal AIChE, v.44, p.927-936, 1998.

BIALOBOK, B., TRAWCZYNSKI, J., MISTA, W., ZAWADZKI, M., **Ethanol combustion over strontium and cerium doped LaCoO₃ catalysts**. Applied Catalysis B: Environmental, v.72, p. 395-403, 2007.

BIALOBOK, B., TRAWCZYNSKI, J., RZADKI, T., MISTA, W., ZAWADZKI, M., **Catalytic combustion of soot over alkali doped SrTiO₃**. Catalysis Today, v.119, p. 278-285, 1997.

BOROWIECKI, T., GOLEBIAWSKI, A., RYCZKOWSKI, J., STASINSKA,B, **The influence of promoters on the coking rate of nickel catalysts in the steam reforming of hydrocarbons**. Studies in Surface Science and Catalysts, v. 119, p. 711-716, 1998.

BOROWIECKI, T., GRZEGORCZYK, W., DENIS, A., GOLEBIOWSKI, A, **Resistance to coking determination by temperature programmed reaction of n-butane with steam**, Catalysis Letters, v. 79, p. 119-124, 2002.

BREEN, J.P., BURCH, R., COLEMAN, H.M. **Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications.** *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, V. 39, P. 65–74.

CARLINO, S. **Education in Chemistry**, v. 34, p.135, 1997.

CHEN, S.Q., WANG, H., LIU, Y. **Perovskite La-St-Fe-O (St=Ca, Sr) supported nickel catalysts for steam reforming of ethanol: The effect of the A site substitution.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 7995 – 8005, 2009.

CHEN, W-H., LIN, M-R., LU, J-J., CHAO, Y., LEU, T-S., **Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction.** *International Journal of Hydrogen Energy*, , v. 35, p. 11787 – 11797, 2010.

CORBO, P., MIGLIARDINI, F., **Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 55 – 66, 2007.

DIAS, J. A. C., ASSAF, J. M, **Autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals.** *Journal of Power Sources*, v. 130, p. 106-110, 2004.

DRY, M.E., **The Fischer-Tropsch process: 1950-2000.** *Catalysis Today*, v. 71, p.227-241, 2002.

FARIA, E. C., **Produção de hidrogênio a partir do metano e do GLP usando catalisadores de Ni/CeZrO₂ /Al₂O₃.** *Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense*, p.100,2012.

FARIA, W.L.S., DIEGUEZ, L.C., SCHMAL, M., **Autothermal reforming of propane for hydrogen production over Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 85, p. 77-85, 2008.

FERNÁNDEZ-GARCIA, M., MARTINEZ-ARIAS, A., IGLESIAS-JUEZ, A. BERLVER, C., HUNGRÍA, A.B., CONESA, J.C., SORIA, J., **Structural Characteristics and Redox Behavior of CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ Supports.** *Journal of Catalysis*, v.194. p.385-392, 2000.

FERRADON, M., KROPF, A.J., KRAUSE, T., **Bimetallic Ni-Rh catalysts with low amounts of Rh for the steam and autothermal reforming of n-butane for fuel cell applications.** *Applied Catalysis A: General*, p.1-8, 2010.

FONSECA, A., ASSAF, E.M., **Production of the hydrogen by methane steam reforming over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors.** *Journal of Power Sources*, v. 142, p. 154–159, 2005.

FORNI, L., OLIVA, C., VATTI, F.P., KANDALA, M.A., EZERETS, A.M., VISHNIAKOV, A.V., Applied Catalysis B: Environmental, v. 269, p. 269-276, 1996.

GARCÍA DE LA CRUZ, R.M., FALCON,H., PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G., **Role of bulk and surface structures of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskite-type oxides in methane combustion.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 33, p. 52-61, 2001.

GÖKALILER, F., ÇAGLYAN, B. S., ONSAN, Z. I., AKSOYLU, A. E., **Hydrogen production by autothermal reforming of LPG for PEM fuel cell applications.** International Journal of Hydrogen Energy, v.33, p.1383-1391, 2008.

GROVEN, L.J., PUSZYNSKI, J.A., **Combustion synthesis and characterization of nickel aluminide-carbon nanotube composites.** Chemical Engineering Journal, v. 183, p.515-525,2012.

HOLLAND, T.J., REDFREN, S.A.T., **Unit sell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics.** Mineralogical Magazine, v. 61, p. 65-77,1997.

IGLESIAS-JUEZ,A., MARTÍNEZ-ARIAS, A., FERNÁNDEZ-GARCIA, M., **Metal promoter interface in $\text{Pd}/(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: effect of thermal aging.** Journal of Catalysis, v. 221, p. 148-161,2004.

KANG,I., BAE, J., **Autothermal reforming study of diesel for fuel cell application.** Journal of Power Sources, v. 159, p. 1283–1290,2006.

KHALESI, A., ARANDIYAN, H.R., PARVARÍ, M., **Effects of Lanthanum Substitution by Strontium and Calcium in La-Ni-Al Perovskite Oxides in Dry Reforming of Methane.** Chinese J. Chem. Eng., v.29, p. 960-968, 2008.

LADAVOS, A.K. PORNONIS, P.J., **Comparative study of the solid-state and catalytic properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\lambda}$ perovskitas ($x=0.0-1.50$) prepared by the nitrate and citrate methods.** Jornal of the chemical Society. Faraday Transactions, v. 87(19), p.3291-3297, 1991.

LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S., **Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria.** Journal of Power Sources, v. 158, p. 1348–1357, 2006.

LAOSIRIPOJANA, N., SUTTHISRIPOK, W., CHAROJROCHKUL, S., ASSABUMRUNGRAT, S., **Steam reforming of LPG over Ni and Rh supported on Gd-CeO_2 and Al_2O_3 : Effect of support and feed composition.** Fuel , v. 90, p. 136-141, 2011.

LAOSIRIPOJANA, N., SUTTHISRIPOK, W., KIM-LOHSOONTORN, P., ASSABUMRUNGRAT, S., **Reactivity of Ce-ZrO_2 (doped with La-, Gd-, Nb-, and Sm-) toward partial oxidation of liquefied petroleum gas: Its**

application for sequential partial oxidation/steam reforming. International Journal of Hydrogen Energy xxx, P. 1-10, 2010.

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

LIM, S-S., LEE, H-J., MOON, D-J., KIM, J-H., PARK, N-C., SHIN, J-S., KIM, Y-C., **Autothermal reforming of propane over Ce modified Ni/LaAlO₃ perovskite-type catalysts.** Chemical Engineering Journal, v. 152, p. 220–226, 2009.

LIMA, S.M. **Preparação e aplicação de óxidos tipo perovskita La_{1-x} Ce_x NiO₃ e La_{1-x} CaNiO₃ para obtenção de gás de síntese a partir do metano.** Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, p.103, 2006.

LIMA, S.M., CRUZ, I.D., JACOBS, G., DAVIS, B.H., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., **Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst.** Journal of Catalysis, v. 257, p. 356–368, 2008.

LIMA, S.M., SILVA, A.M., COSTA, L.O.O., ASSAF, J.M., JACOBS, G., DAVIS, B.H., MATTOS, L.V., NORONHA, F.B., **Evaluation of the performance of Ni/La₂O₃ catalyst prepared from LaNiO₃ perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol.** Applied Catalysis A: General, v. 377, p.181–190, 2010.

LIU, S., XU, L., XIE, S., WANG, Q., XIONG, G., **Partial oxidation of propane to syngas over nickel supported catalysts modified by alkali metal oxides and rare-earth metal oxides.** Applied Catalysis A: General, v. 211, p. 145–152, 2001.

LUCRÉDIO, A.F., BELLIDO,J.D.A., ASSAF, E.M., **Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions.** Applied Catalysis A: General , v. 388, P. 77–85, 2010.

MARQUEVICH, M., MEDINA, F., MONTANÉ, D. **Hydrogen production via steam reforming of sunflower oil over Ni/Al catalysts from hydrotalcite materials.** Catalysis Communications 2, v.2, p. 119-124, 2001.

MATTOS, L.V., RODINO, E., RESASCO, D.E., PASSOS, F.B., NORONHA, F.B., **Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce–ZrO₂ catalysts.** Fuel Processing Technology, v. 83, p. 147– 161, 2003.

MELO, F., MORLANÉS, N., **Naphtha steam reforming for hydrogen production.** Catalysis Today, v. 107–108, p. 458–466, 2005.

MELO, F., MORLANÉS, N., **Study of the composition of ternary mixed oxides: Use of these materials on a hydrogen production process.** Catalysis Today, v. 133–135, p. 374–382, 2008.

MODAFFERI, V., PANZERA, G., BAGLIO, V., FRUSTERI, F., ANTONUCCI, P.L., **Propane reforming on Ni–Ru/GDC catalyst: H₂ production for IT-SOFCs under SR and ATR conditions.** *Applied Catalysis A: General*, v. 334, p. 1–9, 2008.

MOON, D.J. **Hydrogen Production by Catalytic Reforming of Gaseous Hydrocarbons (Methane & LPG).** *Catal. Surv. Asia*, v.12, p. 188-202, 2008.

NATESAKAHWAT, S., WATSON, R.B., WANG, X.Q., OZKAN, U.S., **Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming.** *Journal of Catalysis*. v. 234, p. 496-508,2005.

NIELSEN, J.R.R. *Journal of catalysis*, v. 209, p.305-312, 2009.

OTSUKA, K., WANG, Y., SUNADA, E., YAMANAKA, I., **Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide.** *Journal of Catalysis*., v. 175, p. 152-160, 1998.

PEÑA, M.A., FIERRO, J.L.G., **Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides.** *Chemical Reviews*, v. 101, p.1981-2017, 2001.

PINO, L., VITA, A., CIPITÌ, F., LAGANÀ, M., RECUPERO, V., **Catalytic Performance of Ce_{1-x}Ni_xO₂ Catalysts for Propane Oxidative Steam Reforming.** *Catalysis Letters*, v. 122, p. 121–130, 2008.

PINO, L., VITA, A., CIPITÌ, F., LAGANÀ, M., RECUPERO, V., **Performance of Pt/CeO₂ catalyst for propane oxidative steam reforming.** *Applied Catalysis A: General*, v. 306, p. 68–77, 2006.

PORTA, P., DE ROSSI, P., FATICANTI, M., MINELLI,G., PETTITI, I., LISI, L., TURCO, M., *Journal of Solid State Chemistry*, v.146. p.292-298, 1999.

RABERG, L.B., JENSEN, M.B., OLSBYE, U., DANIEL, C., HAAG, S., MIRODATOS, C., SJASTAD, A.O., **Propane dry reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts: Influence of support and operating parameters on catalyst activity and stability.** *Journal of Catalysis*, v. 249, p. 250–260, 2007.

RIAL,C., AMADOR, U., VAREZ, A., MORAN, E., ALARIO-FRANCO, M.A., **Room temperature lithium reduction of La₂MO_{4+δ} (M=Cu, Ni).** *Solid States Ionic*., v. 63-65, p. 907-914, 1993.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., ANDERSON, J.R., BOUDART, M., *Catalysis: Science and Technology*, Berlim, , v.5, p. 1-117, 1984.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., SEHESTED, *Advanced in Catalysis*. v. 47, p.65, 2002.

ROYER, S., ALAMDARI, H., DUPREZ, D., KALIAGUINE, S., **Oxygen storage capacity of La 1-xA'_xBO₃ perovskites (with A' = Sr, Ce; B = Co, Mn)—relation with catalytic activity in the CH₄ oxidation reaction.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 58, p. 273–288, 2005.

RYNKOWSKI, J., SAMULKIEWICZ, P., LADAVOS, A.K., POMONIS, P.J., **Catalytic performance of reduced $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ perovskite-like oxides for CO_2 reforming of CH_4 .** *Applied Catalysis A: General*, v. 263, p. 1–9, 2004.

SADI, F., DUPREZ,D., GÉRARD,F., MILOUDI, A., **Hydrogen formation in the reaction of steam with Rh/CeO_2 catalysts: a tool for characterizing reduced centres of ceria.** *Journal of Catalysis*, , v. 213, p. 225-234, 2003.

SCHLECHT, W.G., **Calculation of density from X-ray data.** *American Mineralogist*,, v. 29, p.108-110, 1944.

SEIYAMA, T., YAMAZOE, N., EGUCHI, K., **Characterization and Activity of Some Mixed Metal Oxide Catalysts.** *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 24, p.19, 1985.

SILBEROVA, B., VENVKI, H.J., HOLMEN,A., **Production of hydrogen by short contact time partial oxidation and oxidative steam reforming of propane.** *Catalysis Today*, v. 99, p. 69-76, 2005.

SILVA, P.P., SILVA, F.A., SOUZA, H.P., LOBO, A.G., MATTOS, L.V.,NORONHA, F.B., HORI, C.E., **Partial oxidation of methane using $\text{Pt/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts – Effect of Preparations Methods.** *Catalysis Today*, v.107-108, p. 734-740, 2005.

SIMONETTI, D.A., KUNKES, E.L., DUMESIC, J.A., **Gas-phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon-supported platinum and platinum-rhenium catalysts.** *Journal of Catalysis*,, v. 247, p. 298-306, 2007.

SMITH J.M., VAN NESS, H.C., ABBOT, M.M. **Introduction for Chemical Engineering Thermodynamics.**, Rio de Janeiro, LTC, 2007.

SONG, Z., NISHIGUCHI, H., LIU, W., **A CO-TAP study of the reducibility of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}(\text{Pd})\text{O}_{3+\delta}$ perovskites.** *Applied Catalysis A: General*. v. 306, p. 175-183, 2006.

SORIA, M.A., MATEOS-PEDRERO, C., GUERRERO-RUIZ,A., RODRÍGUEZ-RAMOS, I., **Thermodynamic and experimental study of combined dry and steam reforming of methane on $\text{Ru/ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ catalyst at low temperature.** *International Journal of Hydrogen Energy* , v. 36, p.5212-5220, 2011.

SUZUKI, T., IWANAMI, H., YOSHINARI, T., **Steam reforming of kerosene on $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ catalyst to yield hydrogen.** *International Journal of Hydrogen Energy* , v. 25, p.119-126, 2000.

SUZUKI, T., IWANAMI, H-I., IWAMOTO, O., KITAHARA, T., **Pre-reforming of liquefied petroleum gas on supported ruthenium catalyst.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, p. 935 – 940, 2001.

TABATA, K., MATSUMOTO, I., KOHICKI, S., MISONO, M., **Catalytic properties and surface states of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$** . Journal of material science, v. 22, p. 4031-4035, 1987.

TEJUCA, L.G., FIERRO, J.L.G., TASCÓN, J.M.D., Advanced in Catalysis, v.36, p.237, 1989.

THOMAS, J. M., THOMAS, J.W., **Principles and practice of heterogeneous catalysis**. 4º reimpressão NewYork, VCH Publishers Inc. 2008, 325 p.

TWU, J., GALLAGHER, P.K., **Properties and Applications of Perovskite-Type oxides**. Marcel Dekker, INC., p. 1-2, 1993.

URASAKI, K., SEKINE, Y., KAWABE, S., KIKUCHI, E., MATSUKATA, M., **Catalytic activities and coking resistance of Ni/perovskites in steam reforming of methane**. Applied Catalysis A: General, v. 286, p. 23–29, 2005.

URASAKI, K., TOKUNAGA, K., SEKINE, Y., MATSUKATA, M., KIKUCHI, E., **Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides**. Catalysis Communications, v. 9, p. 600–604, 2008.

VALDERRAMA, G., GOLDWASSER, M.R., NAVARRO, C.U., TATIBOUET, J.M., BERRAULT, J., BATIOT-DUPEYRAT,C., MARTÍNEZ,F., **Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides**. Catalysis Today , v. 107–108, p. 785–791, 2005.

VAN KEULEN, A.N.J., HEGARTY, M.E.S., ROSS, J.R.H., OOSTERKAMP, P.F.V., **The development of platinum-zirconia catalysts for the CO_2 reforming of methane**. Studies in Surface Science and Catalysis., v.107, p. 537-546, 1997.

VANNICE, M.A. ,**The catalytic synthesis of hydrocarbons from carbon monoxide and hydrogen**. Catal. Rev. Sci. Eng., v. 14, p.91-153, 1976.

VORONIN, V.I., BERGER, I.F., CHEREPANOV, V.A., GAVRILOVA, L.Y.A., PETROV, A.N., ANCHAROV, A.I., TOLOCHKO, B.P., NIKITENKO, S.G., **Neutron diffraction synchrotron radiation and EXAFS spectroscopy study of crystal structure peculiarities of the lanthanum nickelates $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_y$ ($n=1,2,3$)**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A., v. 470, p. 202-209, 2001.

WALAS S.M, **Phase Equilibria in Chemical Engineering**, Butterworth-Heinemann, Boston, 1985.

WANG, W., WANG, N., ZHAO, J., WANG, L., **Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production**. International Journal of Hydrogen Energy. v. 35, p. 12800 – 12810, 2010.

WANG, Y., SHAH, N., HUFFMAN, G.P., **Simultaneous production of hydrogen and carbon nanostructures by decomposition of propane and cyclohexane**

over alumina supported binary catalysts. Catalysis Today, v. 99, p. 359–364, 2005.

XAVIER, T.P., Reforma de biogás para produção de hidrogênio usando catalisadores tipo perovskitas a base de lantânio e níquel, dopados com cério. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, p.89, 2011.

YAO, M.H., BAIRD, R.J., KUNZ, F.W., HOOST, T.E., An XRD and TEM Investigation of the Structure of Alumina-Supported Ceria-Zirconia. Journal of Catalysis, v. 166, p. 67-74, 1997.

YIN, X., HONG, L., Partial oxidation of methane to syngas over the catalyst derived from double perovskite $(La_{0.5} Sr_{0.5})_2FeNiO_{6-\delta}$. Applied Catalysis A: General, v. 371, p. 153-160, 2009.

YOUNG-SAM, O., HYUN-SEOG, R., KI-WON, J., YOUNG-SOON, B., A highly active catalyst, Ni-Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃, for on-site H₂ generation by steam methane reforming: pretreatment effect. International Journal of Hydrogen Energy, v. 28, p. 1387-1392, 2003.

ZANG, L., WANG, X., TAN, B., OZKAN, U.S., Effect of preparation method on structural characteristics and propane steam reforming performance of Ni-Al₂O₃ catalysts. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, V. 297, p. 26–34, 2009.

ZENG, G., TIAN, Y., LI, Y., Thermodynamic analysis of hydrogen production for fuel cell via oxidative steam reforming of propane. International Journal of Hydrogen Energy. v. 35, p. 6726 – 6737, 2010.

ZHANG, B., TANG, X., LI, Y., XU, Y., SHEN, W., Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. International Journal of Hydrogen Energy. v. 3