



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



**REFORMA A VAPOR DO PROPANO COM CAPTURA DE DIÓXIDO DE
CARBONO UTILIZANDO CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL E ÓXIDO DE
CÁLCIO**

Uberlândia

2019



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



Reforma a vapor do propano com captura de dióxido de carbono utilizando catalisadores a base de níquel e óxido de cálcio

Ana Caroline Pereira Oliveira

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carla Eponina Hori

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

Uberlândia - MG

2019

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

O48r
2019 Oliveira, Ana Caroline Pereira, 1993-
Reforma a vapor do propano com captura de dióxido de carbono utilizando catalisadores a base de níquel e óxido de cálcio [recurso eletrônico] / Ana Caroline Pereira Oliveira. - 2019.

Orientadora: Carla Eponina Hori.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.3012>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. 2. Hidrogênio. 3. Catalisadores. 4. Processos químicos. I. Hori, Carla Eponina, 1965-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

Rejâne Maria da Silva – CRB6/1925



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

ATA DE DEFESA

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 13/2019, PPGEQ				
Data:	Oito de julho de dois mil e dezanove	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	11:20
Matrícula do Discente:	11722EQU002				
Nome do Discente:	Ana Caroline Pereira Oliveira				
Título do Trabalho:	Reforma a vapor do propano com captura de dióxido de carbono utilizando catalisadores a base de níquel e óxido de cálcio				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Produção de hidrogênio por reações de reforma de hidrocarbonetos				

Reuniu-se no Anfiteatro 5O-C, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Sandra Cristina Dantas - ICTE/UFTM; Érika Ohta Watanabe - FEQUI/UFU e Carla Eponina Hori - PPGEQ/UFU, orientadora da candidata.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Profa. Dra. Carla Eponina Hori, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Carla Eponina Hori, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/07/2019, às 11:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sandra Cristina Dantas, Usuário Externo**, em 08/07/2019, às 11:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Ohta Watanabe, Professor(a) do Magistério Superior**, em 08/07/2019, às 11:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1358508** e o código CRC **2CCC95BE**.

Aos meus pais, minha inspiração diária.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e forças para chegar até aqui.

Aos meus pais, Maria Rejane e Carlos Antônio, que sempre acreditaram em mim, me apoiaram, aconselharam e me incentivaram. Devo tudo que sou a vocês, Obrigada!

Aos meus irmãos, Pedro e Ana Laura, e demais familiares, por me incentivarem, e mesmo distantes, se fazerem tão presentes.

Ao Paulo Rogério, por toda companhia, cuidado, apoio e amor, mesmo à distância na maior parte do tempo. Obrigada, é maravilhoso ter você ao meu lado.

À Prof^a Dr^a Carla Eponina Hori, pela confiança no meu trabalho, por toda sua disponibilidade, orientação, conversas e conselhos.

Aos amigos e colegas de laboratório, Lucas Gomes, Dyovani, Ana Soldan, Rafael, Sarah, Lucas Mendes e Carolina, pelos ótimos momentos, boas conversas, risadas, companhia e ajuda nesses quase dois anos de mestrado. Em especial, agradeço aos amigos Lucas Gomes e ao Dyovani, por me ajudarem em todas as muitas dúvidas que tive e por terem tanta paciência comigo. Obrigada!

Aos amigos que conheci ao ingressar no mestrado da UFU, por proporcionarem dois excelentes anos de vivência aqui e por toda parceria. A Isabela e a Suellen, por serem as melhores companheiras de apartamento e amigas que eu poderia encontrar. Vou sentir saudade do dia-a-dia com vocês.

Aos meus amigos, pelo apoio e compreensão da minha ausência em momentos importantes, por distância ou tempo curto. E também pelos momentos incríveis de diversão, afeto e companheirismo.

Aos professores que tive até chegar aqui, por todo apoio e dedicação ao transmitirem seus conhecimentos em sala de aula.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
Capítulo 1. INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	4
2.2. O Hidrogênio como combustível	4
2.3. Produção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor do propano	6
2.4. CaO: Material utilizado como adsorvente de CO ₂	8
2.5. Reforma a vapor de hidrocarbonetos com captura de CO ₂	11
2.6. Estabilizantes para catalisadores bifuncionais utilizados na reação de reforma a vapor com captura de CO ₂	14
Capítulo 3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1. Materiais e equipamentos utilizados	22
3.2. Preparação dos Catalisadores	23
3.3. Caracterização dos Catalisadores	24
3.4. Testes de Captura de Dióxido de Carbono	30
3.5. Análise termodinâmica da reforma a vapor do propano com captura de CO ₂	32
3.6. Testes Catalíticos	34
Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
Capítulo 5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	76
5.1. Conclusão:	76
5.2. Sugestões para trabalhos futuros:	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
APÊNDICE	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Conteúdo energético de diferentes combustíveis (NI <i>et al.</i> , 2006).	5
Tabela 2.2. Capacidade de adsorção de CO ₂ e energia de regeneração dos óxidos metálicos (adaptado de FENG; AN; TAN, 2007).	11
Tabela 3.1. Composição mássica teórica de preparação dos catalisadores.	24
Tabela 3.2. Percentual mássico teórico após a calcinação dos catalisadores sintetizados.	24
Tabela 3.3. Frações molares de alimentação utilizadas para a análise termodinâmica da reação de reforma do propano sem e com captura de CO ₂	34
Tabela 4.1. Diâmetro médio de cristalito e dispersão de Ni ⁰ após a redução dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.	39
Tabela 4.2. Diâmetro médio de cristalito de CaO e NiO dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaSi e Ni/CaZr, respectivamente, no início de cada ciclo.	49
Tabela 4.3. Coeficientes angulares das curvas de carbonatação. Comparação entre o 1º e o 20º ciclo e normalização considerando-se os percentuais de CaO livre em cada catalisador.	53
Tabela 4.4. Máximo CO ₂ absorvido por grama de catalisador no 1º e 20º ciclos.	55
Tabela 4.5. Máximo CO ₂ absorvido por grama de CaO presente no catalisador, conversão de carbonatação e perda de capacidade de sorção do 1º para o 20º ciclo.	56
Tabela 4.6. Quantidade de carbono depositado sobre os catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, por hora de reação de reforma e regeneração.	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Ciclo sustentável do Hidrogênio como vetor energético (Adaptado de MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2005).....	5
Figura 2.2. Reforma a vapor do propano: Mols de H ₂ produzido por mol de propano alimentado em função da S/PR e da temperatura (WANG <i>et al.</i> , 2010).....	7
Figura 2.3. Variação de massa <i>versus</i> tempo e ciclo de carbonatação/calцинаção (T _{carbonatação} = 650 °C, 5 min; T _{calцинаção} = 850 °C, 5 min) (GRASA <i>et al.</i> , 2006).....	9
Figura 2.4. Concentração dos gases na saída do reator durante a reforma a vapor com captura de CO ₂ . T = 650 °C, S/C = 4, massa de catalisador = 2 g, Fluxo Ar = 100 ml/min, Fluxo CH ₄ = 10 ml/min (RADFARNIA; ILIUTA, 2014).....	13
Figura 2.5. Fenômeno de sinterização do CaO (A) e função do inerte no suporte (B). Legenda: Azul: partículas de CaO, cinza: partículas de CaCO ₃ , laranja: partícula de inertes (HU <i>et al.</i> , 2016).....	15
Figura 2.6. Temperatura Tammann de diversos materiais (PHROMPRASIT <i>et al.</i> , 2017).....	15
Figura 2.7. Concentração de H ₂ e conversão de CH ₄ no 1º, 5º e 10º ciclo de reação de reforma a vapor com captura de CO ₂ . Massa de catalisador: 4 g; temperatura reacional: 600 °C; razão molar S/C: 3/1 (ZHAO <i>et al.</i> , 2016).....	17
Figura 2.8. Capacidades de captura de CO ₂ dos catalisadores contendo Zr-CaO, Ce-CaO e La-CaO em cada ciclo de carbonatação e regeneração (PHROMPRASIT <i>et al.</i> , 2017).	18
Figura 2.9. Composição dos produtos em função da temperatura, com pressão atmosférica e razão molar S/PR = 12. (A) reforma a vapor convencional e (B) reforma a vapor com captura de CO ₂ (WANG; WANG; WANG, 2011).....	20
Figura 3.1. Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do selênio) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro (RIBEIRO <i>et al.</i> , 2003).	27
Figura 3.2. Esquema e condições experimentais para os testes de carbonatação utilizando os catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi. Massa _{cat} ≅ 10 mg.....	31
Figura 3.3. Esquema e condições reacionais para os testes catalíticos dos catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi. Massa _{cat} = 2,7 g; S/C = 3.....	35
Figura 4.1. Difractogramas <i>ex situ</i> dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaSi e Ni/CaZr. .	38

Figura 4.2. Difratogramas <i>in situ</i> dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaSi e Ni/CaZr, respectivamente, durante o processo de redução dos catalisadores.....	40
Figura 4.3. Espectros na região de XANES na borda K do Ni, adquiridos durante e redução dos catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.....	41
Figura 4.4. Combinação linear com os espectros de referência Ni ²⁺ e Ni ⁰ na região de XANES na borda K do Ni, adquiridos durante a redução dos catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi.	43
Figura 4.5. Difratogramas de raios X <i>in situ</i> dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, durante o processo de carbonatação e regeneração dos materiais no primeiro ciclo. Condições experimentais: T _{carb} = 600 °C; T _{reg} = 800 °C; Fluxo: 30 ml/min CO ₂ 5% em He; W/F = 3,7 mg.min/ml.	45
Figura 4.6. Variação dos diâmetros de cristalito do CaO e CaCO ₃ durante o 1° ciclo dos testes de carbonatação e regeneração dos catalisadores.....	47
Figura 4.7. Comparação do difratogramas de raios X <i>in situ</i> dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, antes e após 5 ciclos de carbonatação/regeneração.....	48
Figura 4.8. Ciclos de captura de carbono realizados no ATG, para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente. Condições experimentais: T _{reação} = 600 °C; T _{regeneração} = 800 °C; Fluxo: 60 ml/min CO ₂ 15% em He.	51
Figura 4.9. Variação do percentual mássico no 1° e 20° ciclo de carbonatação e regeneração dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.	52
Figura 4.10. Comparação das capacidades de sorção de CO ₂ por grama de catalisador (A) e por grama de CaO presente nos catalisadores (B) Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.	55
Figura 4.11. Mols de H ₂ produzido por mol de propano alimentado na reação de reforma do propano convencional (SR) e com captura de CO ₂ (SESR). Comparação com os dados de Wang <i>et al.</i> (2011) para validação do software utilizado neste trabalho.....	58
Figura 4.12. Distribuição de produtos predita no equilíbrio termodinâmico para a fase <i>pre-breakthrough</i> e <i>post-breakthrough</i> . Condições reacionais: T = 600 °C; P = 1 atm; S/C = 3.....	59
Figura 4.13. Produção de H ₂ prevista pelo equilíbrio termodinâmico em temperaturas de 400 à.....	60

Figura 4.14. Distribuição de produtos na reforma a vapor do propano com captura de CO ₂ (1° e 10° ciclos) para o catalisador de Ni/Ca. Condições reacionais: T _{reação} = 600 °C, propano/H ₂ O = 1/9. Legenda: ○: H ₂ ; □: CO; Δ: CO ₂ e ◊: CH ₄ .	61
Figura 4.15. Distribuição de produtos na reforma a vapor do propano com captura de CO ₂ (1° e 10° ciclos) para o catalisador de Ni/CaZr. Condições reacionais: T _{reação} = 600 °C, propano/H ₂ O = 1/9. Legenda: ○: H ₂ ; □: CO; Δ: CO ₂ e ◊: CH ₄ .	64
Figura 4.16. Distribuição de produtos na reforma a vapor do propano com captura de CO ₂ (1° e 10° ciclos) para o catalisador de Ni/CaSi. Condições reacionais: T _{reação} = 600 °C, propano/H ₂ O = 1/9. Legenda: ○: H ₂ ; □: CO; Δ: CO ₂ e ◊: CH ₄ .	66
Figura 4.17. Máxima pureza de H ₂ no <i>pre-breakthrough</i> e <i>post-breakthrough</i> de cada ciclo da reforma a vapor do propano com captura de CO ₂ . Legenda: □/■: Ni/Ca ○/●: Ni/CaZr e Δ/▲: Ni/CaSi.	69
Figura 4.18. Distribuição dos produtos H ₂ e CO ₂ nos 1° e 10° ciclos dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi. Legenda: ○: H ₂ (Ni/Ca); ●: H ₂ (Ni/CaZr); ⊖: H ₂ (Ni/CaSi); Δ: CO ₂ (Ni/Ca); ▲: CO ₂ (Ni/CaZr) e ⚠: CO ₂ (Ni/CaSi).	70
Figura 4.19. Mols de CO ₂ liberados durante a etapa de regeneração no 1° e 10° ciclos, para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente. Condições experimentais: T _{regeneração} = 800 °C, atmosfera inerte (Ar).	72
Figura 4.20. Imagens de MEV dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, realizadas antes dos ciclos e após 10 ciclos. Ampliação = 30000 vezes.	73
Figura 4.21. Variação do percentual mássico dos catalisadores usados Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi durante a queima de carbono no ATG.	74
Figura A.1. Variação do percentual mássico, em relação à quantidade de CaO, no 1° (preto) e 20° (vermelho) ciclo de carbonatação e regeneração dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.	83
Figura A.2. Distribuição dos produtos H ₂ e CO ₂ nos 1°, 5° e 10° ciclos para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi. Legenda: Círculo: H ₂ ; triângulo: CO ₂ ; ○: 1° ciclo; ◊: 5° ciclo e ●: 10° ciclo.	84

RESUMO

O uso de catalisadores bifuncionais para a captura de dióxido de carbono (CO_2) concomitante à reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos tem sido proposto como uma possível opção para melhorar o rendimento de hidrogênio (H_2) e diminuir as emissões de CO_2 . Neste trabalho, o desempenho dos catalisadores bifuncionais de Ni suportados em CaO, CaO- CaZrO_3 e CaO- Ca_2SiO_4 foi testado em ciclos de carbonatação e regeneração e de reforma a vapor do propano com captura de CO_2 . Os catalisadores foram sintetizados pelo método sol-gel e caracterizados usando técnicas de Difractometria de Raios-X *ex situ* e *in situ*, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Absorção de Raios-X *in situ*. Os testes de carbonatação mostraram que os catalisadores contendo ZrO_2 e SiO_2 foram mais estáveis termicamente. Esta melhora pode ser atribuída à minimização da sinterização do CaO, em decorrência da maior estabilidade térmica agregada pela formação do CaZrO_3 e Ca_2SiO_4 e por ambos evitarem o contato entre as partículas de CaO. O catalisador contendo sílica, apesar de possuir menor percentual de CaO livre, e portanto um menor período antes de atingir a saturação em termos da captura de CO_2 (*pre-breakthrough*), produziu H_2 com maior pureza, tanto no *pre-breakthrough* quanto no *post-breakthrough*, com purezas próximas a 95 e 80%, respectivamente. Já o catalisador contendo zircônia apresentou melhor captura de CO_2 desde o 2º ciclo de carbonatação, quando comparado ao catalisador de Ni/CaO, além de tempo de *pre-breakthrough* estável e em torno de 50 minutos. A formação dos óxidos mistos CaZrO_3 e Ca_2SiO_4 favoreceu a estabilidade térmica dos catalisadores tanto durante os testes de carbonatação, quanto durante os testes reacionais. Os testes de análise termogravimétrica (ATG) após os ciclos reacionais também mostraram que provavelmente a presença dos óxidos mistos CaZrO_3 e Ca_2SiO_4 nos catalisadores minimizou a formação de coque na superfície dos catalisadores, passando de 3,6 para 1,3 e 1,5 mgC/gcat/h, para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.

Palavras-chave: Hidrogênio, catalisadores bifuncionais de Ni, materiais à base de CaO, reforma a vapor melhorada com absorção.

ABSTRACT

The use of bifunctional catalysts to carbon dioxide (CO₂) capture with concomitant hydrocarbon steam reform has been proposed as a possible option to improve hydrogen yield (H₂) and decrease CO₂ emissions. In this study, the performance of bifunctional catalysts of Ni over CaO, CaO-CaZrO₃ and CaO-Ca₂SiO₄ were tested in CO₂ capture and sorption-enhanced steam propane reforming cycles. The catalysts were synthesized by sol-gel technique and characterized by X-ray Diffraction (XRD) ex situ and in situ, Scanning Electron Microscopy (SEM), and X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS) in situ. Both tests confirmed a significant improvement in the thermal stability of the catalysts containing ZrO₂ and SiO₂. The reason is the minimization of CaO sintering due to the higher thermal stability added by the formation of CaZrO₃ and Ca₂SiO₄ and avoiding contact between the CaO particles. The catalyst containing silica, although it has a lower percentage of free CaO, and a shorter period before saturation in terms of CO₂ capture (pre-breakthrough), produced a higher purity H₂, both in pre-breakthrough and post-breakthrough, with purities close to 95 and 80%, respectively. On the other hand, the catalyst containing zirconia showed better CO₂ capture since the second cycle than Ni/Ca catalyst and stable pre-breakthrough time, around 50 minutes. The formation of the mixed oxides CaZrO₃ and Ca₂SiO₄ favored the thermal stability of the catalysts both in the carbonation and reaction tests. The thermogravimetric (TGA) tests, after the reaction cycles, also showed that presence of the mixed oxides CaZrO₃ and Ca₂SiO₄ in the catalysts probably minimized formation of coke on catalysts surface, from 3.6 to 1.3 and 1.5 mgC/gcat/h, for the Ni/Ca, Ni/CaZr, and Ni/CaSi catalysts, respectively.

Keywords: Hydrogen, Ni bifunctional sorbent-catalyst, CaO-based materials, sorption enhanced steam reforming.

Capítulo 1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional global e a extensão das atividades industriais têm gerado uma grande demanda por energia. Atualmente, a principal fonte energética é o petróleo, de origem fóssil, o qual tem ocasionado impactos ambientais significativos devido às emissões de dióxido de carbono (CO₂) (NULLIS, 2018). Frente a este problema, tem-se buscado novas fontes de energia limpa.

O uso do hidrogênio (H₂) tem se mostrado uma alternativa promissora como vetor de energia, devido às suas características de alta densidade energética e queima limpa. Para tanto, muitas pesquisas estão sendo realizadas para o desenvolvimento de catalisadores e processos que permitam a produção de H₂ (PHROMPRASIT; POWELL; WONGSAKULPHASATCH, 2016; RYDÉN; RAMOS, 2012). Dentre as formas de obtenção de hidrogênio, a reforma a vapor convencional do metano (CH₄) é amplamente estudada (CHIODO *et al.*, 2017; FEIO *et al.*, 2007; GIULIANO *et al.*, 2016; PHROMPRASIT *et al.*, 2017), além de ser um método já empregado industrialmente. No entanto, o uso do metano ou gás natural possui algumas desvantagens, as instalações devem ser construídas próximas aos gasodutos, visto que armazenar e transportar gás natural gera alto custo e gasto de energia e a rede de distribuição de gás natural não é bem estabelecida, principalmente longe dos centros urbanos. Diante disto, o uso de outros hidrocarbonetos (HC) como o gás liquefeito de petróleo (GLP) tem despertado interesse da comunidade científica (HOU *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2017). O GLP é uma mistura de hidrocarbonetos constituída principalmente por propano (C₃H₈) e butano (C₄H₁₀), possui alta densidade energética, baixo teor de enxofre (S) em sua composição, fácil estocagem e transporte, devido à sua fácil compressibilidade (ZOU *et al.*, 2015). A reação de reforma a vapor convencional do GLP para a síntese de H₂ pode ser representada pelas reações de reforma a vapor de hidrocarbonetos (Equação 1.1) e de deslocamento da água, ou *water gas shift* (Equação 1.2) (TAN *et al.*, 2015):



A tecnologia de captura de dióxido de carbono (CO₂) concomitante à reação de reforma a vapor de HC tem sido proposta como uma possível opção para diminuir as emissões de CO₂ e melhorar o rendimento de H₂. O CO₂ é um dos produtos da reforma a

vapor de HC juntamente ao H₂, logo, em condições de equilíbrio, pelo Princípio de Le Chatelier, a remoção do dióxido de carbono favorece a produção de hidrogênio. Dentre as vantagens da reforma a vapor com captura de CO₂, comparada à reforma a vapor convencional, pode-se destacar: redução do espaço necessário para o processo, aumento da conversão de HC, maior rendimento de H₂ e redução de custos operacionais, pois as condições reacionais necessárias são mais brandas nesta reação (PHROMPRASIT; POWELL; WONGSAKULPHASATCH, 2016).

O material poroso mais estudado como sorvente de CO₂ é o óxido de cálcio (CaO). O CaO é um sorvente natural, que pode ser encontrado na forma de carbonato de cálcio (CaCO₃), também conhecido por calcário, ou dolomita (CaMg(CO₃)₂). A atratividade deste material está relacionada ao seu baixo custo de obtenção, alta capacidade de absorção/dessorção de CO₂ e cinética de reação adequada ao processo. A capacidade teórica de absorção do CaO é de 0,786 grama de CO₂ por grama de sorvente, enquanto as capacidades da dolomita e huntita (CaMg₃(CO₃)₄) são de 0,46 e 0,25g de CO₂/g de sorvente, respectivamente. O CaO passa a carbonato de cálcio (CaCO₃) após reagir com o CO₂ e é regenerado em altas temperaturas, completando o ciclo de carbonatação/calцинаção (ou regeneração), este processo está representado pela reação abaixo (Equação 1.3) (YANCHESHMEH; RADFARNIA; ILIUTA, 2016):



O desafio da utilização do CaO como sorvente se dá devido à sua baixa estabilidade térmica no decorrer do processo. Diante disto, muitos grupos têm estudado formas de aumentar a estabilidade do sorvente durante os ciclos. A introdução de óxidos no suporte, juntamente com o CaO, é uma delas. Entre os óxidos estudados, destacam-se óxido de magnésio (MgO), óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido de titânio (TiO₂), óxido de cério (CeO₂), óxido de zircônio (ZrO₂) e sílica (SiO₂), sendo os materiais Al₂O₃, MgO e ZrO₂ os principais e mais promissores estabilizantes estudados (YANCHESHMEH; RADFARNIA; ILIUTA, 2016).

Portanto, o objetivo deste trabalho é estudar catalisadores de níquel (Ni) suportado em CaO, CaO-CaZrO₃ e CaO-Ca₂SiO₄, nomeados como Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, avaliando e correlacionando as características físico-químicas com o desempenho bifuncional destes materiais. Tais catalisadores bifuncionais foram testados na

reação de reforma a vapor do propano, hidrocarboneto escolhido para representar o GLP neste estudo, com captura de CO_2 para a produção de H_2 , bem como no processo de carbonatação e regeneração. Também foram avaliados os efeitos da formação dos óxidos mistos CaZrO_3 e Ca_2SiO_4 , no desempenho e estabilidade do suporte contendo CaO no decorrer dos ciclos de reação com carbonatação e posterior calcinação. Como objetivos específicos, tem-se: síntese dos catalisadores bifuncionais Ni/Ca , Ni/CaZr e Ni/CaSi ; caracterização física e química destes materiais; testes de desempenho catalítico e capacidade de captura dos mesmos na reação de reforma a vapor do propano com captura de CO_2 .

Capítulo 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)

O Gás Liquefeito de Petróleo, também conhecido por gás de botijão ou gás de cozinha, é uma mistura de hidrocarbonetos constituída por uma proporção variável de propano, propeno, butano e buteno, que possui alta densidade energética e baixo teor de enxofre (S) em sua composição (PETROBRÁS, 2013a). A grande vantagem do uso do GLP na produção de H₂ a partir da reação de reforma a vapor está na sua rede de armazenamento e distribuição bem estabelecida, sobretudo em regiões distantes dos grandes centros urbanos, refinarias ou gasodutos (TAN *et al.*, 2015; ZOU *et al.*, 2015).

A queima do GLP é mais limpa que outros combustíveis mais pesados, com nível reduzido de emissão de gases como SO_x e NO_x, além de produzir menores níveis de emissão de CO_x, devido a sua alta razão molar H₂/C. Apesar de ser gasosa nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), esta mistura de hidrocarbonetos pode ser liquefeita por processos de resfriamento e/ou compressão sem grandes dificuldades. Desta forma, o GLP pode ser facilmente armazenado e transportado como líquido e quando liberado, é vaporizado e queimado como gás (PETROBRÁS, 2013b).

2.2. O Hidrogênio como combustível

O interesse no uso do hidrogênio (H₂) como fonte e transportador de energia elétrica está relacionado à sua alta capacidade energética, presença em abundância na superfície terrestre, reciclabilidade e por não ser um poluente, visto que sua queima tem como produto apenas água (H₂O) (MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2005; PHROMPRASIT *et al.*, 2017).

A **Figura 2.1** apresenta a síntese do H₂ a partir da fotocatalise da água, da eletrólise da água ou também da reforma de HC, fontes primárias de energia. O hidrogênio é um transportador de energia, que pode ser usado na geração de eletricidade, em transporte, residências e demais estabelecimentos, dos setores consumidores de energia. A queima do H₂ tem como subproduto apenas a água, por este motivo pode-se assumir que o mesmo possui queima limpa, completando seu ciclo sustentável.

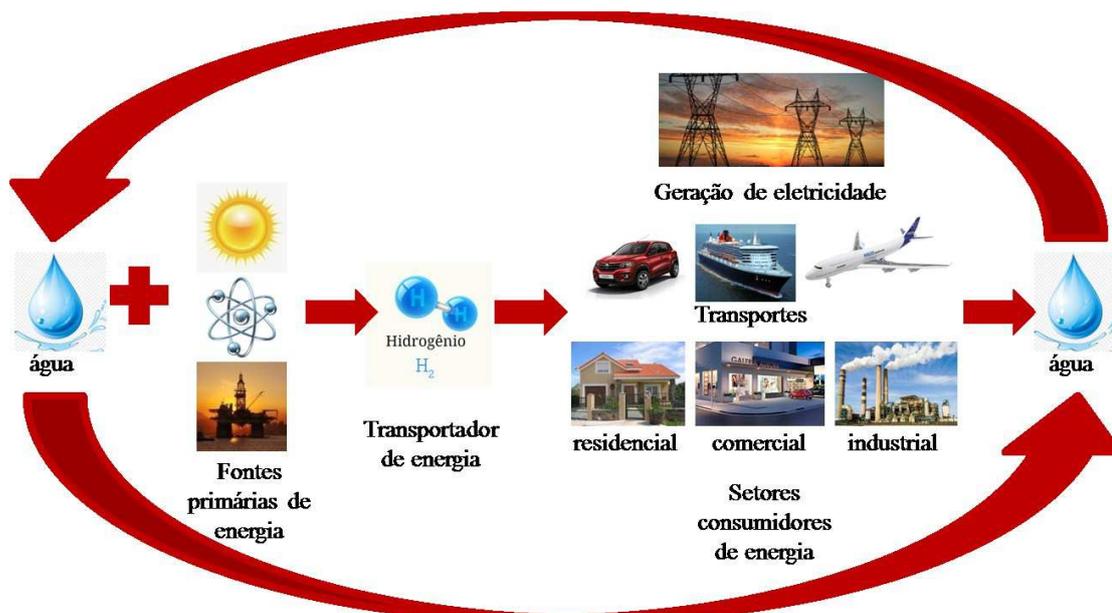


Figura 2.1. Ciclo sustentável do Hidrogênio como vetor energético (Adaptado de MOMIRLAN; VEZIROGLU, 2005).

Independente da fonte, o hidrogênio possui alto conteúdo energético por massa, se comparado a outros combustíveis. Esta diferença entre os valores energéticos está apresentada na **Tabela 2.1**, na qual pode-se notar que o H₂ apresenta mais que o dobro do conteúdo energético de combustíveis como gás natural, propano e gasolina.

Tabela 2.1. Conteúdo energético de diferentes combustíveis (NI *et al.*, 2006).

Combustível	Conteúdo energético (MJ/kg)
Hidrogênio	120,0
Gás Natural	54,4
Propano	49,6
Gasolina de aviação	46,8
Gasolina automotiva	46,4
Diesel automotivo	45,6
Etanol	29,6
Metanol	19,7
Carvão	27,0
Madeira (seca)	16,2
Bagaço	9,6

2.3. Produção de Hidrogênio a partir da reforma a vapor do propano

Dentre as formas de obtenção de H₂, destacam-se: eletrólise e fotocatalise da água, reforma a vapor, reforma parcial oxidativa e reforma autotérmica de hidrocarbonetos. A reforma a vapor envolve a reação entre água e hidrocarbonetos na presença de um catalisador, para produzir CO e H₂. As Equações 2.1, 2.2 e 2.3 descrevem a reforma a vapor do propano, esta inclui a reação de reforma (2.1) e a reação de deslocamento de água (2.2), ou do inglês *water gas shift* (WGS), a Equação 2.3 é a combinação destas. Embora a reação de reforma do propano exija mais energia térmica que a reação de reforma do metano, visto que é uma reação fortemente endotérmica, ela gera mais hidrogênio. Esta reação possui baixo custo e ampla gama de aplicações, além de já existir infraestrutura suficiente para sua implementação (JO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2017).



A literatura apresenta vários trabalhos de reforma a vapor de propano visando à produção de hidrogênio e não é o objetivo dessa dissertação fazer uma ampla revisão desse tópico. Dessa maneira, foram escolhidos apenas alguns artigos representativos para exemplificar os tipos de trabalhos já publicados. Wang *et al.* (2010) realizaram o estudo termodinâmico das reações de reforma seca (*dry reforming - DR*) e a vapor (*steam reforming - SR*) do propano. O equilíbrio termodinâmico foi calculado a partir da minimização da energia livre de Gibbs, variando a pressão (1 – 5 atm), temperatura (700 – 1100 K), razão molar entre CO₂ e propano (C/PR, 1 – 12) e razão molar entre vapor e propano (S/PR, 1 – 18). Segundo os autores, o estudo termodinâmico mostrou que a SR produz H₂ de maior pureza que a DR. A pressão ideal para ambos os processos é a pressão atmosférica e as condições ótimas previstas para a reforma a vapor do propano são temperaturas entre 925 e 975 K e razão molar S/PR de 12 à 18 (ou seja, S/C entre 4 e 6). A **Figura 2.2** relaciona a quantidade de mols de H₂ produzido por mol de propano alimentado em função da S/PR e da

temperatura. Em razões molares acima de $S/PR = 6$, a formação de carbono na superfície do catalisador e consecutiva desativação do mesmo é consideravelmente minimizada, segundo o estudo.

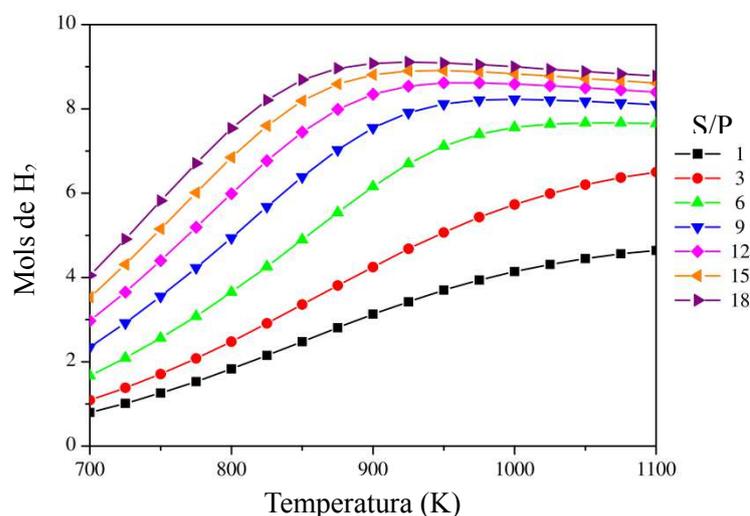


Figura 2.2. Reforma a vapor do propano: Mols de H_2 produzido por mol de propano alimentado em função da S/PR e da temperatura (WANG *et al.*, 2010).

Do *et al.* (2017) investigaram o efeito da acidez do catalisador no desempenho para a reforma a vapor do propano, visando à produção de H_2 . Neste estudo, foram utilizados catalisadores de Ni suportados em $K/AlSi_xO_y$, variando a razão Si/Al . Os testes catalíticos foram realizados em um reator de quartzo de leito fixo, utilizando 1 grama de catalisador. A atividade catalítica dos catalisadores foi testada em temperaturas de 200 a 800 °C, com intervalos de 50 °C, a razão molar S/PR utilizada foi de 1/6 ($S/C = 2$) e a velocidade espacial horária do gás (GHSV) foi de 5300 h^{-1} . Os pesquisadores concluíram que os suportes contendo SiO_2 ou Al_2O_3 puros não possuíam atividade catalítica na reação. O catalisador de $NiO/K-AlSi_xO_y$ apresentou bons resultados se comparado aos catalisadores $NiO/K-SiO_2$ e $NiO/K-Al_2O_3$, devido à acidez adequada de seus sítios ativos, obtida adicionando-se Al e Si ao suporte $AlSi_xO_y$. O catalisador $NiO/K-AlSi_{0,5}O_y$ apresentou a melhor atividade catalítica, não havendo formação de coque sobre o catalisador, mesmo após 10 h. Além disso, foi obtida uma conversão de 100% de propano e pureza de hidrogênio superior a 84% dos produtos.

Faria *et al.* (2016) estudaram o desempenho dos catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 e $Ce_xZr_{1-x}O_2/Al_2O_3$ ($x = 1$ e 0,5) na reforma a vapor do GLP. Todos os catalisadores foram preparados contendo 10% de Ni em massa. Uma mistura de gases contendo 45% C_3H_8 ,

41% C₄H₁₀ e 14% Ar foi utilizada para representar o GLP. Os testes reacionais foram realizados em um reator de quartzo de leito fixo, em pressão atmosférica, contendo 10 mg de catalisador. Primeiramente, o catalisador foi reduzido sob uma atmosfera de H₂, a 1073 K, durante 1 h. A reação ocorreu a 873 K, com WHSV = 14,31 min⁻¹, razão molar S/C_nH_{n+2} = 7 (S/C = 2) e fluxo total alimentado de 200 ml/min. Segundo os autores, esta razão molar de S/C favorece a formação de coque, logo, eles investigaram a resistência dos catalisadores à esta formação. O catalisador de Ni/Al apresentou uma desativação significativa durante a reação de reforma a vapor, já os catalisadores de Ni/Ce/Al e Ni/CeZr/Al, apresentaram um pequeno decréscimo em suas conversões durante todo o tempo de reação. Uma explicação plausível para essa menor desativação dos catalisadores à base de céria está na mobilidade do O₂. O carbono pode reagir com o oxigênio do suporte, produzindo CO e inibindo a deposição de carbono. As vacâncias de oxigênio geradas são reabastecidas pelo vapor d'água alimentado, mantendo o mecanismo redox ativo. O catalisador Ni/Al não apresenta mobilidade de oxigênio como os materiais de céria, logo, o carbono pode se acumular na superfície das partículas de Ni ou levar ao crescimento de filamentos de carbono, desativando o catalisador.

2.4. CaO: Material utilizado como adsorvente de CO₂

Atualmente, a necessidade de redução das emissões de CO₂, um dos principais gases responsáveis pelo efeito estufa, tem impulsionado pesquisas nesta área. A redução da emissão de CO₂ pode ser alcançada de três maneiras: redução do consumo de energia, utilizando sistemas energeticamente mais eficientes, redução da intensidade de formação de CO₂, empregando fontes alternativas de energia e redução das emissões, por captura de dióxido de carbono (SALAUDEEN; ACHARYA; DUTTA, 2018). Neste contexto, materiais adsorventes de CO₂, utilizados na captura e sequestro, têm sido estudados (FENG; AN; TAN, 2007; LUO *et al.*, 2014; MARTINI *et al.*, 2017).

Entre os sorventes de CO₂, os materiais à base de CaO têm sido os mais investigados, devido à sua alta capacidade de sorção, cinética adequada, baixo custo e por apresentarem-se termodinamicamente favoráveis em temperaturas superiores a 500 °C. O CaO possui boas propriedades termodinâmicas e químicas, bem como melhor capacidade de regeneração, se comparado à maioria dos outros óxidos metálicos utilizados como sorventes na captura de CO₂ (ILIUTA, 2017). Além disto, o CaO é amplamente utilizado com adsorvente devido ao

seu baixo custo e grande disponibilidade, baixa toxicidade, benignidade ambiental, adaptabilidade em aplicações de leito fluidizado, boa cinética de absorção e dessorção, possibilidade de reutilização dos materiais, eficácia na remoção de CO₂ dos gases de combustão em tecnologias de produção de hidrogênio e bom desempenho em temperaturas elevadas. O CaO reage com CO₂ em temperaturas elevadas, formando o CaCO₃ (Equação 1.3), sua capacidade teórica de carbonatação é de 0,785 g (Tabela 2.2). O sorvente carbonatado se decompõe durante a calcinação e então, regenerado à CaO, pode ser reutilizado para posterior adsorção de CO₂. Este processo de carbonatação e regeneração também é conhecido por *calcium looping technology* (tecnologia de *looping* de cálcio) (RYDÉN; RAMOS, 2012; SALAUDEEN; ACHARYA; DUTTA, 2018).

Grasa *et al.* (2006) estudaram a capacidade de sorção de CO₂ pelo CaO em séries longas de carbonatação/calcinação. Os ciclos de carbonatação e regeneração foram determinados com auxílio do ATG, pela análise termogravimétrica. Primeiramente, uma quantidade próxima a 15 mg de material foi colocada no equipamento ATG e exposta a um fluxo de nitrogênio (N₂). A etapa de carbonatação ocorreu sob um fluxo de CO₂ diluído em ar, com temperatura igual a 650 °C por 5 minutos. A calcinação ocorreu a 850 °C por 5 minutos, em atmosfera inerte. A **Figura 2.3** apresenta o perfil de variação de massa por tempo e ciclo obtido. A partir dos dados por eles apresentados, os pesquisadores concluíram que o decaimento da capacidade máxima de carbonatação ocorre independentemente do tipo de calcário e condições do processo, principalmente no decorrer de um número muito grande de ciclos. Segundo os autores, a conversão de carbonatação inicia próxima a 0,78 e diminui drasticamente nos primeiros 20 ciclos, tendendo a estabilizar ao longo dos ciclos posteriores em torno de uma conversão residual, próxima a 0,075-0,08.

Massa de amostra (mg)

Carbonatação rápida

Carbonatação

Calcinação

Número do ciclo

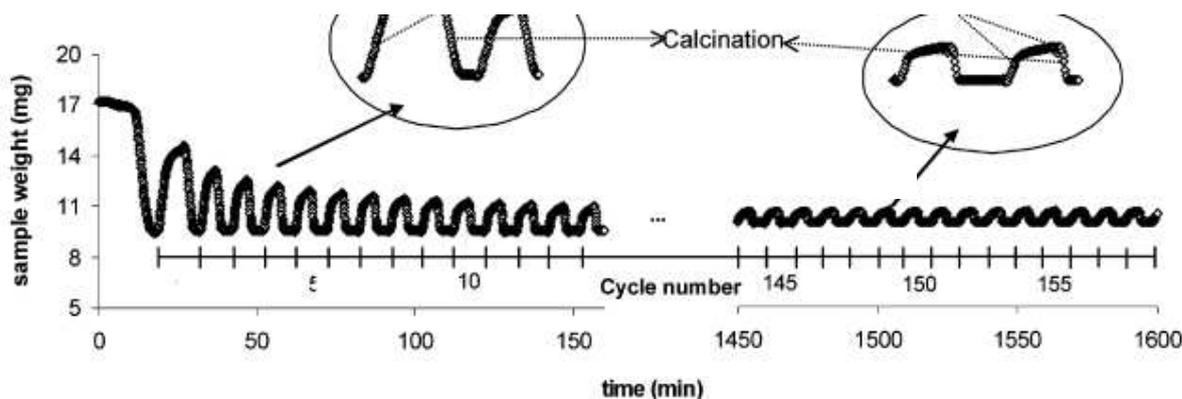


Figura 2.3. Variação de massa *versus* tempo e ciclo de carbonatação/calцинаção ($T_{\text{carbonatação}} = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 min; $T_{\text{calцинаção}} = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 min) (GRASA *et al.*, 2006).

A reação de carbonatação envolve duas etapas: a etapa rápida, controlada pela reação química entre o CaO e o CO₂ e a etapa lenta, limitada pela difusão do CO₂ no material (VALVERDE, 2013), estas estão indicadas na **Figura 2.3**. Geralmente, há uma espessura crítica da camada de produto, a partir da qual, a carbonatação passa da etapa controlada pela reação química para a etapa controlada pela difusão. Segundo Salaudeen *et al.* (2018), pesquisadores relataram espessuras críticas médias da camada de CaCO₃ produzido de 38 à 50 nm. Alguns modelos cinéticos foram desenvolvidos e modificados para prever o comportamento da carbonatação e estão apresentados na literatura. Entre os modelos, o mais clássico, usado para descrever a reação entre partícula e fluido, é o modelo de núcleo de encolhimento (não reagido) “*shrinking core model*”, SCM (YAGI; KUNII, 1955).

Na literatura, alguns parâmetros referentes à carbonatação do CaO sofrem pequenas discrepâncias entre si, entre eles, a ordem de reação. Muitos estudos relatam uma reação de primeira ordem para a carbonatação (KHOSHANDAM; KUMAR; ALLAHGHOLI, 2010; YU *et al.*, 2012). Já outros pesquisadores, relataram uma reação de primeira ordem em pressões parciais de CO₂ menores para baixas concentrações de CO₂ e ordem zero para pressões parciais de CO₂ maiores para altas concentrações de CO₂ (NOURI; EBRAHIM, 2016; SUN *et al.*, 2008). Resultados apresentados por Grasa *et al.* (2009) indicaram uma reação de primeira ordem em pressões parciais de CO₂ de até 0,1 MPa.

Além do CaO, outros materiais foram estudados como adsorventes de CO₂. Entre estes, temos (FENG; AN; TAN, 2007):

i. Materiais microporosos e mesoporosos, que incluem sorventes à base de carbono (carbono ativado e fibra de carbono), estruturas moleculares de carbono, zeólitas e materiais mesoporosos quimicamente ou fisicamente modificados. Estes materiais possuem

capacidades de adsorção de CO₂ relativamente altas em temperaturas próximas à temperatura ambiente. No entanto, esta capacidade decai radicalmente com o aumento da temperatura, adquirindo capacidade de adsorção próxima à zero em temperaturas acima de 300 °C (YONG; MATA; RODRIGUES, 2002). Isso inviabiliza o uso destes materiais em reações de reforma com captura de CO₂, que requer ciclagens de temperatura acima de 600 °C.

ii. Óxidos metálicos, apresentados na **Tabela 2.2**, que possuem intensa interatividade com o CO₂ e aparentemente possuem capacidades de adsorção relativamente altas acima de 300 °C. No entanto, o desempenho dos óxidos metálicos em altas temperaturas não tem sido estudado, com exceção dos óxidos CaO e MgO.

Tabela 2.2. Capacidade de adsorção de CO₂ e energia de regeneração dos óxidos metálicos (adaptado de FENG; AN; TAN, 2007).

Óxido metálico	Densidade (g/cm³)	Capacidade de adsorção (g CO₂/g óxido)	Energia de regeneração (KJ/g CO₂)
Ag₂O	7,14	0,189	1,865
BaO	5,72	0,287	6,081
CaO	2,62	0,785	4,042
Cs₂O	4,36	0,156	9,279
K₂O	2,32	0,468	8,895
Li₂O	2,01	1,471	5,146
MgO	3,65	1,092	2,681
Na₂O	2,27	0,709	7,309
Rb₂O	3,72	0,235	9,172
SrO	4,70	0,425	5,249
ZnO	5,47	0,540	1,616

iii. Compostos semelhantes à hidrotalcitas, que pertencem a uma grande classe de argilas aniônicas e básicas, também conhecidas como hidróxidos duplos em camadas. Descobriu-se que estes compostos possuem boa capacidade de adsorção de CO₂ em temperaturas de 400 °C. A hidrotalcita promovida por K₂CO₃ foi desenvolvida e testada comercialmente no processo de reforma a vapor do metano para a produção de H₂ de alta

pureza (ZHANG *et al.*, 2016). No entanto, a capacidade da hidrotalcita em temperaturas elevadas não foi confirmada.

iv. Outros materiais, como K_2CO_3 e Na_2CO_3 , possuem adsorção de CO_2 rápida, porém, a regeneração destes materiais é lenta. Os materiais Li_2ZrO_3 ou Li_4SiO_4 possuem alta capacidade de adsorção de CO_2 em altas temperaturas. Aparentemente, os óxidos metálicos e Li_2ZrO_3/Li_4SiO_4 podem ser utilizados para captura de CO_2 (FENG; AN; TAN, 2007).

2.5. Reforma a vapor de hidrocarbonetos com captura de CO_2

A tecnologia de captura de dióxido de carbono (CO_2) concomitante à reação de reforma de hidrocarbonetos (HC) tem sido proposta como uma possível alternativa para diminuir as emissões de CO_2 e melhorar o rendimento e a pureza de H_2 . O CO_2 é um dos produtos da reforma a vapor de HC juntamente ao H_2 (Equações 1.1 e 1.2), logo, em condições de equilíbrio, pelo Princípio de *Le Chatelier*, a remoção do dióxido de carbono favorece a maior produção de H_2 . Este processo apresenta diversas vantagens frente à reforma a vapor convencional de HC, destacando-se: a redução do espaço necessário para o processo, aumento da conversão de HC, o maior rendimento à H_2 e a redução de custos operacionais, pois as condições reacionais necessárias são mais brandas nesta reação (PHROMPRASIT; POWELL; WONGSAKULPHASATCH, 2016)

O hidrocarboneto mais estudado para a reforma a vapor com captura de CO_2 é o metano (ANTZARA *et al.*, 2014; BARELLI *et al.*, 2008; GIULIANO *et al.*, 2016; PHROMPRASIT *et al.*, 2017; RADFARNIA; ILIUTA, 2014). Antzara *et al.* (2014) realizaram o estudo termodinâmico da reação de reforma a vapor do metano com captura de CO_2 e compararam com os resultados obtidos para a reação de reforma a vapor convencional do metano. As composições no equilíbrio foram calculadas a partir da minimização da energia livre de Gibbs, variando-se temperatura, pressão, razões molares de S/C, CaO/C e CaO/NiO. Os resultados da análise termodinâmica mostraram vantagens significativas da reação de reforma a vapor com captura de CO_2 em comparação à reação de reforma a vapor convencional para a produção de H_2 . A adição do CaO, sorvente de CO_2 , aumentou a conversão de metano em menores temperaturas e garantiu maior pureza do H_2 produzido. A partir dos dados termodinâmicos, foi elaborada uma faixa de valores ótimos de operação para a reação de reforma e a regeneração. Para a reação de reforma a vapor, temos: temperatura de reação (550-650 °C); pressão (1-4 atm); razão molar S/C (0,8-1) e razão molar NiO/CaO (0,2-

0,7). Já para a regeneração, temos: temperatura de regeneração (850-900 °C) e pressão próxima à atmosférica.

A reação de reforma a vapor com captura de CO₂ pode ser dividida em três partes, conhecidas por *pre-breakthrough*, *breakthrough* e *post-breakthrough* (**Figura 2.4**). Durante o *pre-breakthrough*, o catalisador possui capacidade para absorver todo o CO₂ gerado pela reação de reforma a vapor e a captura deste CO₂ favorece o aumento na produção de H₂, gerando, inclusive, um hidrogênio de maior pureza. Após esta etapa, o catalisador começa a saturar, e então, a capacidade de captura de CO₂ é diminuída gradativamente, período chamado de *breakthrough*. Quando o catalisador está totalmente saturado e não há captura do CO₂ gerado pela reação, pode-se dizer que a reação encontra-se na etapa de *post-breakthrough*, na qual a pureza e o rendimento de H₂ são diminuídos.

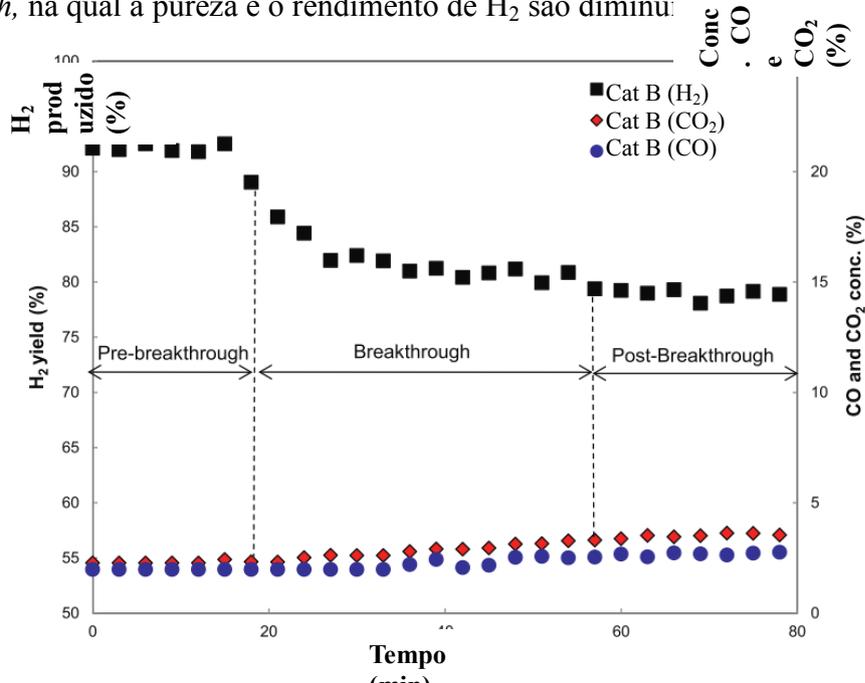


Figura 2.4. Concentração dos gases na saída do reator durante a reforma a vapor com captura de CO₂.

T =650 °C, S/C = 4, massa de catalisador = 2 g, Fluxo Ar = 100 ml/min, Fluxo CH₄ = 10 ml/min
(RADFARNIA; ILIUTA, 2014).

Rydén e Ramos (2012) estudaram a produção de H₂ a partir da reforma a vapor do metano com captura de CO₂, utilizando catalisadores de Ni com CaO. Os autores realizaram a análise termodinâmica e os testes reacionais para o processo. O desempenho teórico do processo apresentou melhores resultados em pressão atmosférica, gerando 2,8 mols H₂/mol CH₄ alimentado, com uma pureza superior a 98%. Os testes reacionais foram realizados em um reator tubular de quartzo, contendo 5 g de NiO e 10 g de CaO, em temperaturas entre 600

e 750 °C. A análise dos gases de saída do reator apontou um H₂ com pureza maior que 98%, com a reação realizada a 600 °C.

Giuliano *et al.* (2016) estudaram a reforma a vapor do metano com captura de CO₂ para a produção de H₂. Os catalisadores foram sintetizados a partir dos métodos de mistura e impregnação úmida e caracterizados de modo a avaliar a influência das propriedades estruturais do CaO no catalisador e a redutibilidade do Ni no processo. A capacidade de sorção dos materiais foi avaliada em testes de carbonatação/regeneração realizados no ATG, em 50 ciclos. Os autores compararam duas condições experimentais para a regeneração, com temperaturas de 850 ou 980 °C, e concluíram que a regeneração em temperatura mais branda confere menor perda na capacidade de absorção ao final dos 50 ciclos, além disto, os autores notaram a tendência à estabilização da capacidade de sorção após 20 ciclos de captura e regeneração. Para os testes reacionais, foi utilizado um reator de leito fixo de quartzo contendo de 200 à 500 mg de catalisador. As condições experimentais utilizadas foram: razão molar S/C igual a 3 e temperatura de reação igual a 650 °C. No estudo, catalisadores contendo 3 ou 10% de fase metálica (Ni) e 15, 30 ou 54% de CaO livre foram comparados. Segundo os autores, os catalisadores contendo apenas 15% de CaO apresentaram conversão de 100% do metano durante todos os ciclos, independente de terem 3 ou 10% de Ni. Entretanto, os catalisadores contendo 30 ou 54 % de CaO livre só atingiram 100% de conversão do metano quando possuíam 10% de Ni.

2.6. Estabilizantes para catalisadores bifuncionais utilizados na reação de reforma a vapor com captura de CO₂

No processo estudado, o CaO passa a carbonato de cálcio (CaCO₃), após a captura de CO₂, e é regenerado em altas temperaturas, completando o ciclo de carbonatação/calцинаção. Porém, apesar da alta capacidade de absorção de CO₂ inicial, este não possui boa estabilidade térmica. A redução da capacidade de captura no decorrer dos ciclos está relacionada ao aumento dos tamanhos de partículas de CaO e à formação de CaCO₃ sobre a superfície do CaO, que inibe a difusão e captura do CO₂ e sofrem o processo de sinterização. Assim, muitos pesquisadores têm estudado a adição de óxidos estabilizantes ao catalisador, que são inertes à captura de CO₂, mas garantem a minimização da sinterização e aglomeração das partículas de CaO e CaCO₃. Entre os estabilizantes estudados, estão Al₂O₃, ZrO₂, La₂O₃, CeO₂, MgO, SiO₂ e TiO₂ (CESÁRIO *et al.*, 2015; CO; BRODA; MÜLLER, 2014; HASHEM *et al.*, 2014; HU *et*

al., 2016; PHROMPRASIT *et al.*, 2017; PHROMPRASIT *et al.*, 2016; SALAUDEEN; ACHARYA; DUTTA, 2018).

A **Figura 2.5** exemplifica a função do inerte na minimização da sinterização. A adição destes materiais ao catalisador dificulta o contato entre as partículas de CaCO_3 e, por consequência, minimiza a sinterização no decorrer dos ciclos de carbonatação e regeneração em altas temperaturas. Sendo assim, após uma quantidade de ciclos, a capacidade de carbonatação dos catalisadores contendo os óxidos inertes será mantida e, portanto, maior do que a capacidade de carbonatação dos catalisadores apenas com CaO .

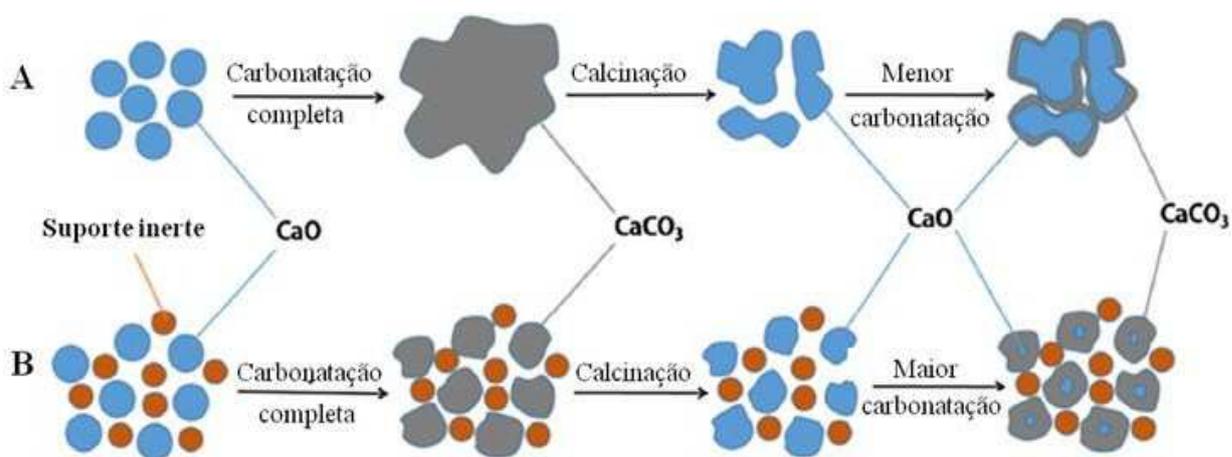


Figura 2.5. Fenômeno de sinterização do CaO (A) e função do inerte no suporte (B). Legenda: Azul: partículas de CaO , cinza: partículas de CaCO_3 , laranja: partícula de inertes (HU *et al.*, 2016).

A escolha dos materiais que conferem estabilidade térmica ao CaO é feita de acordo com a temperatura Tammann de cada um. A temperatura Tammamm é a mínima temperatura requerida para que moléculas, átomos ou íons adquiram energia suficiente para terem mobilidade em um sólido e, assim, participarem de reações e processos de sinterização. A **Figura 2.6** apresenta os valores de temperatura Tammann de diversos materiais.

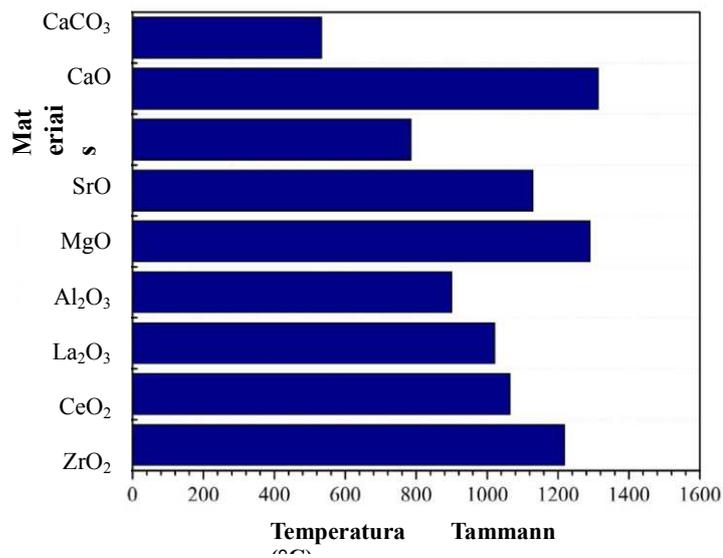


Figura 2.6. Temperatura Tammann de diversos materiais (PHROMPRASIT *et al.*, 2017).

O CaO possui temperatura Tammann igual a 1313 °C, valor consideravelmente alto, se comparado aos demais materiais apresentados. Porém, o CaCO₃ possui temperatura Tammann de 529 °C, logo, durante a regeneração, que ocorre geralmente em temperaturas superiores à 800 °C, as partículas de CaCO₃ estão mais suscetíveis a interagirem e sinterizarem. A adição de outros óxidos como ZrO₂ e SiO₂ ao catalisador contendo CaO possibilita a formação de óxidos mistos como CaZrO₃ e Ca₂SiO₄, que possuem temperaturas Tammann iguais a 1139 e 930 °C, respectivamente (ILIUTA, 2017; VALVERDE, 2013). Esta temperatura, superior à temperatura de regeneração dos catalisadores, é favorável ao processo, visto que garante a minimização da sinterização das partículas presentes no material.

Radfarnia e Iliuta (2014) estudaram a produção de H₂ a partir da reforma a vapor do metano com captura de CO₂, utilizando catalisadores bifuncionais de Ni suportados em CaO e Zr. Os autores estudaram a influência da concentração de Ni (13, 18 e 20,5 % em massa de NiO) no processo. O trabalho foi dividido em três etapas: primeiramente os materiais foram preparados, a partir da mistura úmida dos precursores e, então, foram devidamente caracterizados. A seguir, foram realizados testes de carbonatação/regeneração e testes reacionais com captura de CO₂. Os testes de carbonatação foram realizados em 25 ciclos utilizando-se o ATG. Aproximadamente 50 mg de amostra foi submetida à carbonatação, a 650 °C, sob um fluxo contendo 15% de CO₂ diluído em 150 ml/min de inerte, por 30 minutos. A regeneração da amostra ocorreu sob um fluxo de gás inerte, a 800 °C, durante 20 minutos. A partir dos dados obtidos, foi determinada a eficiência de captura de CO₂ de cada material.

Os testes reacionais foram realizados em um reator de leito fixo, contendo 2 g de catalisador, a razão molar S/C utilizada foi de 4 e as temperaturas determinadas para cada etapa dos ciclos foram as mesmas empregadas nos testes de carbonatação, os tempos de reação de reforma a vapor do metano e regeneração do catalisador foram 120 e 30 minutos, respectivamente. Segundo os autores, o catalisador contendo maior porcentagem de NiO (20,5% em massa) apresentou um desempenho superior aos demais catalisadores frente à reação de reforma a vapor do metano, produzindo um H₂ com pureza máxima de 92%, valor consideravelmente maior que o obtido pela reforma a vapor convencional com metano. Mesmo com um leve decréscimo na produção de H₂, foi obtida uma conversão de 99% de metano, com pureza de H₂ igual a 89% no restante do processo. Segundo o estudo, esta quantidade de níquel metálico no catalisador garantiu a menor formação e deposição de coque na superfície do catalisador.

Zhao *et al.* (2016) avaliaram o desempenho de catalisadores de Ni suportados em CaO estabilizado com CaZrO₃, sintetizados a partir da técnica de preparação por sol-gel. Os autores sintetizaram 7 catalisadores diferentes, sendo 6 deles suportados em CaO-CaZrO₃, variando a composição de Ni em 5, 10, 15, 20, 25 e 30% em massa, e um suportado apenas em CaO, com 15% de Ni. A **Figura 2.7** faz a comparação da concentração de H₂ na saída do reator nos ciclos 1, 5 e 10 da reação de reforma a vapor do metano com captura de CO₂. A partir destes dados, fica evidente o quanto a presença de um material estabilizante é diferencial no rendimento à H₂ e na conversão do metano durante todo o processo.

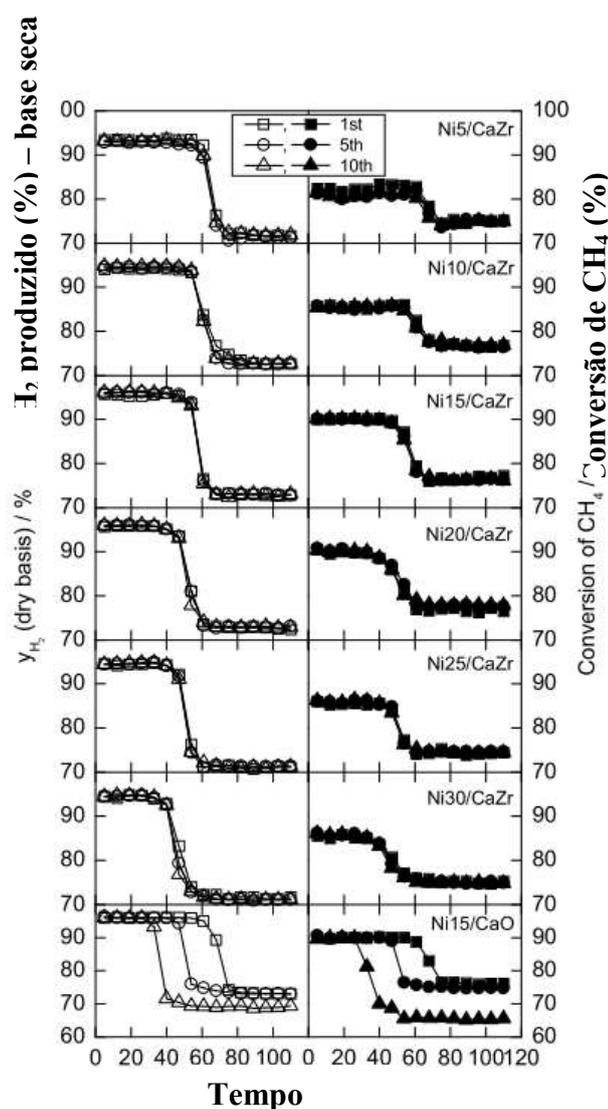


Figura 2.7. Concentração de H₂ e conversão de CH₄ no 1º, 5º e 10º ciclo de reação de reforma a vapor com captura de CO₂. Massa de catalisador: 4 g; temperatura reacional: 600 °C; razão molar S/C: 3/1 (ZHAO *et al.*, 2016).

Phromprasit *et al.* (2017) estudaram a reação de reforma a vapor do biogás com captura de CO₂ para a produção de hidrogênio. Os autores sintetizaram três catalisadores bifuncionais distintos, todos contendo Ni suportado em CaO, dopado com Zr⁴⁺, Ce⁴⁺ ou La³⁺. Primeiramente, os catalisadores foram testados quanto à capacidade de captura de CO₂, em 10 ciclos de carbonatação e regeneração. Os testes foram realizados em um reator de leito fixo de quartzo, cerca de 1 g de amostra passou por um pré-tratamento, a 850 °C e depois iniciou-se os ciclos de carbonatação e regeneração. A carbonatação foi realizada durante 30 minutos, sobre uma atmosfera inerte contendo 15% de CO₂, a 600 °C e 1 atm, já a regeneração ocorreu por 30 minutos, sobre gás inerte (N₂), para a dessorção do CO₂ capturado. A partir dos dados, foi constatado que os catalisadores contendo Zr-CaO e Ce-CaO apresentaram estabilidade na

capacidade de captura durante os 10 ciclos do teste passando de 0,30 para 0,29 $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{sorvente}}$ e de 0,22 para 0,23 $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{sorvente}}$, respectivamente. Já a amostra contendo La-CaO apresentou um decréscimo de 16% na capacidade de captura ao final dos 10 ciclos de carbonatação e regeneração. Segundo os autores, o melhor desempenho destes materiais deve-se ao armazenamento de oxigênio à baixa temperatura do Zr-CaO e do Ce-CaO, conforme caracterizado pela oxidação e redução à temperatura programada (TPRO). Este comportamento favorece a difusão do CO_2 da superfície para o *bulk* e do *bulk* para a superfície do CaO modificado. A Figura 2.8 apresenta as capacidades de captura de CO_2 de cada catalisador testado, a partir desta, é possível perceber a estabilidade dos catalisadores de Zr-CaO e Ce-CaO, e o decréscimo na capacidade de sorção do catalisador de La-CaO.

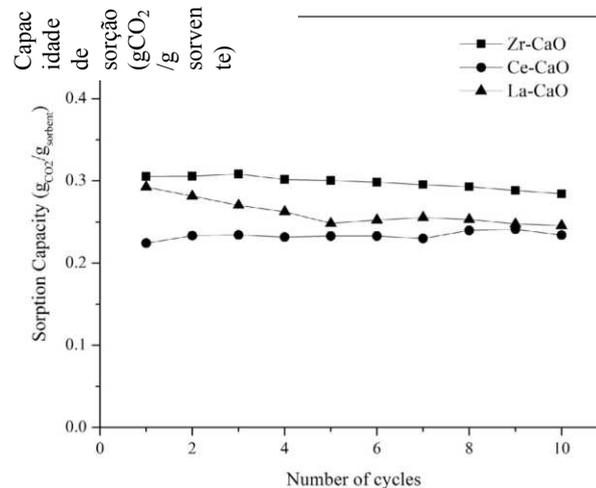


Figura 2.8. Capacidades de captura de CO_2 dos catalisadores contendo Zr-CaO, Ce-CaO e La-CaO em cada ciclo de carbonatação e regeneração (PHROMPRASIT *et al.*, 2017).

Na segunda parte do trabalho, os autores Phromprasit *et al.* (2017) realizaram os testes catalíticos de reforma a vapor do metano com captura de CO_2 . Foram utilizadas 2 gramas de cada amostra e os testes ocorreram em um reator de leito fixo feito de quartzo. Primeiramente, os catalisadores passaram por um processo de redução da fase metálica em uma atmosfera contendo 10% de H_2 em N_2 , a $850\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1h. A seguir, a temperatura foi ajustada para $600\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura utilizada na reação de reforma. Para simular o biogás, CH_4 e CO_2 foram alimentados em proporção molar igual a 3/2. A razão molar de alimentação entre vapor d'água e metano foi de 3/1, o fluxo total foi 50 ml/min e a pressão utilizada foi de 1 atm. Os resultados reacionais obtidos pelos catalisadores foram comparados com os

resultados obtidos pelo catalisador comercial de Ni/Al₂O₃, na reforma a vapor convencional do metano. O H₂ produzido a partir da reforma a vapor convencional apresentou pureza igual a 67%, já o H₂ obtido utilizando os catalisadores bifuncionais de Ni/Zr-CaO, Ni/Ce-CaO e Ni/La-CaO apresentou purezas de 85, 84 e 81%, respectivamente, durante os 30 minutos de *pre-breakthrough* do primeiro ciclo de reação. Durante o *pre-breakthrough* esta concentração de H₂ nos produtos é reduzida a aproximadamente 64% para os três catalisadores. Segundo os autores, há duas possíveis justificativas para o menor desempenho do catalisador de Ni/La-CaO em relação aos outros catalisadores. Primeiramente, este catalisador possui baixa capacidade de estocagem de oxigênio, levando à menor mobilidade de oxigênio, além disto, a concentração de CaO livre para a captura de CO₂ foi significativamente menor que nos outros materiais sintetizados. A partir deste estudo, os autores concluíram que a adição destes materiais inertes inibe a aglomeração das partículas de CaO ao longo dos ciclos, além de agirem como promotores de oxigênio, aumentando a estabilidade durante a carbonatação/regeneração e favorecendo a produção de H₂ nos ciclos reacionais.

De acordo com a literatura disponível, somente dois grupos de pesquisa reportaram estudos envolvendo a reforma a vapor do propano com captura de CO₂ (BURRA; GUPTA, 2017; WANG; WANG; WANG, 2011). No entanto, estes trabalhos deram maior ênfase à análise termodinâmica do processo e aos efeitos termodinâmicos de alguns parâmetros. Os autores não realizaram estudos experimentais utilizando catalisadores suportados em CaO e material estabilizante para esta reação, apenas Burra *et al.* (2017) reportaram resultados experimentais para a reforma a vapor do propano com captura de CO₂, porém utilizando um catalisador preparado à partir de uma mistura física, contendo CaO.

Wang *et al.* (2011) utilizaram o método da Minimização da Energia Livre de Gibbs para investigar e comparar os fatores termodinâmicos relacionados à reação de reforma a vapor convencional (SR) e com captura de CO₂ (SESR) do propano. Foram analisados os efeitos de temperatura, pressão, razão molar de alimentação entre vapor d'água e propano (S/PR) na reação de reforma e a formação de carbono. Segundo os autores, a pressão atmosférica e o S/PR igual a 12 (ou seja, S/C igual a 4) favoreceram ambas as reações estudadas. No entanto, para valores de S/PR iguais ou superiores a 6 não foram registradas formação de carbono significativa sobre o catalisador. Em relação à temperatura, para a SR, o valor favorável foi de 950 K, correspondendo a 9,1 mols de hidrogênio produzidos por mol de propano alimentado. Para a reação SESR a temperatura ótima de reação está em torno de 825 K, valor consideravelmente menor que o obtido para a reação de reforma a vapor

convencional. Os cientistas concluíram que o uso do CaO para a captura de CO₂ *in situ* pode aumentar consideravelmente a produção de H₂, se comparado à reação sem captura. A concentração de H₂ produzida pela reforma do propano, a 950 K, sem captura de CO₂ é somente de 74%, já pela reforma com captura, a 900 K, é de 99%. Por fim, concluiu-se também que, tanto para a SR quanto para a SESR, a razão S/PR mínima requerida para se evitar a formação de carbono é igual a 6. A **Figura 2.9** apresenta a composição dos produtos em função da temperatura, mantendo-se a pressão atmosférica e razão molar S/PR igual a 12. Estes resultados evidenciam a melhora causada pela adição do material adsorvente ao sistema de aumentar a pureza do H₂ produzido, também aumentou a conversão do propano em temperaturas menores.

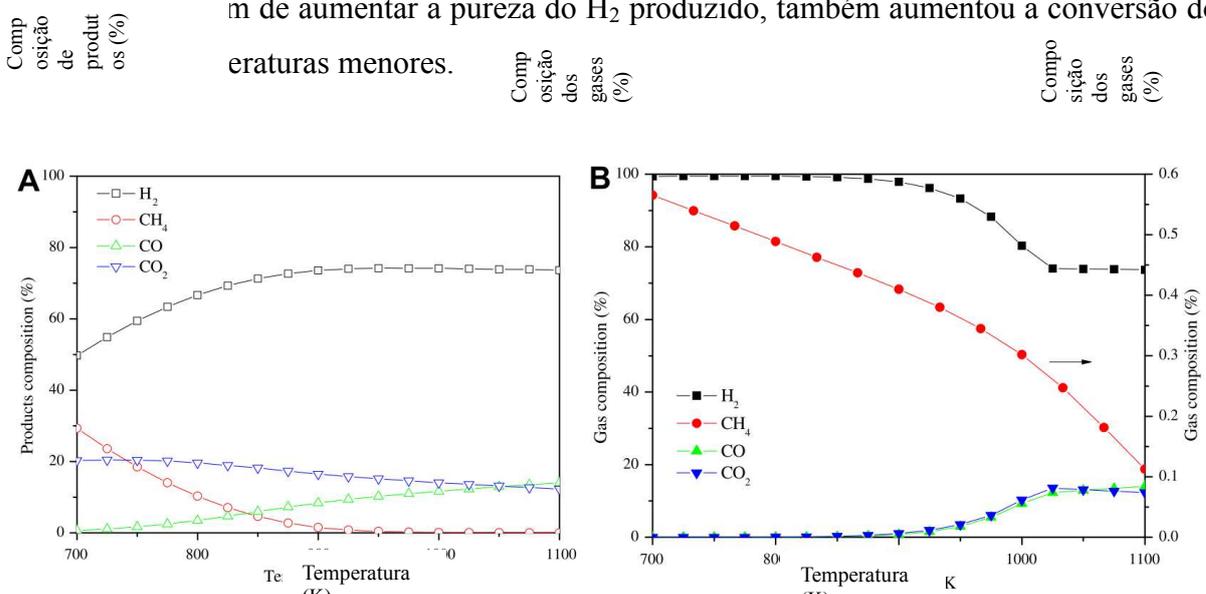


Figura 2.9. Composição dos produtos em função da temperatura, com pressão atmosférica e razão molar S/PR = 12. (A) reforma a vapor convencional e (B) reforma a vapor com captura de CO₂ (WANG; WANG; WANG, 2011).

Burra e Gupta (2017) também realizaram o estudo termodinâmico da reação de reforma a vapor do propano com captura de CO₂. O estudo termodinâmico mostrou vantagens na adição de CaO ao catalisador, diminuindo as frações molares de CO e CO₂ e gerando H₂ de alta pureza. Tal como relatado por Wang *et al.* (2011), a reação de reforma a vapor com captura de CO₂ favoreceu a conversão de propano, mesmo em temperaturas menores, comparando-se à reforma a vapor convencional. No entanto, temperaturas muito baixas favorecem a formação de Ca(OH)₂, que inibe a reação de carbonatação, visto que a quantidade de CaO disponível para a captura é diminuída. Assim, a temperatura ótima de reação determinada foi de aproximadamente 873 K e a razão S/C encontrada foi igual a 2 (ou seja, S/PR = 6). Os estudos experimentais da reação de reforma a vapor do propano com

captura de CO₂ foram realizados com o catalisador de Ni e CaO, sendo preparado por mistura física. Neste estudo, foi confirmado que o aumento da pressão parcial de propano desfavorece a reação de reforma. Ainda segundo os autores, tais estudos são importantes para melhor entendimento dos efeitos dos parâmetros reacionais nos processos industriais.

Capítulo 3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais e equipamentos utilizados

Reagentes utilizados para a preparação dos catalisadores:

- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,0 %) – Dinâmica;
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97,0 %) – Vetec;
- SiO_2 (100 %);
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99,9 %) – Aldrich;
- Etileno Glicol (99,5 %) – Dinâmica;
- Ácido cítrico (99,5 %) – Vetec e
- Água destilada.

Gases e reagentes utilizados para a caracterização dos catalisadores:

- Hélio (99,99%) – White Martins e
- Dióxido de Carbono 20% diluído em Hélio – White Martins.

Gases e reagentes utilizados para testes catalíticos e de captura de CO_2 :

- Propano (99,5%) – Linde Gases;
- Hidrogênio (99,99%) – IBG;
- Argônio (99,99%) – IBG;
- Hélio (99,99%) – IBG;
- Dióxido de Carbono 20% diluído em Hélio – White Martins e
- Água destilada deionizada.

Equipamentos:

- Béquer, espátula e cadinho de cerâmica;
- Balança analítica (Shimadzu ATX224);
- Agitador magnético com aquecimento (Marca);
- Estufa com fluxo de ar sintético (marca);
- Difratômetro de Raios-X (RIGAKU Miniflex);
- Bomba de alta pressão de líquidos (LabAllinace Series III HPLC PUMP);
- Controladores de temperatura (ThermaTH 91 DP 203-000 e NOVUS N1040);

- Termopares tipo K;
- Cromatógrafo a Gás (Shimadzu GC-2014);
- Reator de quartzo;
- Unidade de testes catalíticos.

3.2. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi foram preparados pelo método sol-gel. Os procedimentos empregados nesta preparação foram baseados na metodologia reportada por Zhao *et al.* (2016), sendo o acréscimo dos óxidos estabilizantes (ZrO₂ ou SiO₂) em dois dos três catalisadores sintetizados a única diferença entre eles.

Primeiramente, os precursores Ca(NO₃).4H₂O, Ni(NO₃).6H₂O e ZrO(NO₃)₂.xH₂O ou SiO₂, foram pesados, mantendo-se a razão molar de ácido cítrico com o somatório dos cátions presentes na solução (Ca²⁺, Ni²⁺ e Zr⁴⁺ ou Si⁴⁺) de 1,2. Logo após, os mesmos foram dissolvidos em água destilada, com razão molar água/ácido cítrico de aproximadamente 50 e a mistura resultante foi aquecida até 80°C, com agitação constante por 2h. Feito isto, uma quantidade previamente determinada de etileno glicol, considerando-se a razão molar entre etileno glicol/ácido cítrico de 0,5, foi adicionada à mistura sob contínua agitação e aquecimento de 105 °C por aproximadamente 6 h, ou até aproximar-se da textura de um gel. Após esta etapa, o gel formado foi levado à estufa, onde foi aquecido a 110 °C por aproximadamente 12 horas, para a liberação dos nitratos presentes na mistura. Por fim, o sólido formado foi macerado e calcinado por 2h a 850°C, dando origem ao catalisador de aspecto poroso e acinzentado.

Cálculos foram realizados de modo que os três catalisadores sintetizados possuíssem composição igual a 10% de Ni e razão mássica entre CaO/ZrO₂ ou SiO₂ igual a 4, ou seja, o suporte contendo 80% de CaO e 20% de ZrO₂ ou SiO₂. Esta razão mássica entre CaO e ZrO₂ foi reportada em estudos anteriores, os quais provaram que tal proporção favoreceu a captura de CO₂ e influenciou positivamente a estabilidade do suporte no decorrer dos ciclos de carbonatação e regeneração do catalisador (ZHAO; ZHOU; CHENG, 2014). Assim, os catalisadores foram sintetizados contendo 10% de Ni, 18% de ZrO₂ ou SiO₂ e 72% de CaO. Ao catalisador suportado apenas em óxido de cálcio foi dado o nome de Ni/Ca, aos catalisadores contendo óxido de cálcio e zircônia ou óxido de cálcio e sílica foram dados os nomes de Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, conforme apresentado na **Tabela 3.3**.

Tabela 3.3. Composição mássica teórica de preparação dos catalisadores.

Catalisadores	% mássica – após calcinação			
	Ni	CaO	ZrO ₂	SiO ₂
Ni/Ca	10	90	-	-
Ni/CaZr	10	72	18	-
Ni/CaSi	10	72	-	18

A partir dos percentuais mássicos teóricos de preparação dos catalisadores e assumindo que todo o ZrO₂ e SiO₂ adicionados reagiram com CaO, para a formação dos óxidos mistos, pode-se calcular a composição mássica para cada catalisador após a calcinação. Estas porcentagens estão apresentadas na **Tabela 3.4**. A porcentagem de CaO livre em cada amostra, disponível para a captura de CO₂, influenciará diretamente nos resultados obtidos.

Tabela 3.4. Percentual mássico teórico após a calcinação dos catalisadores sintetizados.

Catalisadores	% mássica – após calcinação			
	Ni	CaO	CaZrO ₃	Ca ₂ SiO ₄
Ni/Ca	10,0	90	-	-
Ni/CaZr	10,0	63,8	26,2	-
Ni/CaSi	10,0	38,4	-	51,6

3.3. Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi foram caracterizados utilizando técnicas de Difratomia de raios-X *ex situ* (DRX *ex situ*), Difratomia de raios-X *in situ* (DRX *in situ*) e Espectroscopia de Adsorção de Raios-X (XAS) na região XANES e borda K do níquel, todas realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Também foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.3.1. Difratomia de raios-X *ex situ* (DRX *ex situ*)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica muito utilizada para identificação das estruturas cristalinas dos compostos de uma amostra. Esta técnica obedece à condição de

reflexão de Bragg, base para avaliar espectros de difração. A Equação 3.1 foi utilizada para calcular estes diâmetros médios, onde k é a constante que depende da forma das partículas (considerando-se uma esfera $\approx 0,9$); β é a largura à meia altura do pico de difração correspondente ao comprimento de onda da radiação utilizada; λ é o comprimento de onda da radiação e θ é a orientação dos planos em relação ao feixe ou ângulo de Bragg.

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Equação 3.1}$$

As análises dos catalisadores foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Utilizou-se o equipamento RIGAKU modelo Miniflex, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,540 Å). Os difratogramas foram obtidos no intervalo 2θ de 20 à 80° e passo de 0,02° tempo de contagem de 1 segundo por passo. Neste trabalho, a análise DRX foi utilizada para identificar as fases cristalinas e a formação dos óxidos mistos, além da determinação dos diâmetros médios de cristalitos do CaO.

A partir dos difratogramas obtidos nesta análise, determinou-se o tamanho médio das partículas de óxido de cálcio e níquel, através do alargamento dos picos de difração situados $2\theta = 53,8$ e $44,3^\circ$, respectivamente e a meia altura (β), pela equação de Scherrer (Equação 3.2). Nesta equação, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($\text{CuK}\alpha - 1,540 \text{ \AA}$), K é a constante que depende do instrumento e do método empregado para o cálculo de β , que neste caso é igual a 0,9.

$$d(\text{nm}) = \frac{0,1 \cdot K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad \text{Equação 3.2}$$

O cálculo de dispersão de níquel metálico foi realizado a partir da Equação 3.3, apresentada a seguir. Nesta, MW_{Ni} corresponde à massa molecular do níquel (58,6934 g/mol), N_A ao número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23}$), r_p ao raio da partícula do níquel metálico, ρ_{Ni} à densidade do níquel (8908000 g/m^3) e A_{Ni} área do átomo de níquel metálico ($4,831 \cdot 10^{-20}$).

$$D_{\text{Ni}} = \frac{3 \cdot MW_{\text{Ni}}}{N_A \cdot r_p \cdot A_{\text{Ni}} \cdot \rho_{\text{Ni}}} \quad \text{Equação 3.3}$$

3.3.2. Difractometria de raios-X *in situ* (DRX *in situ*)

As análises de DRX *in situ* foram realizadas a fim de se acompanhar as modificações de fases durante o processo de carbonatação/regeneração e redução do catalisador. Essas análises foram feitas utilizando um difratômetro (Huber) da linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), instalado na cidade de Campinas/SP. A radiação $\text{CuK}\alpha$ e a energia utilizadas para as análises foram de 1,540 Å e 8 keV, respectivamente. A região de interesse explorada foi de 2θ compreendido entre 24° e 57°, região dos principais picos do óxido de cálcio, carbonato de cálcio e do níquel metálico, de acordo com as fichas cristalográficas do ICSD. Para a varredura foi utilizado um passo de 0,003° e 1s de contagem.

Na análise de carbonatação e calcinação, as amostras foram maceradas e colocadas uniformemente no porta-amostras, que foi acoplado em um forno com temperatura programável. A carbonatação ocorreu numa atmosfera com 5% CO_2/He (30 ml/min), a 600 °C, durante 40 minutos. Após este tempo, aumentou-se a temperatura até 800 °C, que foi mantida neste patamar por 10 minutos, sob um fluxo de He (30 ml/min). Foram observados os picos de CaO e CaCO_3 , no decorrer da carbonatação.

Para a análise durante a redução, os catalisadores calcinados foram devidamente colocados no porta-amostras e este foi acoplado no forno com temperatura programável. O processo de redução ocorreu em uma atmosfera com 5% H_2/He (100 ml/min), com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 600 °C permanecendo neste patamar por 1 hora. Foram observados picos de CaO, Ca(OH)_2 , NiO e Ni^0 .

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV possibilita investigar a superfície de amostras com ampliações da ordem de centenas de milhares de vezes. Seu funcionamento consiste na passagem de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra, que interage com o material analisado, gerando diversos tipos de sinais, que são utilizados para a formação de imagens ou análise da composição da amostra. As imagens fornecem informações referentes à morfologia e topografia, e a composição química pode ser determinada por detecção de raios-X.

A análise de MEV foi utilizada para estudar e acompanhar eventuais mudanças na estrutura da superfície dos catalisadores, bem como para observar a ocorrência ou não do

fenômeno de sinterização das amostras e formação de carbono filamentosso na superfície. Esta análise foi realizada na Faculdade de Engenharia Química da UFU, com auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), da marca *Carl Zeiss*, modelo EVO MA10.

3.3.4. Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

Um espectro de absorção de raios X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis 1s ou 2p através da absorção de raios X. O espectro XAS, ilustrado na **Figura 3.10**, pode ser descrito dividindo-o em três regiões principais: Região de pré-borda, borda de adsorção e transições para o estado do contínuo.

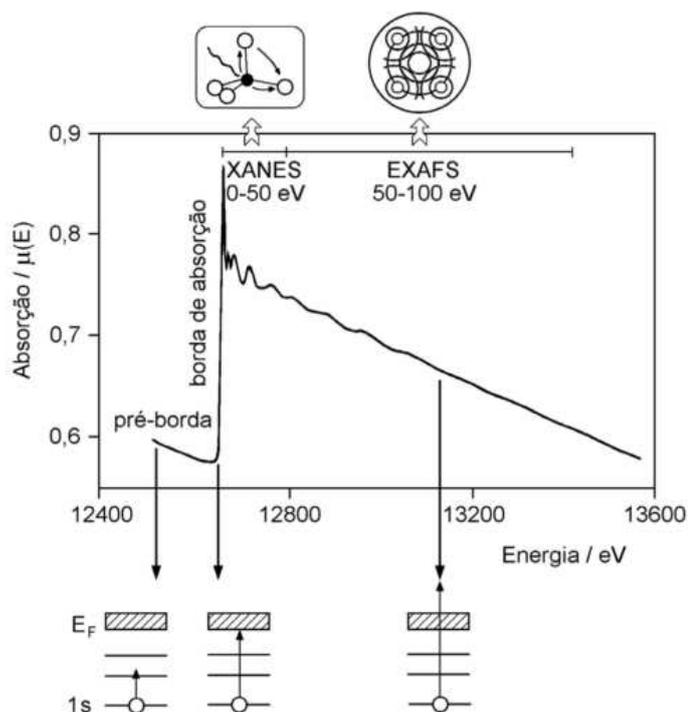


Figura 3.10. Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do selênio) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro (RIBEIRO *et al.*, 2003).

Na **região de pré-borda**, ou *pre-edge*, a transição eletrônica causada pela absorção de energia menor que a energia de ligação só ocorre se o átomo absorvedor possuir estados desocupados ou parcialmente desocupados. Estas transições causam apenas pequenas oscilações no espectro de absorção e a posição exata do pico dependerá do tipo de ligação,

estado de oxidação e sítio de simetria. Já na **borda de adsorção**, ou *edge*, a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons localizados em níveis internos do átomo absorvedor, observando-se, assim, um salto no espectro de absorção. Esta energia absorvida é característica de cada elemento químico, visto que depende da energia de ligação dos elétrons ao átomo.

Quando há absorção de energia maior que a energia de ligação, ocorre a **transição para o estado do contínuo**, não localizado no átomo absorvedor, no qual o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. As transições para o estado do contínuo podem ser subdivididas em região de XANES (*X-ray absorption near edge structure*) e região de EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*). A **Região de XANES** abrange até 50 eV após a borda de absorção e exibe variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES envolve intervalos de baixa energia, na qual a interação do elétron com o átomo é muito grande. O elétron é ejetado com energia cinética baixa e caminho livre médio longo o suficiente para favorecer espalhamentos múltiplos inelásticos do fotoelétron, antes que ele retorne ao átomo central, estes são efeitos muito importantes do espectro XANES. Dessa maneira, as mudanças na distribuição de carga ao redor de um átomo podem mudar as energias de cada camada, causando alterações na borda de absorção. Logo, o espectro é rico em informações sobre o átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e o arranjo espacial dos átomos da vizinhança. A **Região de EXAFS** apresenta oscilações mais suaves que a região anterior e abrange faixa de 50 a 1000 eV de absorção de energia após a borda de absorção. A interação entre os elétrons e os átomos vizinhos perde sua intensidade no limite de EXAFS, neste espectro são considerados somente dois átomos, o absorvedor e o retroespalhador. Em altas energias, o espalhamento dos elétrons torna-se muito fraco, assim, o elétron é espalhado somente uma vez antes de retornar ao átomo absorvedor, ocorrendo o espalhamento simples. Visto que o EXAFS é dominado pelo espalhamento simples, é possível obter informações geométricas, como a distância dos vizinhos ao redor do átomo central e sua quantidade (RIBEIRO *et al.*, 2003).

Os experimentos na região de XANES na borda K do Ni foram realizados na linha de luz D06A-DXAS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas – SP. Um monocromador Si (1 1 1) foi utilizado para selecionar o feixe de raios X da luz síncrotron produzido pelo anel de 1,37 GeV e uma corrente máxima de 200 mA. Os espectros na borda K do Ni foram coletados de modo que a transmissão na faixa de energia de fótons situou-se entre 8320 e 8370 eV. As amostras foram aquecidas sob fluxo de 5% H₂ em He (fluxo total

100 mL/min), da temperatura ambiente até 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após a redução, o reator foi isolado e a mistura reacional, contendo C₃H₈, vapor d'água e He (inerte) foi estabilizada para posteriormente dar início a 5 ciclos reacionais. A reação de reforma a vapor do propano com captura de CO₂ ocorreu a 600 °C por 30 minutos e a regeneração ocorreu a 800 °C, durante 10 minutos, para a liberação do CO₂.

A partir dos espectros de XANES, obtidos durante a redução dos catalisadores e a reação de reforma a vapor, foram realizadas combinações lineares com os espectros de referência. Os cálculos realizados estão representados nas Equações 3.4 até 3.8. O coeficiente de absorção de uma amostra A com energia i ($\hat{\mu}_i^A$) (Equação 3.4), é obtido a partir da soma de cada coeficiente experimental de absorção do material de referência j na energia i ($\hat{\mu}_{i,j}^R$) multiplicado por suas respectivas contribuições (β_j) e a soma de um erro (ε_i). Este erro deve-se ao desvio entre o coeficiente experimental da amostra e o coeficiente de absorção calculado obtido modelo (μ_i^A e $\hat{\mu}_i^A$, respectivamente). Como a soma das contribuições deve ser igual a 1, um dos coeficientes de referência é calculado como a diferença entre 1 e a soma dos demais coeficientes de absorção de referência (Equação 3.5)

Foi utilizado o método dos mínimos quadrados para se determinar o valor exato das contribuições de cada referência na minimização do somatório do quadrado dos desvios entre a experimental e calculada a partir do modelo (L) (Equação 3.6). A partir de então, foi realizada a determinação dos coeficientes de cada espectro de absorção. O mínimo da soma dos quadrados é determinado considerando-se o gradiente de L igual a zero, esta definição está representada na Equação 3.7. Já a avaliação do ajuste das regressões lineares foi realizada analisando o R, logo, quanto menor o valor de R, melhor representados serão os valores experimentais dos espectros (Equação 3.8).

$$\hat{\mu}_i^A = \sum_{j=1}^{N_R} \beta_j \hat{\mu}_{i,j}^R + \varepsilon_i \quad E_0 - 14 \text{ eV} \leq i \leq E_0 + 36 \text{ eV} \quad \text{Equação 3.4}$$

$$\beta_{N_R} = 1 - \sum_{j=1}^{N_R-1} \beta_j \quad \text{Equação 3.5}$$

$$L = \sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} \varepsilon_i^2 = \sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} \left(\mu_i^A - \sum_{j=1}^{N_R} \beta_j \hat{\mu}_{ij}^R \right)^2 \quad \text{Equação 3.6}$$

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_j} = 0 \quad \text{Equação 3.7}$$

$$R = \frac{\sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A - \hat{\mu}_i^A)^2}{\sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A)^2} \quad \text{Equação 3.8}$$

Todas as equações e variáveis descritas neste trabalho para o tratamento de dados de XANES estão detalhadas na tese de doutorado de Ávila-Neto (2012).

Os dados de XANES foram tratados utilizando o software livre ATHENA (que realiza a maioria das funções para a simulação dos dados, como adição de espectros, remoção de *background*, transformadas de Fourier, etc.), desenvolvido pelo Consórcio para Fontes de Radiação Avançadas (CARS sigla em inglês) na Universidade de Chicago (REHR *et al.*, 1991; REHR; ALBERS, 1990). A normalização dos espectros foi feita subtraindo-se uma reta da pré-borda e multiplicando todo o espectro com o intuito de que as oscilações ocorressem em torno de um eixo normalizado.

3.4. Testes de Captura de Dióxido de Carbono

O desempenho dos catalisadores quanto à captura de CO₂ foi realizado por análise termogravimétrica (ATG), utilizando-se o equipamento TGA – 50 da SHIMADZU, no Laboratório Multiusuário da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. A **Figura 3.11** apresenta as etapas e condições utilizadas nos testes de carbonatação e regeneração dos catalisadores. Primeiramente, os catalisadores foram aquecidos até 800 °C, temperatura suficiente para eliminar todas as impurezas que poderiam estar presente nas amostras, inclusive a umidade, e melhorar o desempenho do catalisador, sendo este um pré-tratamento. A seguir, iniciou-se os ciclos do processo. Durante a carbonatação, a temperatura foi mantida em 600 °C, com fluxo de 9 ml/min de CO₂ diluído em 51ml/min de He. Após 20 minutos de carbonatação, aumentou-se a temperatura até 800 °C, mantendo-a por 10 minutos sob um fluxo de 51 ml/min de He, para a regeneração do catalisador. Os ciclos de carbonatação e regeneração foram repetidos 20 vezes.

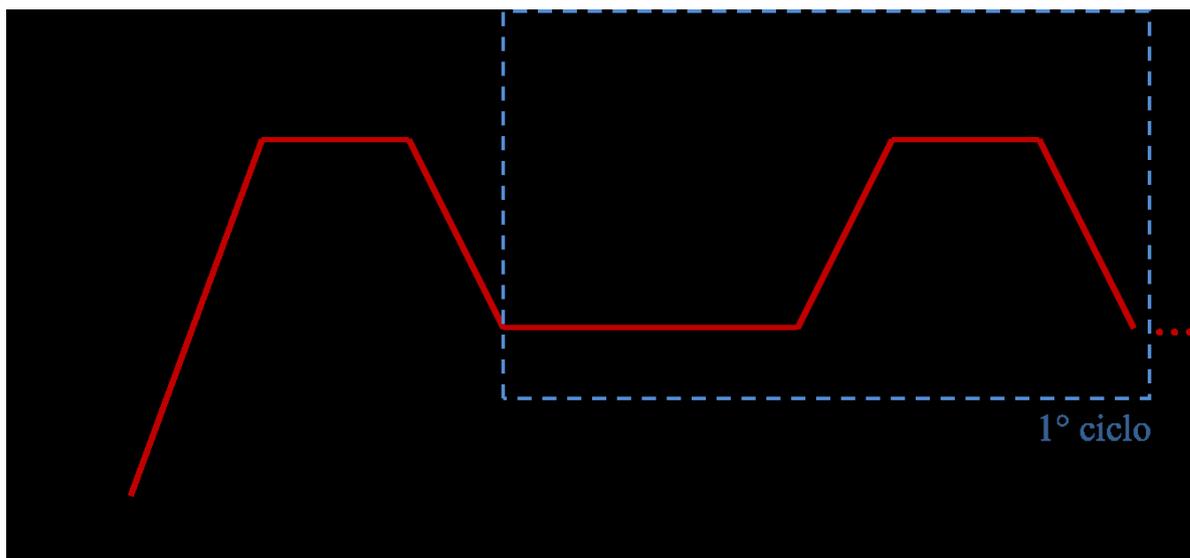


Figura 3.11. Esquema e condições experimentais para os testes de carbonatação utilizando os catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi. $Massa_{cat} \cong 10$ mg.

A Equação 3.9 foi utilizada para calcular a capacidade de sorção dos catalisadores em cada ciclo, utilizando-se os dados obtidos no ATG. Nesta equação, o $m(0)$ corresponde à massa de catalisador inicial, após o pré-tratamento e antes do início da 1ª carbonatação, já o $m(t)$ é a massa máxima de catalisador registrada nos ciclos, ao final de cada carbonatação.

$$\text{Capacidade de sorção} \left(\frac{g CO_2}{g cat} \right) = \frac{m(t) - m(0)}{m(0)} \quad \text{Equação 3.9}$$

A Equação 3.10 foi utilizada no cálculo da capacidade de sorção de CO_2 por grama de CaO presente nas amostras. Esta equação é semelhante à Equação 3.9, porém considerando-se o percentual de CaO (X_{CaO}). As Equações 3.11 e 3.12 foram utilizadas para calcular a conversão de carbonatação e a perda de capacidade de sorção, respectivamente.

$$\text{Capacidade de sorção} \left(\frac{g CO_2}{g CaO no cat} \right) = \frac{m(t) - m(0)}{m(0) \cdot X_{CaO}} \quad \text{Equação 3.10}$$

$$\text{Conversão de carbonatação} \left(\frac{mols CO_2}{mol CaO no cat} \right) = \frac{m(t) - m(0)}{m(0) \cdot X_{CaO}} \frac{56}{44} \quad \text{Equação 3.11}$$

$$\text{Perda de capacidade de sorção (\%)} = \left[1 - \left(\frac{\text{Conversão 20º ciclo}}{\text{Conversão 1º ciclo}} \right) \right] \cdot 100 \quad \text{Equação (3.12)}$$

Todos os valores de massa empregados nos cálculos foram obtidos durante os testes de carbonatação/regeneração, no ATG. As equações relacionadas à análise de ATG foram reportadas em diversos trabalhos (GIULIANO *et al.*, 2016; LAN; WU, 2015; LUO *et al.*, 2014).

3.5. Análise termodinâmica da reforma a vapor do propano com captura de CO₂

A reforma a vapor convencional do propano (SR) e a reforma a vapor com captura de CO₂ (SESR) foram modeladas com o auxílio do Software NASA Chemical Equilibrium Program (CEA) (SNYDER, 2016). Para ambos os processos, o equilíbrio químico reacional é determinado a partir da minimização da energia livre de Gibbs do sistema estudado.

A energia livre de Gibbs geralmente é utilizada para se determinar o estado de equilíbrio de uma reação. O método de minimização da energia livre de Gibbs é o mais adequado para se calcular as composições dos componentes no equilíbrio de sistemas reacionais. Para baixos valores de pressão e altas temperaturas podemos considerar o sistema como gás ideal. A energia livre de Gibbs de um sistema é representada pela seguinte equação:

$$G^{\ddagger} = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^N n_i \bar{\mu}_i = \sum_{i=1}^N n_i G_i^0 = \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{\tilde{f}_i}{f_i^0} \quad \text{Equação 3.13}$$

No equilíbrio reacional em fase gasosa, temos:

$$\tilde{f}_i = \tilde{\phi}_i y_i P \quad \text{Equação 3.14}$$

$$f_i^0 = P^0 \quad \text{Equação 3.15}$$

O G_i^0 é definido como zero no equilíbrio reacional, logo para cada componente adota-se:

$$\Delta G^0 = \Delta G_{fi}^0 \quad \text{Equação 3.16}$$

A minimização da energia livre de Gibbs de cada espécie gasosa de uma mistura pode ser expressa pelas equações a seguir, com o método do multiplicador de Lagrange:

$$\Delta G_{fi}^0 + RT \ln \frac{\tilde{\phi}_i y_i P}{P^0} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0$$

Equação 3.17

$$\sum_{i=1}^N n_i \left(\Delta G_{fi}^0 + RT \ln \frac{\tilde{\phi}_i y_i P}{P^0} + \sum_k \lambda_k a_{ik} \right) = 0$$

Equação 3.18

Deve-se considerar as restrições dos balanços elementares:

$$\sum_{i=1}^N n_i a_{ik} = A_k$$

Equação 3.19

Se um sólido é considerado parte do sistema, deve-se utilizar a Equação 3.20 nos cálculos:

$$n_s \Delta G_{fs}^0 = 0$$

Equação 3.20

As espécies envolvidas na análise termodinâmica da reforma a vapor do propano foram C₃H₈, H₂O (vapor), H₂, CO, CO₂, CH₄, Ar e C (grafite), sendo estes os principais produtos observados. Para a reforma a vapor do propano com captura de CO₂ foram mantidos os mesmos componentes anteriores e acrescentadas as espécies CaO e CaCO₃. A análise termodinâmica foi realizada nas condições experimentais utilizadas neste trabalho: pressão = 1 atm, temperatura = 600°C, razão molar S/PR = 9, CaO/PR = 0 – 0,31 e Ar/PR = 7. Foram determinadas as frações molares de produtos e reagentes no equilíbrio químico e o número de mols de produtos por mol de propano alimentado. As frações molares de alimentação estão apresentadas na **Tabela 3.5**.

Tabela 3.5. Frações molares de alimentação utilizadas para a análise termodinâmica da reação de reforma do propano sem e com captura de CO₂.

Catalisador	Reforma	Frações molares de alimentação			
		C ₃ H ₈	H ₂ O	Ar	CaO
Ni	Sem captura	0,0588	0,5294	0,4118	-
Ni/Ca	Com captura	0,0208	0,1874	0,1458	0,6460
Ni/Ca (excesso)	Com captura	0,0031	0,0275	0,0214	0,9481

3.6. Testes Catalíticos

As reações de reforma a vapor do propano com captura de CO₂ foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um sistema de entrada de gases necessários para a redução e posterior reação (H₂, C₃H₈, CO₂, e Ar) no Laboratório de Energias Renováveis da Universidade Federal de Uberlândia. A unidade é composta por: resistências, controladores de temperaturas e termopares, responsáveis pelo aquecimento da linha; uma bomba isocrática e um evaporador com resistência, responsáveis pelo bombeamento e evaporação da água, respectivamente; um reator tubular de leito fixo em quartzo envolto por um forno de cerâmica, termopar e controlador de temperatura, sistema responsável pelo controle da temperatura do reator; um sistema de condensação e coleta do vapor d'água acoplado entre a saída do reator e a entrada do cromatógrafo, a coleta da água é necessária para se evitar que o cromatógrafo seja danificado e um cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo GC-2014.

O cromatógrafo responsável pela análise dos gases de saída do reator é equipado com duas colunas e dois detectores. O primeiro é um detector por ionização de chama (*Flame ionization detector* – FID) e uma coluna RT – Qplot, que são utilizados para separação, identificação e quantificação do propano. O segundo é um detector de condutividade térmica (*Thermal Conductivity Detector* – TCD) e uma coluna Carboxen 1010, que são utilizados para separação, identificação e quantificação do H₂, CO e CO₂.

Primeiramente, a fase ativa dos catalisadores passou pela etapa de redução, mantendo as amostras à 600 °C durante 1h, sob fluxo de hidrogênio (30 ml/min). A seguir, iniciou-se a parte cíclica do teste catalítico, dividida em duas etapas: a etapa de reação de reforma a vapor do propano com captura de CO₂ concomitante ao processo e a etapa de calcinação do catalisador, para a regeneração do mesmo, representadas na **Figura 3.12**.

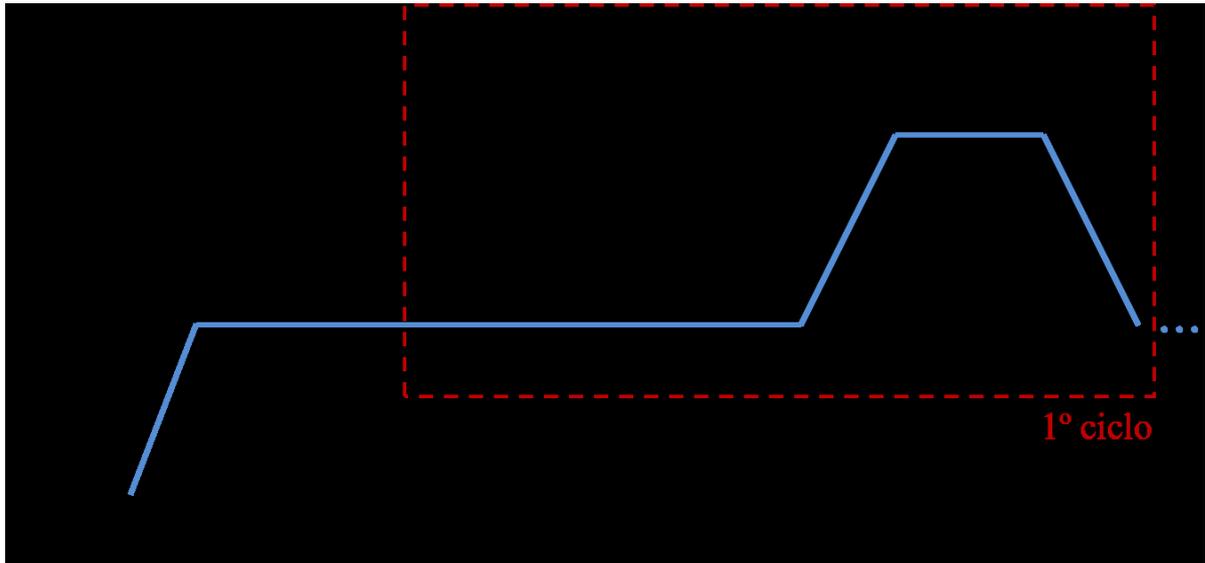


Figura 3.12. Esquema e condições reacionais para os testes catalíticos dos catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi. $Massa_{cat} = 2,7 \text{ g}$; $S/C = 3$.

A etapa de reação foi realizada com temperatura ($T_{\text{reação}}$) igual a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, razão $S/C = 3$, por um período de 150 minutos, sob um fluxo total de 200 ml/min (10 ml/min de $\text{C}_3\text{H}_8 + 90 \text{ ml/min}$ $\text{H}_2\text{O} + 100 \text{ ml/min}$ de Ar). A segunda etapa foi realizada com temperatura de regeneração ($T_{\text{regeneração}}$) igual a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 90 minutos e sob um fluxo de 100 ml/min de inerte (Ar). A massa de catalisador utilizada nos testes foi de $2,7 \text{ g}$. Este processo de reação com captura e regeneração do catalisador foi repetido por 10 vezes, ou seja, 10 ciclos.

Os cálculos das frações molares em base seca dos produtos da reforma a vapor e a conversão do propano são apresentados nas Equações 3.21 e 3.22, respectivamente, nas quais n_i e n_j são os números de mols em base seca na fase gás das espécies i e j no fluxo de saída do reator, sendo as espécies: H_2 , CO , C_3H_8 , CO_2 .

$$y_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} \quad \text{Equação 3.21}$$

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} (\%) = \frac{(n_{\text{C}_3\text{H}_8})_{\text{entrada}} - (n_{\text{C}_3\text{H}_8})_{\text{saída}}}{(n_{\text{C}_3\text{H}_8})_{\text{entrada}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.22}$$

3.7. Análise termogravimétrica após a reação de reforma – queima de carbono.

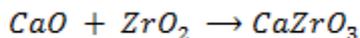
A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de se determinar a quantidade de carbono formado sobre a superfície dos catalisadores, após a reação de reforma. Para esta análise, utilizou-se o equipamento TGA – 50 da SHIMADZU, localizado no Laboratório Multiusuário da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Após os 10 ciclos de reação e regeneração, aproximadamente 10 mg da amostra usada foi devidamente alocada no equipamento e subiu-se a temperatura de ambiente até 1000 °C, com uma rampa de 10 °C/min, em atmosfera contendo 15% de ar em He.

Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados inicialmente os dados de DRX *ex situ*, tamanhos de partículas dos componentes e dispersão de Ni⁰, aferidos a partir desta análise, e espectros de XANES *in situ* na borda K do Ni. Tais resultados auxiliarão nas discussões referentes ao comportamento destes materiais no decorrer do processo catalítico. Em seguida, serão expostos resultados dos ciclos de captura de CO₂, realizados com o auxílio do ATG, bem como dados de DRX *in situ* durante a carbonatação/regeneração e imagens de MEV antes e após o uso desses catalisadores. Posteriormente, serão apresentados os testes catalíticos para os três catalisadores bifuncionais, os quais avaliaram a atividade, seletividade, capacidade de sorção de CO₂ e estabilidade frente aos ciclos de reação de reforma a vapor do propano concomitante com a captura de CO₂. Por fim, serão reportados dados referentes à queima de carbono depositado na superfície do catalisador após os dez ciclos de reação.

Na **Figura 4.13** são apresentados os difratogramas referentes aos catalisadores sintetizados neste trabalho. Em todas as amostras sintetizadas foram identificados picos de difração característicos ao óxido de níquel (NiO), com valores $2\theta = 37,23; 43,28; 62,89; 75,44$ e $79,32^\circ$, planos de difração [0 0 3], [0 1 2], [1 1 4], [0 2 1] e [0 0 6], respectivamente. Também notou-se picos de difração referentes ao CaO nas três amostras sintetizadas, tais picos possuem posições $2\theta = 32,19; 37,34; 53,84; 64,13; 67,35$ e $79,62^\circ$ e planos de difração [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1], [2 2 2] e [4 0 0], nesta ordem. Tanto o NiO quanto o CaO possuem estrutura cúbica, de acordo com as fichas cristalográficas PDF No. 22-1189 e PDF No. 48-1467.

Não foi observado nenhum pico de difração atribuído ao ZrO₂ no catalisador de Ni/CaZr, indicando que provavelmente todo ZrO₂ adicionado reagiu com parte do CaO durante a calcinação a 800 °C, formando o zirconato de cálcio (CaZrO₃). Os picos de difração deste óxido misto foram identificados e correspondem a $2\theta = 22,14; 31,58; 45,29; 50,99; 55,60$ e $56,87^\circ$, com planos de difração [0 2 0], [2 2 2], [4 0 4], [4 2 4], [2 2 6] e [6 2 2] e estrutura ortorrômbica (PDF No. 9-364). A formação de CaZrO₃ também foi reportada em outros estudos, os quais sintetizaram catalisadores bifuncionais contendo CaO e ZrO₂, com calcinação acima de 700°C, temperatura necessária para a sua formação (CO; BRODA; MÜLLER, 2014; ZHAO *et al.*, 2016). A reação entre CaO e ZrO₂, para a formação de CaZrO₃, ocorre em proporção estequiométrica e de acordo com a Equação 4.1, tal como evidenciado por Zhao *et al.* (2016).



Equação 4.1

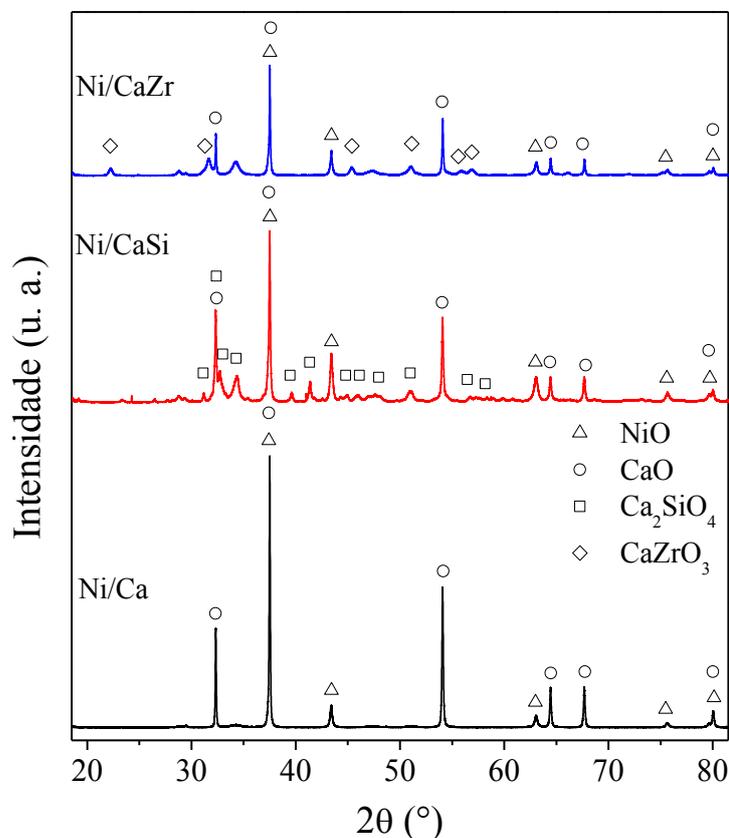
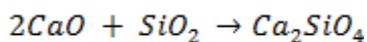


Figura 4.13. Difratogramas *ex situ* dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaSi e Ni/CaZr.

Nenhum pico de difração correspondente à sílica foi constatado para o catalisador de Ni/CaSi. No entanto, o mesmo apresentou picos característicos ao silicato de cálcio (Ca_2SiO_4), com valores $2\theta = 31,13; 32,23; 32,65; 34,44; 39,56; 41,32; 44,95; 45,81; 48,16; 50,71; 56,39$ e $58,74^\circ$, planos de difração $[1\ 2\ 1], [1\ 0\ 2], [2\ 0\ 2], [1\ 0\ 4], [0\ 2\ 3], [0\ 3\ 1], [3\ 2\ 2], [2\ 2\ 0], [2\ 2\ 4], [2\ 0\ 4], [3\ 0\ 0]$ e $[1\ 3\ 3]$ e estrutura monoclinica (ICSD 963). A ausência de picos de difração característicos ao SiO_2 e a presença de picos de difração próprios do Ca_2SiO_4 podem indicar que todo o SiO_2 adicionado também reagiu com parte do CaO , em proporção estequiométrica, conforme proposto na Equação 4.2 e reportado por Sanchez *et al.* (2014).



Equação 4.2

Na **Figura 4.14** são apresentados os difratogramas de raios X coletados *in situ*, durante o processo de redução das três amostras estudadas. Os catalisadores foram aquecidos até 600°C, com rampa de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de H₂ diluído em inerte e permaneceram em 600°C por 1h, para garantir a redução de todo o NiO. Inicialmente, foram observados picos de difração característicos ao hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), com valores $2\theta = 29,3; 34,7; 47,8; 51,4$ e $55,0^\circ$ (ICSD 15471). O Ca(OH)₂ é formado devido à natureza higroscópica do óxido de cálcio, que reage à temperatura ambiente com a água presente na umidade do ar (CO; BRODA; MÜLLER, 2014). No entanto, o mesmo decompõe-se à CaO em temperaturas entre 340 e 490 °C, como observado nos difratogramas realizados neste estudo. Como esperado, antes de atingir 600 °C (temperatura de redução determinada), os picos de difração referentes ao NiO dão lugar aos picos de difração do Ni metálico (Ni⁰), localizados em $2\theta = 44,3$ e $51,6^\circ$. Após 1h de redução, o desaparecimento de picos de difração de NiO e o surgimento dos picos de difração atribuídos ao Ni⁰ indicam a redução do Ni⁺² à Ni⁰ e, conseqüentemente, a ativação dos catalisadores para posterior reação de reforma a vapor.

A **Tabela 4.6** apresenta o diâmetro médio de cristalito de CaO e Ni⁰, bem como a dispersão do Ni metálico na superfície dos catalisadores. Esses resultados foram calculados a partir dos dados obtidos pelo DRX *in situ*, utilizando o valor da largura à meia altura do pico de difração característico de CaO e Ni⁰, localizados em $2\theta = 53,8$ e $44,3^\circ$, respectivamente e sem interferência de picos de difração correspondentes aos demais componentes. Os três catalisadores apresentaram diâmetros médios de cristalitos entre 70 – 83 nm para o CaO e 21 – 30 nm para Ni⁰.

Tabela 4.6. Diâmetro médio de cristalito e dispersão de Ni⁰ após a redução dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.

Catalisadores	Diâmetro médio de cristalito (nm)		Dispersão de Ni ⁰ (%)
	CaO	Ni ⁰	
Ni/Ca	73	25	5
Ni/CaZr	82	21	7
Ni/CaSi	70	30	5

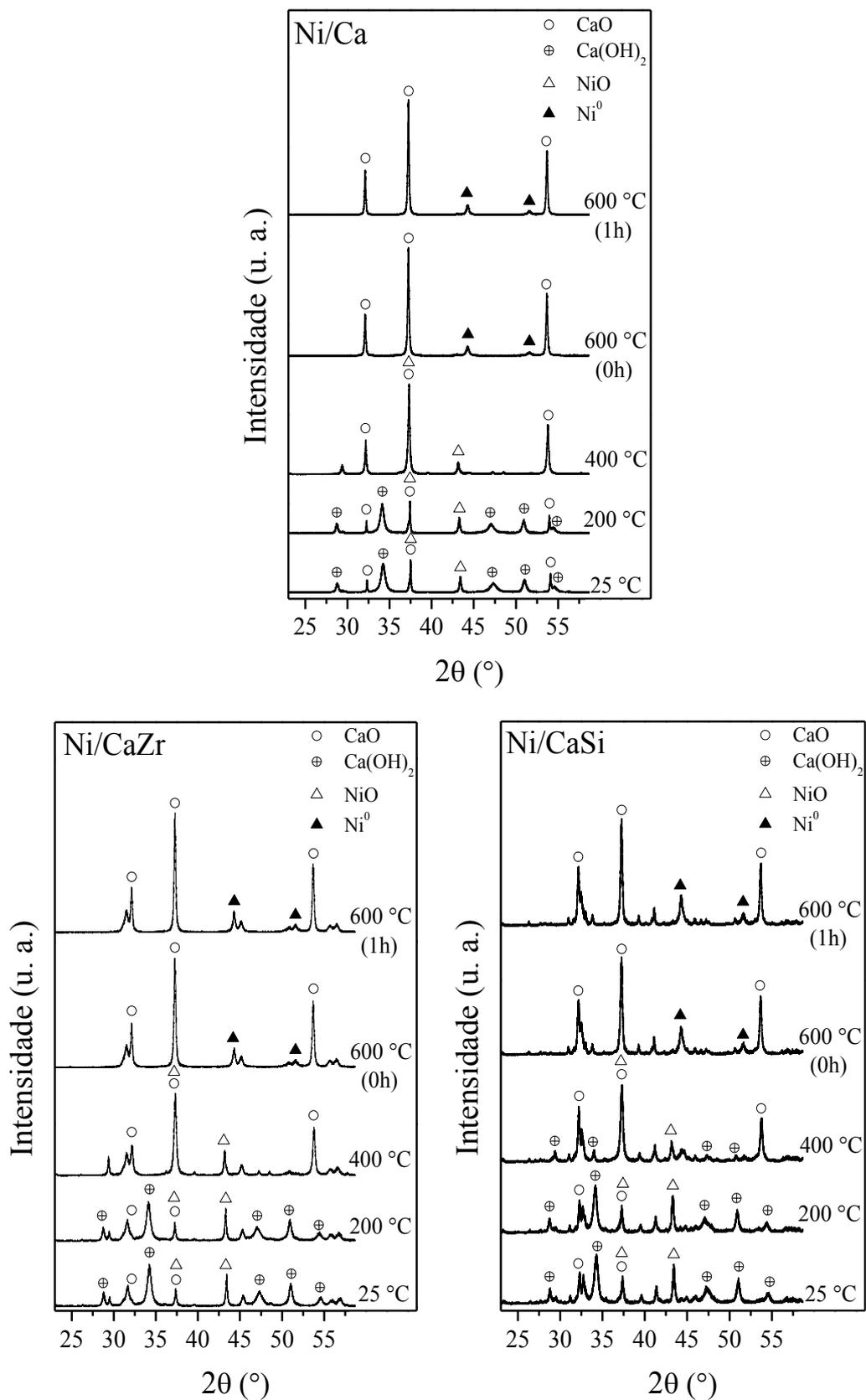


Figura 4.14. Difratogramas *in situ* dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaSi e Ni/CaZr, respectivamente, durante o processo de redução dos catalisadores.

As mudanças dos estados de oxidação do níquel da temperatura ambiente até o final do processo de redução, a 600 °C, foram analisadas por XANES *in situ* na borda K do Ni (Figura 4.15).

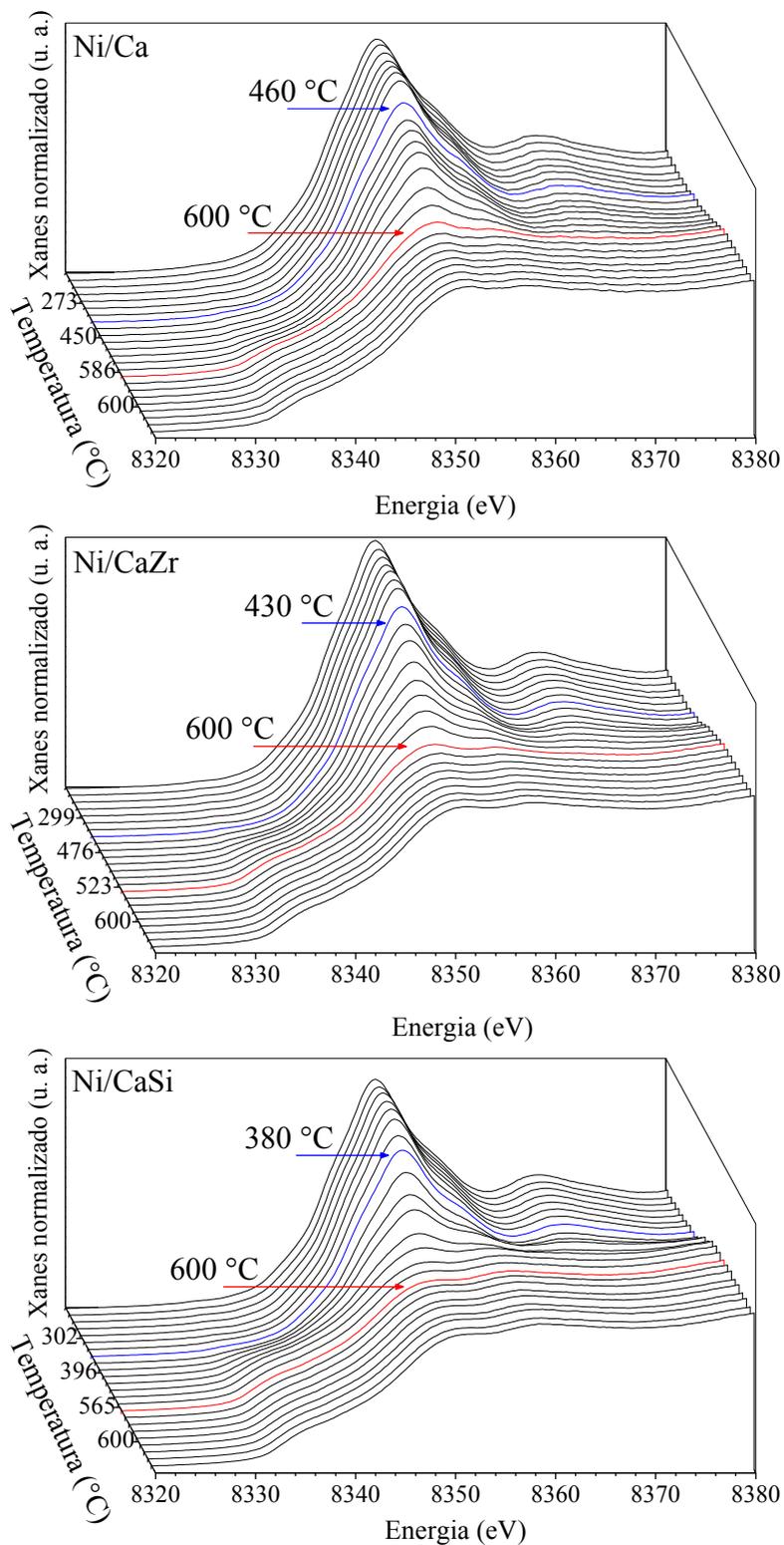


Figura 4.15. Espectros na região de XANES na borda K do Ni, adquiridos durante e redução dos catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.

As condições utilizadas neste processo de redução foram as mesmas empregadas durante a redução dos três catalisadores na análise de DRX *in situ*. Na temperatura ambiente, todos os catalisadores apresentaram perfis de espectros semelhantes, que remetem ao Ni^{+2} . Com o aumento da temperatura, foi possível observar a mudança significativa destes perfis nos três catalisadores analisados, aproximando-se ao perfil cujo espectro corresponde ao Ni^0 . A redução da fase ativa iniciou-se em temperaturas diferentes para cada amostra, sendo 460, 430 e 380 °C para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.

A **Figura 4.16** apresenta a combinação linear dos espectros de referência de Ni^{+2} e Ni^0 para o processo de redução de cada amostra. Observou-se que no início da rampa de redução, a 25 °C, o estado de oxidação do níquel era Ni^{+2} em todos os catalisadores. Com o aumento da temperatura, verificou-se a transição de Ni^{+2} para Ni^0 , antes de atingir a temperatura do patamar de redução. A partir da combinação linear, pode-se verificar que todos catalisadores obtiveram redução de NiO à Ni^0 superior a 90%, com um destaque para o catalisador com sílica, no qual a redução do níquel iniciou em temperatura mais baixa que os demais e atingiu 100% de redução. O percentual de Ni^0 superou o de Ni^{+2} em temperaturas distintas para cada catalisador, em torno de 500 °C para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e 400 °C para o catalisador de Ni/CaSi. Esse resultado é coerente com os tamanhos médio de cristalito de Ni^0 , calculados por DRX. Relacionando os diâmetros de cristalito de Ni^0 dos catalisadores (**Tabela 4.6**) com seus respectivos perfis de redução, observou-se que quanto menor o diâmetro de cristalito do Ni, mais difícil será a redução do mesmo. Uma possível explicação deste processo se dá pela interação das partículas de Ni com o suporte, quanto menor o diâmetro de cristalito, maior sua interação com o suporte e, portanto, maior a tendência de permanecer no mesmo estado de oxidação e mais difícil será sua redução. Partículas de maiores diâmetros tendem a interagir menos com o suporte, o que as tornam mais suscetíveis à redução.

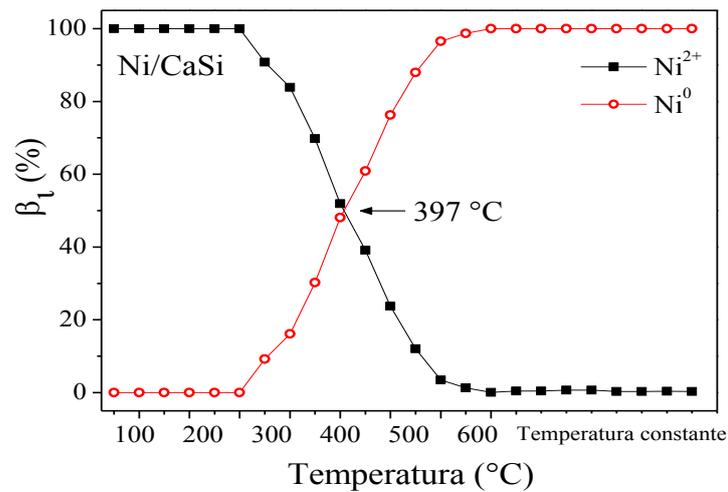
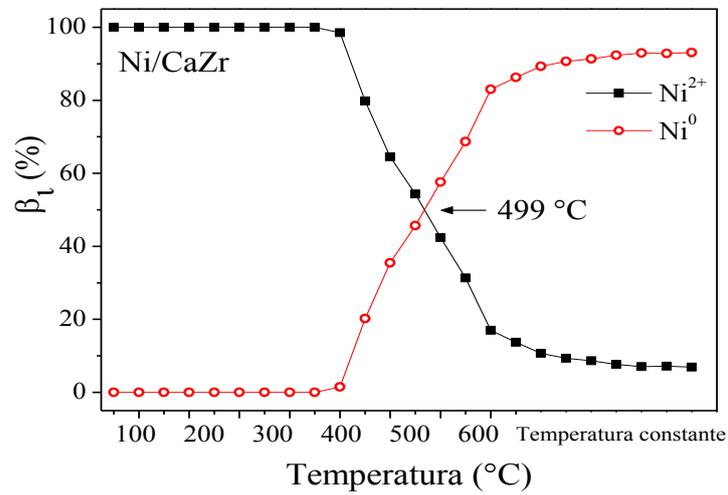
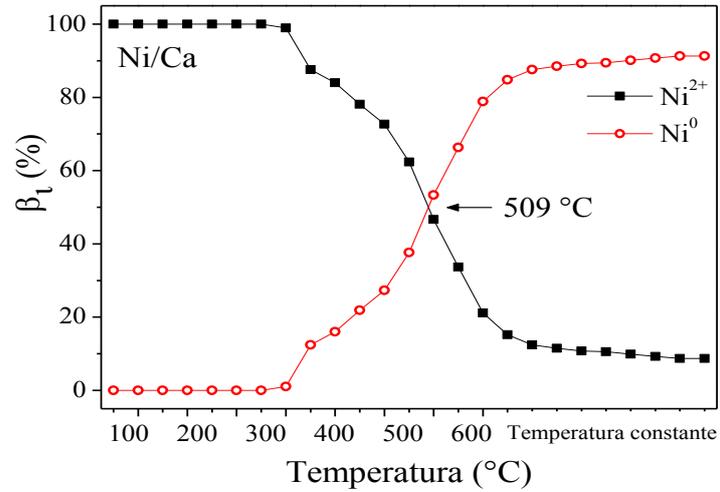


Figura 4.16. Combinação linear com os espectros de referência Ni²⁺ e Ni⁰ na região de XANES na borda K do Ni, adquiridos durante a redução dos catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi.

O primeiro teste de carbonatação e calcinação foi realizado em cinco ciclos, com o auxílio do DRX, a fim de analisar as mudanças de fase provocadas na estrutura durante este processo. A **Figura 4.17** apresenta os difratogramas de raios X *in situ* dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, realizados durante o primeiro ciclo de carbonatação, a 600 °C e fluxo de CO₂ diluído em He, e regeneração, a 800 °C e atmosfera inerte. Na eminência do início da carbonatação (0 min), foram identificados apenas picos de difração referentes ao CaO, além dos picos já mencionados na **Figura 4.13** para cada catalisador. No decorrer do tempo, a captura de CO₂ é evidenciada pelo surgimento de picos de difração característicos ao CaCO₃ e diminuição da intensidade dos picos de CaO. Nos primeiros minutos de carbonatação o processo de captura é rápido, no entanto, após os minutos iniciais, o sistema segue com uma captura de CO₂ aparentemente mais lenta. Isto fica evidente comparando-se as diferenças de intensidade dos principais picos de difração correspondentes ao CaO e CaCO₃ entre os difratogramas de 12 e 30 min com os difratogramas de 30 e 40 min de carbonatação. A desaceleração da captura pode ser atribuída à quantidade e acessibilidade de óxido de cálcio disponível para reagir com o CO₂ e formar CaCO₃ (Equação 1.3). No início da carbonatação, todo o CaO do catalisador encontra-se disponível para a captura. Após um tempo, parte destas partículas, que provavelmente estavam na superfície deste material, já reagiram com o CO₂, restando CaO apenas em camadas mais internas do catalisador. Assim, é exigida uma maior difusão das moléculas de CO₂ no material, o que desacelera a carbonatação. Estes resultados corroboram com dados experimentais de outros estudos, que indicam a saturação do material sorvente e, portanto, a necessidade de se regenerar os catalisadores, tornando o processo cíclico (BARELLI *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2016).

A etapa de regeneração durante a análise de DRX consistiu em aumentar a temperatura de 600 °C até atingir o patamar de 800 °C e mantê-lo por 10 minutos, com fluxo de gás inerte. Os difratogramas indicam que a liberação do CO₂ capturado iniciou-se antes mesmo de se atingir o patamar de regeneração, aproximadamente em 740 °C, o que é condizente com análises termodinâmicas realizadas para o processo de carbonatação e regeneração (WANG; WANG; WANG, 2011). Ao final do patamar de calcinação, não é identificada a presença de nenhum pico de difração referente ao CaCO₃, indicando a regeneração completa do CaO. A transição entre a percepção do maior pico referente ao CaCO₃ e o “desaparecimento” do mesmo é muito rápida, o que condiz com o resultado que será apresentado na **Figura 4.18**, que indica uma rápida liberação do CO₂ na regeneração.

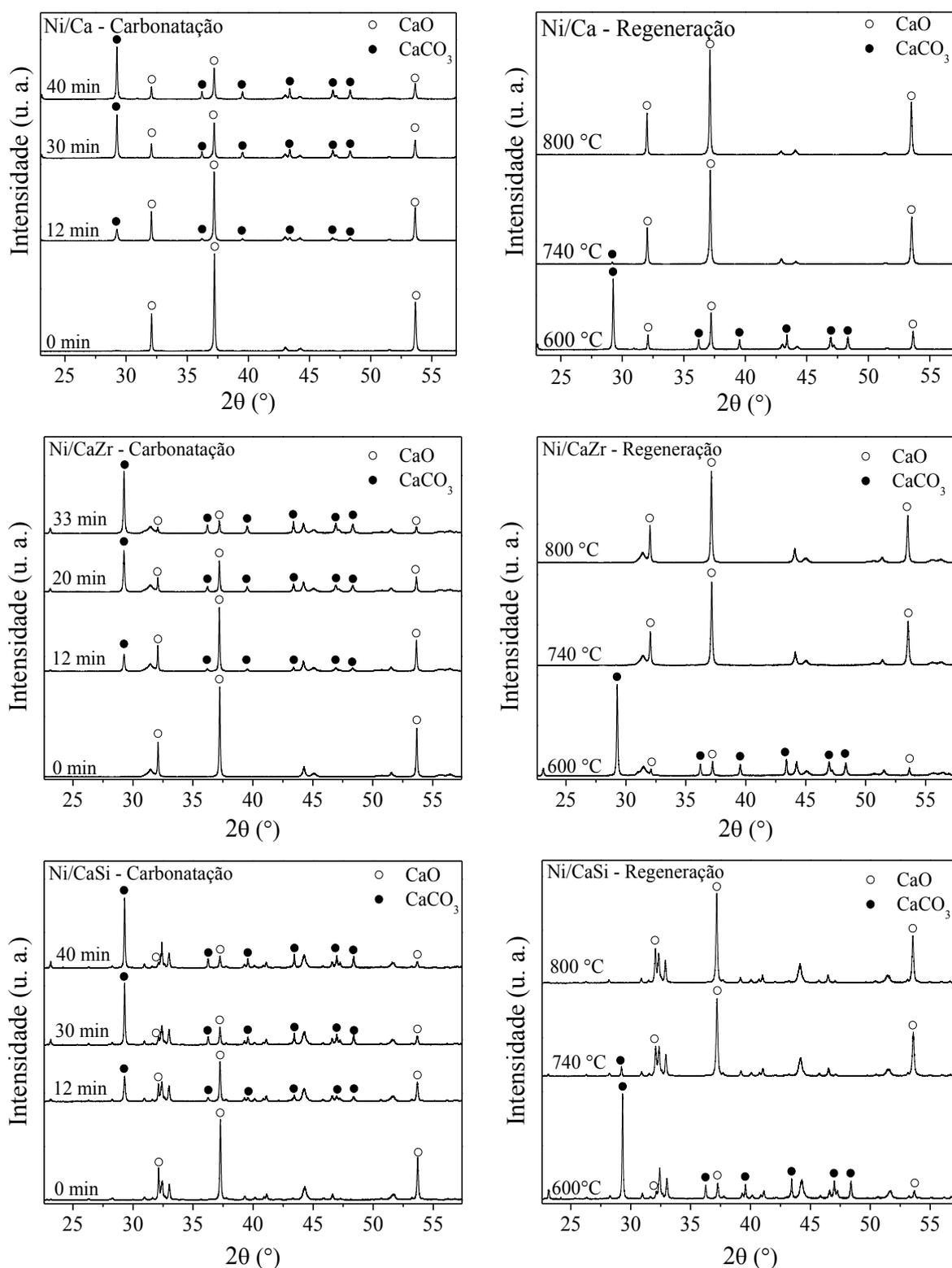


Figura 4.17. Difratogramas de raios X *in situ* dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, durante o processo de carbonatação e regeneração dos materiais no primeiro ciclo.

Condições experimentais: $T_{\text{carb}} = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$; $T_{\text{reg}} = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$; Fluxo: 30 ml/min CO_2 5% em He;

W/F = 3,7 mg.min/ml.

A variação dos diâmetros médios de cristalito do CaO e do CaCO₃ durante os testes de carbonatação e regeneração foi calculada a partir dos dados de DRX *in situ*. A **Figura 4.18** apresenta estes valores obtidos no 1º ciclo, a variação de diâmetros médios obtida nos demais ciclos foi semelhante à do primeiro, portanto, apenas o 1º ciclo será reportado a seguir. Notou-se que os diâmetros de cristalito do CaO apresentaram apenas uma pequena alteração de tamanho de cristalito, se comparados aos diâmetros de cristalito do CaCO₃, que variaram de 0 a quase 100 nm durante os testes de carbonatação e calcinação. Uma possível justificativa para a baixa variação de tamanho médio de cristalito do CaO é que mesmo ocorrendo a reação e formação de CaCO₃, este processo ocorre apenas com parte do CaO disponível, mantendo-se, assim, o diâmetro de parte das partículas de CaO e pelo fato de que possivelmente o CaCO₃ é formado envolvendo as partículas de CaO, então, os diâmetros de cristalito destas partículas sofrem pouca variação. Já as partículas de CaCO₃, é esperado que só passem a compor o catalisador após a interação do CaO com o CO₂, logo fica evidente o motivo da mudança de 0 a quase 100 nm nos diâmetros médios de cristalito a cada ciclo. Comparando-se a curva de variação destes diâmetros médios de CaCO₃ durante a calcinação, nota-se uma variação mais abrupta de tamanhos médios para os catalisadores contendo os óxidos estabilizantes, em relação à curva de calcinação formada para o catalisador contendo apenas CaO puro. Esta diferença pode estar relacionada à presença dos óxidos CaZrO₃ e Ca₂SiO₄, que tornariam o sólido mais estável durante a rampa de temperatura e, em uma temperatura mais elevada, auxiliariam em uma decomposição quase que instantânea do CaCO₃ em CaO. Até o momento, não se encontrou resultados similares e detalhados sobre este fenômeno reportados na literatura, porém, tais resultados são condizentes com os demais testes neste trabalho reportados.

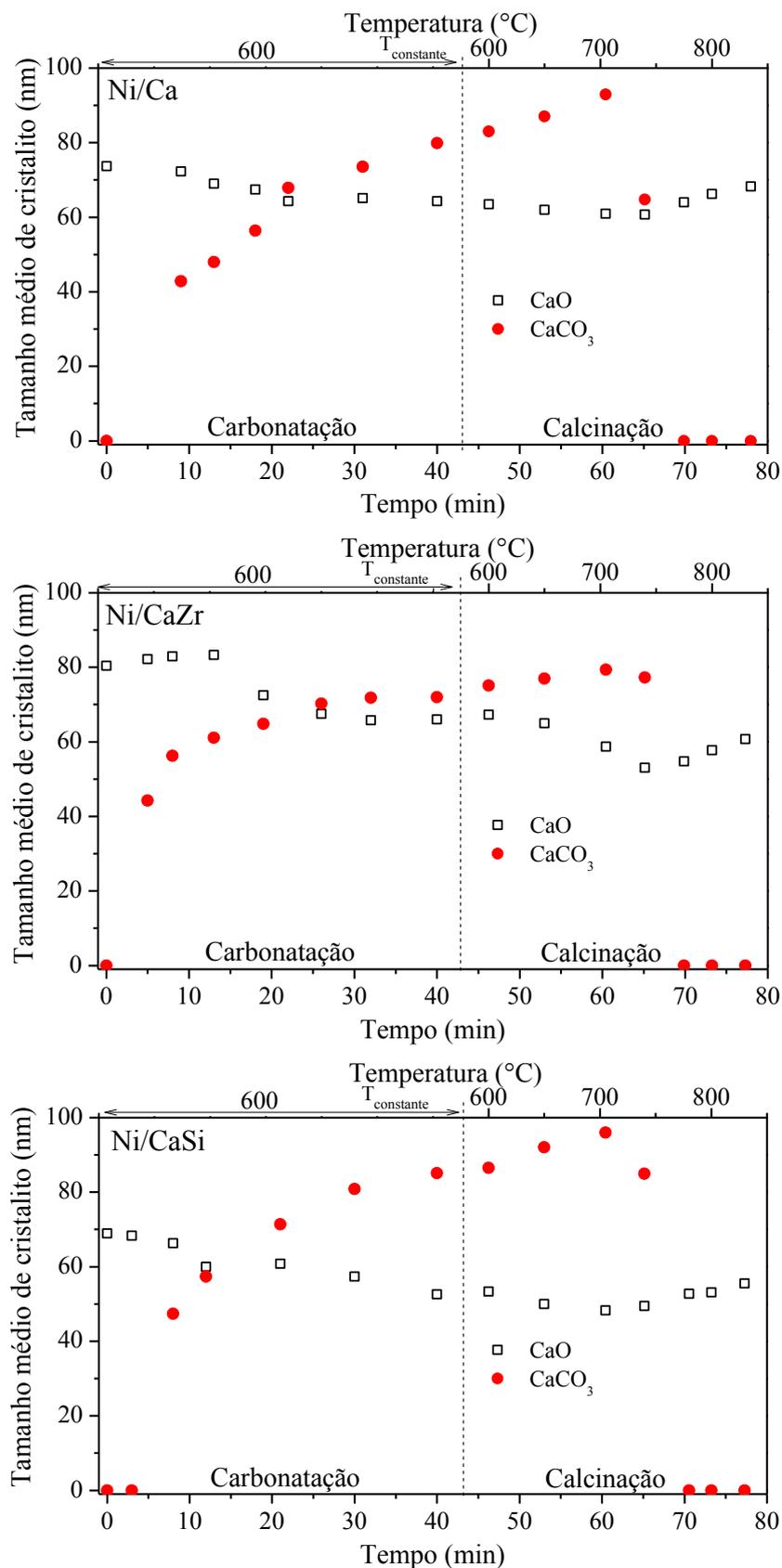


Figura 4.18. Variação dos diâmetros de cristalito do CaO e CaCO₃ durante o 1º ciclo dos testes de carbonatação e regeneração dos catalisadores.

Na **Figura 4.19** são apresentados os difratogramas de raios X obtidos antes do primeiro ciclo e após o quinto ciclo de carbonatação/regeneração. Após a regeneração no quinto ciclo, não foi observado nenhum pico de difração característico ao CaCO_3 , nem alterações evidentes nas fases das amostras, indicando que as condições experimentais adotadas foram suficientes para regenerar os três catalisadores e não alteraram significativamente sua estrutura. Com a análise de DRX *in situ* pode-se observar as mudanças de fases durante a carbonatação/calцинаção. Entretanto, cinco ciclos não foram suficientes para diferenciar os três catalisadores quanto à influência dos óxidos mistos na estabilidade das amostras.

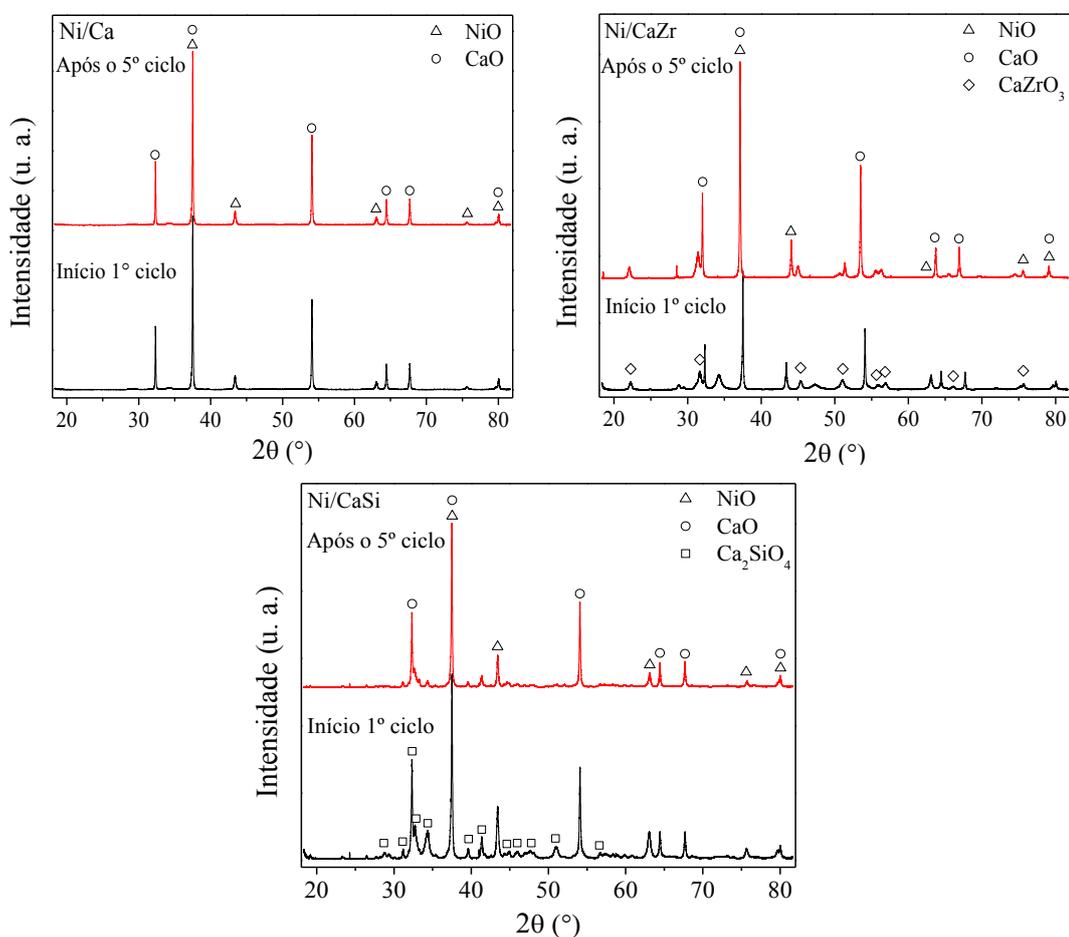


Figura 4.19. Comparação do difratogramas de raios X *in situ* dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, antes e após 5 ciclos de carbonatação/regeneração.

A partir dos difratogramas de raios X das **Figura 4.17** e **Figura 4.19**, foram aferidos os diâmetros médios de cristalito de CaO no início de cada ciclo e estes valores estão indicados na **Tabela 4.7**. Pode-se observar que, para os três catalisadores, houve uma redução nos diâmetros de partícula de CaO do primeiro para o segundo ciclo, que se manteve ou

aumentou não muito pronunciadamente até o quinto ciclo. Como as alterações nos diâmetros médios de cristalito foram relativamente pequenas, e a fórmula para aferir estes diâmetros é empírica, portanto não muito precisa, não foi possível afirmar se houve ou não a sinterização das partículas de CaO nos 5 ciclos deste teste analisando-se os diâmetros médios de partícula de CaO. Phromprasit *et al.* (2017) estudaram a produção de H₂ a partir da reforma a vapor do metano com captura de CO₂, usando catalisadores de Ni suportado em Zr-CaO, Ce-CaO e La-CaO. Neste estudo também foi observado um pequeno decréscimo no tamanho de partícula do CaO após os ciclos. Segundo os pesquisadores, não foi possível confirmar a sinterização entre os catalisadores frescos e após o uso com esta técnica, devido à pequena mudança nos diâmetros de cristalito.

Tabela 4.7. Diâmetro médio de cristalito de CaO e NiO dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaSi e Ni/CaZr, respectivamente, no início de cada ciclo.

Catalisadores	1° ciclo	2° ciclo	3° ciclo	4° ciclo	5° ciclo
Diâmetro médio de cristalito do CaO					
Ni/Ca	73	70	69	69	70
Ni/CaZr	82	63	62	64	65
Ni/CaSi	70	55	57	60	61
Diâmetro médio de cristalito do NiO					
Ni/Ca	35	35	34	35	34
Ni/CaZr	44	44	44	46	45
Ni/CaSi	26	28	28	40	42

Uma hipótese para o decréscimo dos diâmetros de partícula de CaO, sobretudo do primeiro para o segundo ciclo, está relacionada à hidratação dos catalisadores sintetizados, devido à umidade do ar. Depois de sintetizados, os catalisadores foram estocados por alguns meses, antes de se realizar a análise DRX *in situ* durante os ciclos de carbonatação. Neste tempo, como já mostrado na **Figura 4.14**, os três catalisadores sofreram hidratação, no qual parte do CaO reagiu com a água presente no ambiente e formou Ca(OH)₂, em temperatura ambiente. A temperatura de carbonatação utilizada nos testes foi de 600 °C e nesta temperatura o hidróxido de cálcio já se decompôs, retornando ao CaO. Após a carbonatação, a temperatura volta a subir, até 800 °C, quando ocorre a regeneração do catalisador. É válido ressaltar que a regeneração nada mais é que a calcinação deste material. Este processo de hidratação seguida de calcinação foi reportado por alguns autores (ILIUTA, 2017; ZHAO *et al.*, 2016), porém como um pré-tratamento, para melhorar a capacidade de captura do CaO na

amostra. Segundo Iliuta (2017), a hidratação e posterior calcinação, pode aumentar a porosidade do catalisador e sua área superficial, isto implica na diminuição dos diâmetros de cristalitos do CaO. Estas mudanças devem-se ao aumento do volume molar durante a hidratação ($\text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$), que resulta na quebra dos aglomerados presentes na estrutura dos materiais, o que pode ter ocorrido neste trabalho, do 1º para o 2º ciclo. Os diâmetros de cristalito de NiO foram calculados e mantiveram-se uniformes durante todo o processo de carbonatação, indicando boa estabilidade destas partículas durante o processo.

O desempenho dos catalisadores quanto à captura de CO_2 foi estudado no decorrer de 20 ciclos, realizado por análise termogravimétrica (ATG). Primeiramente, os catalisadores foram aquecidos até $800\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura suficiente para eliminar todas as impurezas que poderiam estar nas amostras, inclusive a umidade, e melhorar o desempenho do catalisador, sendo este um pré-tratamento. A seguir, iniciou-se os ciclos do processo. Durante a carbonatação, a temperatura foi mantida em $600\text{ }^\circ\text{C}$, com fluxo de 9 ml/min de CO_2 diluído em 51 ml/min de He. Após 20 minutos de carbonatação, aumentou-se a temperatura até $800\text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-a por 10 minutos sob um fluxo de 50 ml/min de He, para a regeneração do catalisador. A **Figura 4.20** apresenta os resultados obtidos em 20 ciclos de testes de carbonatação e regeneração para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente. As linhas na parte superior do gráfico indicam a variação de temperatura e as linhas na parte inferior indicam a variação da massa de catalisador. Pode-se notar que, provavelmente por terem sido submetidas a um pré-tratamento de calcinação, todos catalisadores apresentaram melhor capacidade de captura logo no primeiro ciclo.

O primeiro e vigésimo ciclo de carbonatação e regeneração de cada catalisador são apresentados na **Figura 4.21**. A partir da observação das curvas de carbonatação, percebe-se que este processo pode ser dividido em duas etapas cinéticas: a etapa rápida, que ocorre na superfície do material, em altos níveis de conversão do CaO, controlada pela reação química entre CaO e CO_2 , formando CaCO_3 , e a etapa lenta, controlada pela difusão do CO_2 através do CaCO_3 , que provavelmente passou a revestir parte das partículas de CaO. A etapa rápida ocorre até completar a camada de carbonato em torno do núcleo de CaO não reagido. Então, a etapa lenta, controlada pela difusão de gás, se inicia. Durante esta etapa, a camada de produto restringe o acesso das moléculas de CO_2 aos locais reativos, o “núcleo” contendo o CaO ainda não reagido (YANCHESHMEH; RADFARNIA; ILIUTA, 2016). De acordo com a literatura, a adsorção de CO_2 pode ser descrita por um modelo de primeira ordem, descrito no trabalho de Coenen *et al.* (2019).

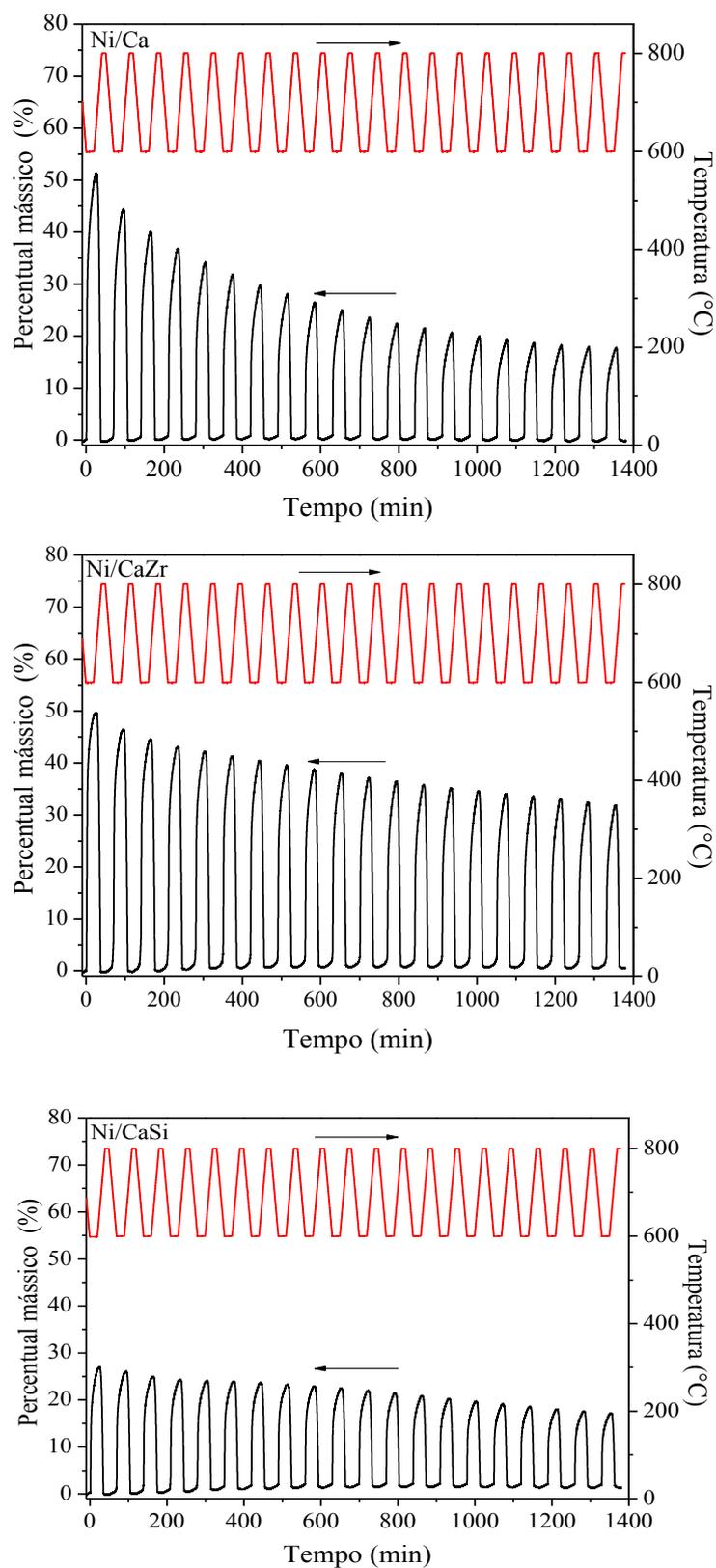


Figura 4.20. Ciclos de captura de carbono realizados no ATG, para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente. Condições experimentais: $T_{\text{reação}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_{\text{regeneração}} = 800 \text{ }^\circ\text{C}$; Fluxo: 60 ml/min CO_2 15% em He.

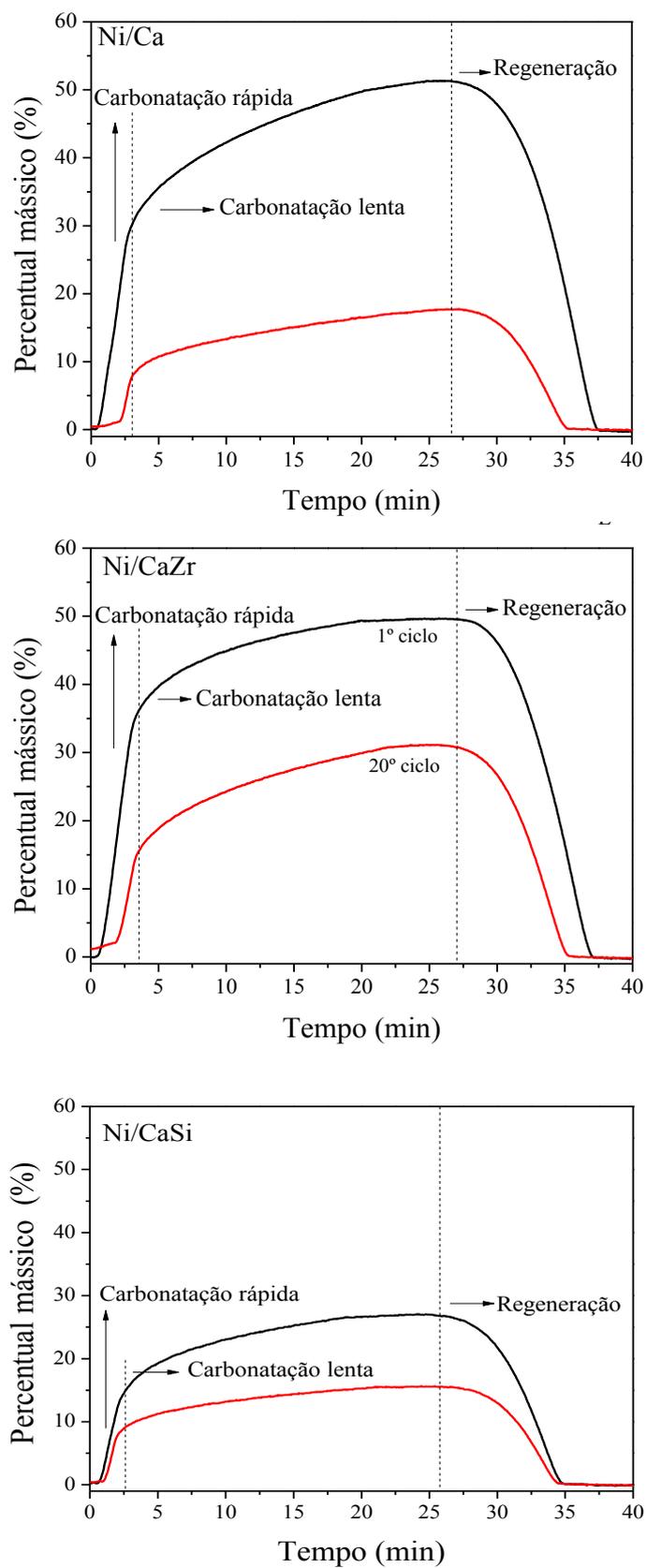


Figura 4.21. Variação do percentual mássico no 1º e 20º ciclo de carbonatação e regeneração dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.

A partir dos dados de coeficientes angulares das curvas de carbonatação em relação à massa total de catalisador, na Tabela 4.8, percebe-se que o catalisador de Ni/CaZr apresentou melhor desempenho de captura durante a etapa rápida, tanto no 1º quanto no 20º ciclo. Esta melhor performance pode indicar que, mesmo com uma quantidade significativamente menor de CaO livre, a presença do óxido misto CaZrO₃ melhora a distribuição e o acesso às partículas de CaO na superfície do catalisador. O catalisador Ni/Ca apresentou boa cinética de captura tanto na etapa rápida quanto na etapa lenta do primeiro ciclo. No entanto, houve um decréscimo considerável na inclinação da curva de captura do 1º para o 20º ciclo, principalmente na etapa lenta da carbonatação, o que pode ser indicio da sinterização das partículas e assim, maior dificuldade de difusão das moléculas de CO₂ através das partículas de CaCO₃ e, assim, menor acesso ao CaO. Já o catalisador de Ni/CaSi, apresentou menor captura de CO₂ durante as etapas, o que é justificado pela menor quantidade de CaO disponível para a captura neste material.

Tabela 4.8. Coeficientes angulares das curvas de carbonatação. Comparação entre o 1º e o 20º ciclo e normalização considerando-se os percentuais de CaO livre em cada catalisador.

Catalisadores	1º ciclo		20º ciclo	
	Etapa rápida	Etapa lenta	Etapa rápida	Etapa lenta
Em relação à massa total de catalisador				
Ni/Ca	13,05	0,81	9,64	0,29
Ni/CaZr	14,93	0,60	10,07	0,55
Ni/CaSi	9,88	0,47	9,00	0,21
Em relação à massa de CaO no catalisador				
Ni/Ca	14,50	0,90	10,71	0,32
Ni/CaZr	23,40	0,94	15,78	0,86
Ni/CaSi	25,73	1,22	23,44	0,55

Para melhor percepção do efeito da presença dos óxidos mistos no desempenho do CaO frente à captura, os percentuais mássicos durante a carbonatação foram normalizados considerando-se a quantidade de CaO livre em cada catalisador. Os valores dos coeficientes angulares das curvas de carbonatação, realizados considerando-se tanto a massa de catalisador quanto a concentração de CaO presente em cada catalisador, foram calculados e também estão apresentados na Tabela 4.8. A partir da normalização dos dados obtidos pela análise ATG, nota-se a possível melhora no desempenho dos catalisadores contendo os óxidos mistos, indicando que, para uma mesma quantidade de CaO presente na amostra, a capacidade de

captura do catalisador é aumentada. Este efeito é ainda mais pronunciado para o catalisador de Ni/CaSi, cujo coeficiente angular de captura passou de 9,88 para 25,73 na etapa rápida do primeiro ciclo de carbonatação, por exemplo. Os gráficos contendo a variação do percentual mássico durante carbonatação, em relação à quantidade de CaO nos catalisadores, estão apresentados na Figura A.1, do Apêndice.

A partir dos dados obtidos nesta análise, as capacidades de sorção de CO₂ por grama de cada catalisador (A) e por grama de CaO presente em cada catalisador (B) foram calculadas e estão apresentadas na **Figura 4.22**. Notou-se que a absorção de CO₂ pelo catalisador de Ni/Ca inicia-se superior aos demais, resultado já esperado, devido à maior quantidade de CaO disponível para a captura de CO₂ neste material, 90% de CaO livre (**Figura 4.22 – A**). No entanto, esta capacidade decai rapidamente e é superada pela capacidade de sorção do catalisador de Ni/CaZr, que possui aproximadamente 64% de CaO livre, logo no segundo ciclo. Próximo ao 14º ciclo, a capacidade de absorção do catalisador Ni/Ca fica muito próxima à capacidade do catalisador de Ni/CaSi, que tem um pouco menos de 40% de CaO livre em sua composição. Este decréscimo na capacidade de captura de CO₂ pode ser atribuído à sinterização das partículas de CaO, que ocorre devido à baixa estabilidade térmica do CaCO₃ na etapa de calcinação do material. Estes testes de captura confirmam a influência dos óxidos mistos, CaZrO₃ e Ca₂SiO₄, na melhoria da estabilidade da estrutura dos catalisadores.

A normalização das capacidades de carbonatação em relação à quantidade de CaO presente nos catalisadores permite comparar a capacidade de captura de CO₂ pelo CaO contido em cada amostra (**Figura 4.22 – B**). O catalisador que apresentou melhor desempenho foi o Ni/CaZr, seguido pelo Ni/CaSi e bem abaixo Ni/Ca, este perfil se manteve do 1º ao 20º ciclo, com destaque para a perda de atividade mais acentuada do catalisador suportado apenas em CaO. Estes resultados, mostram que provavelmente os óxidos mistos não auxiliam apenas na estabilidade do CaO ao longo dos ciclos, mas podem facilitar o contato das moléculas de CO₂ com o CaO e assim, aumentar esta capacidade de captura.

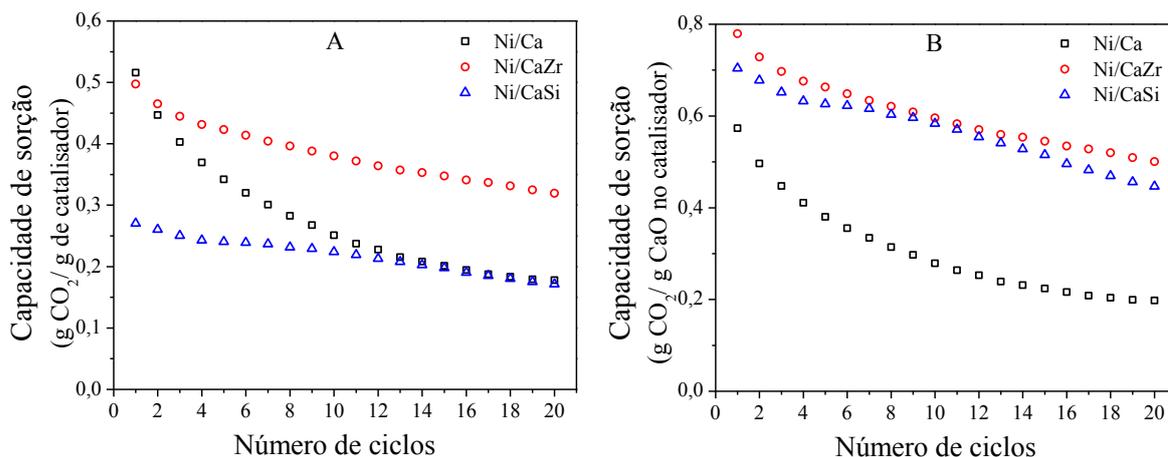


Figura 4.22. Comparação das capacidades de sorção de CO₂ por grama de catalisador (A) e por grama de CaO presente nos catalisadores (B) Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.

A Tabela 4.9 apresenta a porcentagem de CaO livre para captura em cada catalisador e as respectivas quantidades de CO₂ absorvido por grama de catalisador no 1º e no 20º ciclo de carbonatação. A quantidade de CO₂ absorvido pelos catalisadores no primeiro ciclo segue a ordem: Ni/Ca > Ni/CaZr > Ni/CaSi, que coincide com a ordem de quantidade de CaO livre em cada catalisador. Já no 20º ciclo, este arranjo sofre uma alteração, com quantidades de CO₂ absorvido na seguinte ordem: Ni/CaZr > Ni/Ca > Ni/CaSi. Observou-se que os catalisadores apenas com CaO e com sílica quase não se diferenciam nos últimos ciclos. Esta análise evidencia a influência positiva dos óxidos mistos na estabilidade da estrutura dos catalisadores, mesmo eles sendo inertes à reação de captura.

Tabela 4.9. Máximo CO₂ absorvido por grama de catalisador no 1º e 20º ciclos.

Catalisadores	% CaO	CO ₂ absorvido (g CO ₂ /g catalisador)		Perda de capacidade de sorção (%)
		1º ciclo	20º ciclo	
Ni/Ca	90,0	0,52	0,18	55,6
Ni/CaZr	63,8	0,50	0,32	27,1
Ni/CaSi	38,4	0,27	0,17	31,2

A Tabela 4.10 compara os 1º e 20º ciclos quanto à quantidade de CO₂ absorvido por grama de CaO presente em cada amostra, a conversão de carbonatação e a perda de capacidade de sorção do 1º e 20º ciclo. Os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi

apresentaram uma perda de capacidade de sorção igual a 55,6; 27,1 e 31,2%, respectivamente, o que torna evidente a sinterização sofrida pelo catalisador com CaO puro ao longo dos ciclos e a necessidade de se adicionar um material estabilizante a este catalisador.

Tabela 4.10. Máximo CO₂ absorvido por grama de CaO presente no catalisador, conversão de carbonatação e perda de capacidade de sorção do 1º para o 20º ciclo.

Catalisadores	CO ₂ absorvido (g CO ₂ /g CaO no cat)		Conversão de carbonatação (mols CO ₂ /mol CaO no cat)		Perda de capacidade de sorção (%)
	1º ciclo	20º ciclo	1º ciclo	20º ciclo	
Ni/Ca	0,57	0,20	0,48	0,21	55,6
Ni/CaZr	0,78	0,50	0,66	0,48	27,1
Ni/CaSi	0,70	0,45	0,71	0,49	31,2

O ZrO₂ ganhou destaque entre os óxidos estabilizantes estudados. Muitos pesquisadores estão interessados em explorar sua capacidade de estabilizar a estrutura de CaO no processo de captura e regeneração em alta temperatura (CO; BRODA; MÜLLER, 2014; PHROMPRASIT *et al.*, 2017; RADFARNIA; ILIUTA, 2014; ZHAO *et al.*, 2016; ZHAO; ZHOU; CHENG, 2014). Os pesquisadores Phromprasit *et al.* (2017) reportaram um estudo sobre a produção de H₂ a partir da reforma a vapor do biogás com captura de CO₂, utilizando catalisadores multifuncionais de Ni suportados em CaO e dopados com Zr, Ce (Cério) e La (Lantânio). O catalisador estabilizado pelo Zr apresentou um desempenho superior se comparado aos demais materiais. A maior eficiência do catalisador com zircônia pode estar relacionada à formação do CaZrO₃, este óxido misto possui uma alta temperatura Tammann (1139 °C), que ajuda a minimizar a sinterização térmica das partículas de CaCO₃. A temperatura Tammann é a mínima temperatura necessária para que os íons, átomos ou moléculas de um sólido adquiram energia suficiente para possuírem mobilidade na estrutura e, portanto, participarem de reações em estado sólido e sinterização. Quanto maior esta temperatura, maior a estabilidade térmica do material. A temperatura Tammann do CaO é consideravelmente alta, 1313 °C, no entanto, após o processo de carbonatação é formado o CaCO₃, que possui temperatura Tammann igual a 529 °C, justificando a baixa estabilidade e fácil sinterização do CaCO₃ ao longo dos ciclos (ILIUTA, 2017; PHROMPRASIT *et al.*, 2017). Radfarnia e Iliuta (2014) estudaram a produção de H₂ a partir da reforma a vapor do metano com captura de CO₂, usando o catalisador bifuncional de Ni suportado em CaO-Zr,

neste estudo, os autores concluíram que a fase CaZrO_3 , inerte à captura, também comporta-se como uma barreira entre as partículas de CaO , evitando o contato entre estas partículas e assim sua sinterização. As conclusões obtidas por estes autores corroboram com os resultados deste trabalho, em que a maior estabilidade e menor perda de capacidade de captura de CO_2 do catalisador de Ni/CaZr devem-se à formação do CaZrO_3 e suas propriedades.

O catalisador de Ni/CaSi também apresentou boa estabilidade durante os ciclos de carbonatação. A hipótese para a alta estabilidade do catalisador com sílica tem uma explicação semelhante a do catalisador com zircônia. A temperatura Tammann do SiO_2 é relativamente baixa ($730\text{ }^\circ\text{C}$), no entanto, durante a calcinação do catalisador é formado o Ca_2SiO_4 , que possui temperatura Tammann igual a $930\text{ }^\circ\text{C}$ (VALVERDE, 2013). Logo, este óxido misto pode agregar estabilidade térmica, além de minimizar o contato entre as partículas de CaO , o que ajuda a evitar a aglomeração e sinterização destas. A adição de sílica ao catalisador bifuncional foi estudada por alguns grupos de pesquisa (HASHEM *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2009; SANCHEZ-JIMENEZ; PEREZ-MAQUEDA; VALVERDE, 2014).

A adição dos óxidos garantiu uma maior estabilidade aos catalisadores e minimizou a aglomeração das partículas de CaO durante os ciclos (**Figura 4.22**), resultando em perdas de capacidade de sorção próximas a 30%. No entanto, considerando-se apenas a massa dos catalisadores, e não a porcentagem de CaO neles presente, percebe-se que a adição de sílica à um dos catalisadores não apresentou resultado positivo, visto que os valores de CO_2 absorvido por grama dos catalisadores de Ni/Ca e Ni/CaSi foram muito próximos nos ciclos finais, ou seja, não houve melhora significativa para a mesma massa de amostra. Uma boa justificativa para essa menor captura do catalisador com sílica está no menor percentual de CaO livre no catalisador, visto que provavelmente cada 1 mol de SiO_2 interagiu com 2 mols de CaO durante a calcinação (Equação 4.2).

Para melhor entendimento dos limites da reação de reforma a vapor do propano com captura de CO_2 , foi realizada a análise termodinâmica do processo nas condições reacionais propostas neste trabalho. Determinou-se o equilíbrio químico reacional a partir da minimização da energia livre de Gibbs do sistema e todos os cálculos foram realizados com o auxílio do *Software NASA Chemical Equilibrium with Applications* (CEA) (SNYDER, 2016). Como forma de validação do software escolhido, primeiramente calculou-se os mols de H_2 formados por mol de propano alimentado, exatamente nas mesmas condições usadas por Wang *et al.* (2011). Esta validação mostrou bom ajuste dos dados calculados neste trabalho com os dados reportados pelos autores e está apresentada na **Figura 4.23**.

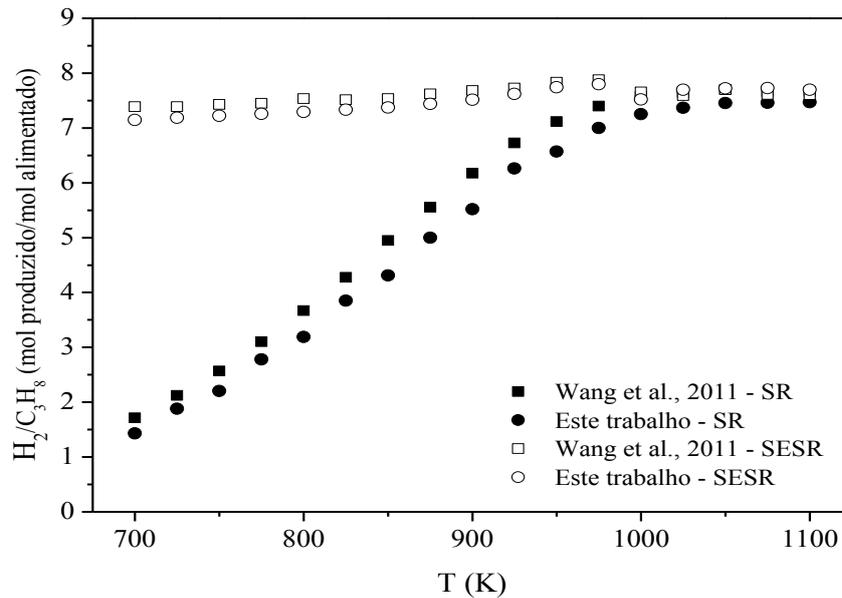


Figura 4.23. Mols de H₂ produzido por mol de propano alimentado na reação de reforma do propano convencional (SR) e com captura de CO₂ (SESR). Comparação com os dados de Wang *et al.* (2011) para validação do software utilizado neste trabalho.

A **Figura 4.24** apresenta a distribuição de produtos predita no equilíbrio termodinâmico, utilizando as condições experimentais adotadas neste trabalho. Durante o *pre-breakthrough*, as frações molares previstas para H₂ e CH₄ foram próximas a 93 e 7%, respectivamente. Entretanto, as frações molares previstas para CO₂ e CO foram nulas, indicando que durante a etapa de *pre-breakthrough* provavelmente todo CO é convertido em CO₂ e este, por sua vez, é capturado pelo CaO, formando CaCO₃. Na etapa de *post-breakthrough*, foram previstas frações molares de H₂, CO₂, CO e CH₄ próximas a 72, 16, 9 e 3%. Indicando que já não há mais captura de CO₂ pelo CaO, e então, não há deslocamento do equilíbrio reacional para a produção de mais hidrogênio. Assim, durante o *post-breakthrough*, o processo que ocorre é a reação de reforma a vapor convencional do propano, sem captura de CO₂.

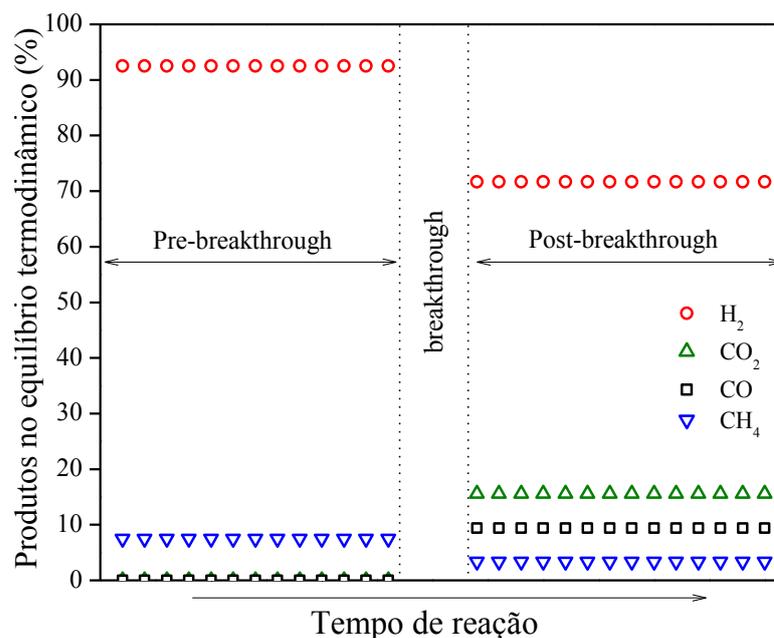


Figura 4.24. Distribuição de produtos predita no equilíbrio termodinâmico para a fase *pre-breakthrough* e *post-breakthrough*. Condições reacionais: T = 600 °C; P = 1 atm; S/C = 3.

Na **Figura 4.25** são apresentadas as frações molares previstas pelo equilíbrio termodinâmico em temperaturas entre 400 e 800 °C. Os símbolos cheios representam a reação de reforma a vapor convencional do propano (SR), já os símbolos vazios representam a reforma a vapor com captura de CO₂ (SESR). Até 600 °C, a reação de reforma a vapor com captura de CO₂ apresenta resultados consideravelmente superiores aos obtidos pela reforma a vapor convencional, este pode ser justificado pela captura de CO₂, que aumenta a produção de H₂. Provavelmente, a presença de CaO no catalisador pode favorecer a dissociação do metano em temperaturas menores, e conseqüentemente, aumentar a produção de H₂. Em 800 °C, tanto a reforma convencional, quanto a reforma com captura de CO₂ apresentaram frações molares iguais, confirmando que em 800 °C não ocorre a captura do CO₂. Logo, as reações tornam-se similares e a adição de CaO não proporciona melhoras na conversão à H₂ em altas temperaturas. Wang *et al.* (2011) realizaram a análise termodinâmica da reação de reforma a vapor do propano com captura de CO₂ e apresentaram resultados similares aos obtidos nesta dissertação. Os autores obtiveram frações molares de H₂ próximas a 100% em temperaturas entre 425 e 625 °C. Após esta temperatura, os valores de fração molar de H₂ diminuíram, enquanto os valores de CO e CO₂ aumentaram, até convergirem aos valores de equilíbrio termodinâmico previsto para a reação de reforma a vapor convencional do propano. Nesta análise, ambas reações apresentaram os mesmos valores de fração molar próximo a 800 °C.

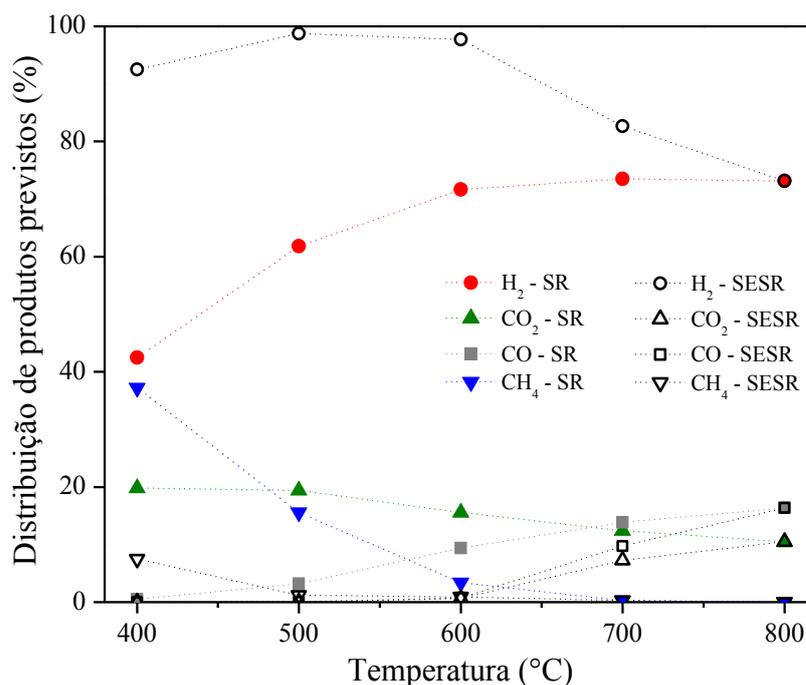


Figura 4.25. Produção de H₂ prevista pelo equilíbrio termodinâmico em temperaturas de 400 à 800 °C para a reação de reforma do propano convencional (SR) e com captura de CO₂ (SESR), nas condições adotadas neste estudo.

O desempenho dos catalisadores sintetizados foi testado na reação de reforma a vapor do propano com captura de CO₂, em 10 ciclos. Os testes reacionais foram divididos em duas partes, a reação de reforma a vapor com captura de CO₂ foi realizada com temperatura reacional ($T_{\text{reação}}$) igual a 600 °C, razão S/C = 3, por um período de 150 minutos, sob um fluxo total de 200 ml/min. A regeneração foi realizada com temperatura ($T_{\text{regeneração}}$) igual a 800 °C, por um período de 90 minutos e sob um fluxo de 100 ml/min de inerte (Ar). A massa de catalisador utilizada nos testes foi de 2,7 g. Todos os catalisadores apresentaram conversões iniciais de propano próximas a 100% do 1º ao 10º ciclo. O principal produto produzido pela reação de reforma a vapor do propano é o H₂ e além dele, também são produzidos CO, CO₂ e CH₄.

A distribuição dos principais produtos obtidos nos ciclos 1 e 10 do teste reacional usando o catalisador Ni/Ca está apresentada na **Figura 4.26**. As linhas tracejadas são referentes à distribuição de produtos prevista no equilíbrio reacional pela análise termodinâmica, durante o *pre-breakthrough*, e foram apresentadas anteriormente, na **Figura 4.24**. Estas mostraram um bom ajuste aos dados experimentais obtidos.

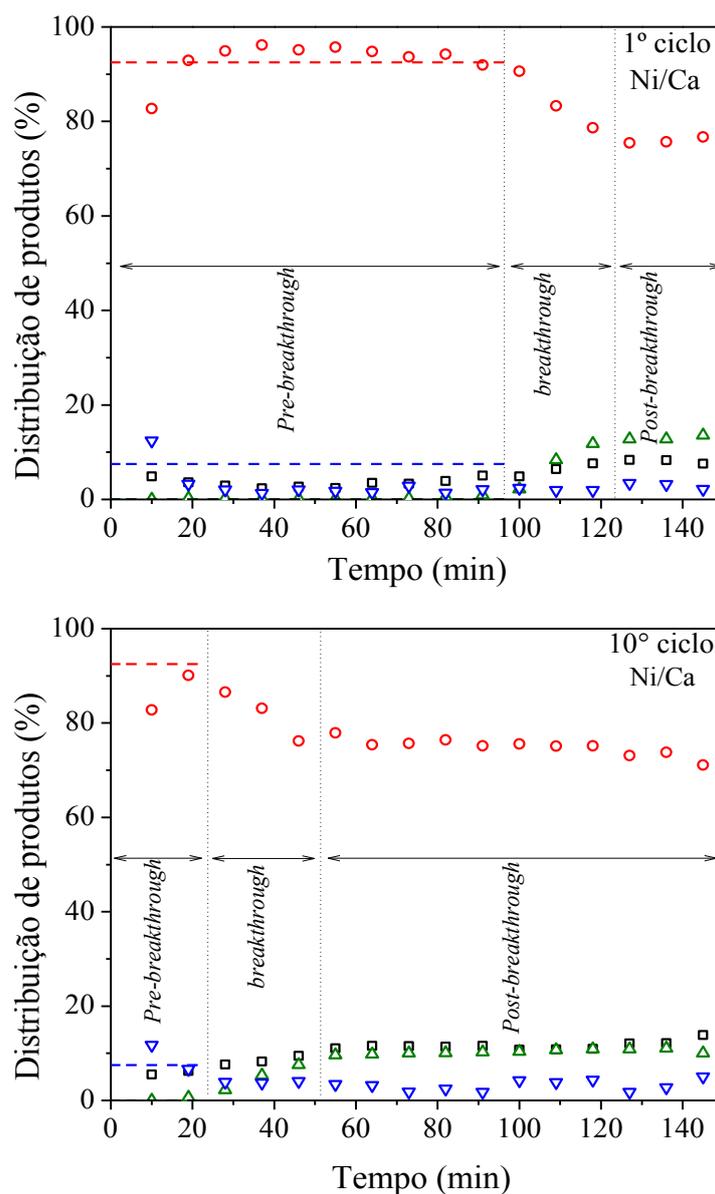


Figura 4.26. Distribuição de produtos na reforma a vapor do propano com captura de CO₂ (1º e 10º ciclos) para o catalisador de Ni/Ca. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, propano/H₂O = 1/9.

Legenda: ○: H₂; □: CO; △: CO₂ e ▽: CH₄.

O CO₂ não foi detectado durante os primeiros minutos de reação, indicando que todo CO₂ produzido foi capturado pelo CaO, formando o CaCO₃, etapa conhecida como *pre-breakthrough*, na qual o processo apresentou máxima eficiência, com pureza de H₂ próxima a 95%. Quando o catalisador começou a saturar, iniciou-se a etapa de *breakthrough*. O início desta etapa é marcado pela diminuição da quantidade de H₂ produzido juntamente com o aumento do CO₂ na saída do reator. Após alguns minutos, quando houve a saturação do catalisador, iniciou-se o *post-breakthrough*. Nessa fase, a porcentagem de saída do CO₂

aumentou para valores em torno de 13% e manteve-se constante. Este mesmo comportamento foi observado por outros autores estudando a reforma de outros hidrocarbonetos, como metano e etanol, com captura simultânea de CO₂ (PHROMPRASIT *et al.*, 2016; RADFARNIA; ILIUTA, 2014; ZHAO *et al.*, 2014; DOU *et al.*, 2018).

Zhao *et al.* (2014) estudaram o desempenho de catalisadores de Ni suportados em CaO e dopados com diferentes porcentagens de ZrO₂ na reação de reforma a vapor do metano com captura de CO₂. Os autores também observaram três etapas distintas durante a reação com carbonatação, denominadas *pre-breakthrough*, *breakthrough* e *post-breakthrough*. Durante o *pre-breakthrough*, os autores obtiveram H₂ com pureza próxima a 96%. Na presente dissertação, o H₂ produzido apresentou uma pureza inicial igual a 82% dos produtos, que logo aumentou e estabilizou-se próximo a 95% no *pre-breakthrough* do primeiro ciclo, resultado comparável ao obtido por Zhao *et al.* (2014). No *post-breakthrough*, o H₂ apresentou purezas entre 70 e 74% dos produtos durante os ciclos. Já na fase *pre-breakthrough*, a máxima pureza de H₂ alcançada sofreu uma pequena diminuição no decorrer dos ciclos, apresentando pureza máxima de 90% nos ciclos finais. Esta diminuição foi acompanhada pelo aumento de outros produtos, principalmente o metano, atingindo composições de saída de até 6% nos demais ciclos e CO, que atingiu composições próximas a 5% no *pre-breakthrough* e 12% no *post-breakthrough*. A fração molar de metano também apresentada na Figura 4.14, apresentou valores em torno de 12%, no início da reação, caindo rapidamente para a 2% e sofreu um leve aumento no decorrer dos ciclos, alcançando até 6% dos produtos. Comparando em um mesmo ciclo, a concentração de metano não sofreu alterações consideráveis entre as fases de *pre-breakthrough* e *post-breakthrough*. A produção de CO iniciou-se próxima a 3% e aumentou para valores próximos a 8% no *post-breakthrough* do primeiro ciclo.

Até o momento, não foram propostos mecanismos para a reação de reforma a vapor do propano com captura de CO₂. Sendo assim, a partir dos resultados obtidos e comparação com dados da literatura referentes à reforma a vapor do metano com captura e reforma a vapor convencional do propano, foi proposto um mecanismo reacional para este trabalho. Silva *et al.* (2015) reportaram um possível mecanismo para a reação de reforma a vapor convencional do GLP (propano e butano). Segundo os autores, altas temperaturas facilitam a decomposição do propano. Foi proposto um mecanismo simplificado para este processo, no qual primeiramente as moléculas de propano são adsorvidas e quebradas na superfície do catalisador, levando à formação de metano, que também poderá ser decomposto, carbono (C*)

e H₂ (Equações 4.3, 4.4 e 4.5). Em seguida, o C* é oxigenado pelo O₂ proveniente da água, formando CO ou CO₂ (Equação 4.6). Caso não interaja com o O₂, o mesmo ficará na superfície do catalisador, podendo desativá-lo. Também ocorre a reação de deslocamento de água ou “*water gas shift*”, para a formação de CO₂. Uma vez que essa reação é levemente exotérmica, temperaturas muito altas podem desfavorecê-la (Equação 4.7).



Phromprasit *et al.* (2016) propuseram um mecanismo reacional simplificado para a reação de reforma do metano com captura de CO₂. Primeiramente, o CH₄ e o vapor d’água alimentados são adsorvidos na superfície dos sítios de Ni, o metano e água se dissociam e a reação de reforma juntamente com a reação de *water gas shift*, produzem H₂, CO e CO₂ (Equações 4.5, 4.6 e 4.7). Ao mesmo tempo, durante o período de *pre-breakthrough*, o CO₂ produzido é absorvido pelas partículas de CaO, formando CaCO₃ e deslocando o equilíbrio reacional para a produção de mais H₂ (Equação 4.8). No entanto, durante o período de *post-breakthrough*, não ocorre a captura do CO₂ produzido.



É notável que a reação de reforma a vapor do propano e a reação de reforma a vapor do metano possuem etapas em comum (Equações 4.5 à 4.7). Logo, pode-se considerar que a reação de reforma a vapor do propano com captura de CO₂ pode ser representada pelas etapas do mecanismo proposto por Silva *et al.* (2014) até a quebra do propano em metano ou C* e, a partir de então, pelas etapas seguintes do mecanismo proposto por Phromprasit *et al.* (2016), para a reação de reforma com captura de CO₂. Este mecanismo pode ser aplicado aos três catalisadores estudados neste trabalho.

Os produtos obtidos pela reação de reforma do propano com captura de CO₂ utilizando o Ni/CaZr como catalisador (símbolos) e a distribuição de produtos prevista no equilíbrio termodinâmico durante a fase de *pre-breakthrough* (linhas tracejadas) estão

apresentados na **Figura 4.27**. Tanto os dados experimentais, quanto os dados de equilíbrio termodinâmico foram condizentes com a literatura e entre si.

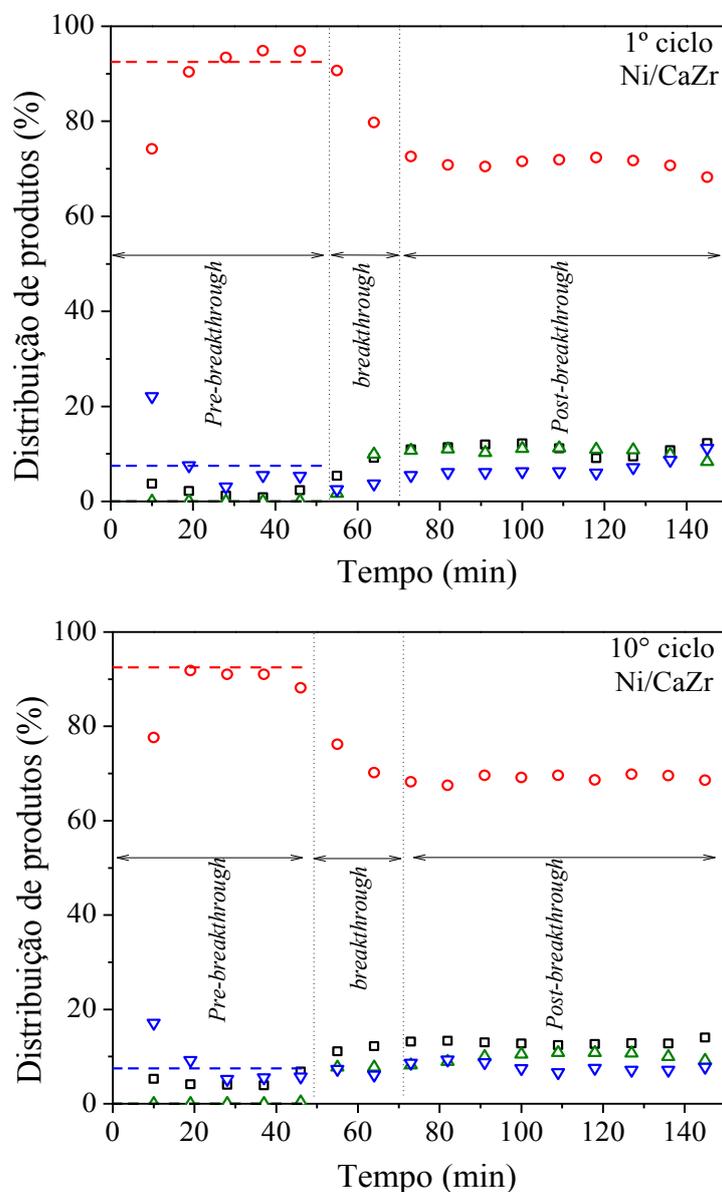


Figura 4.27. Distribuição de produtos na reforma a vapor do propano com captura de CO₂ (1º e 10º ciclos) para o catalisador de Ni/CaZr. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 600 \text{ °C}$, propano/H₂O = 1/9.

Legenda: ○: H₂; □: CO; △: CO₂ e ▽: CH₄.

Como observado para a amostra Ni/CaO, o CO₂ não foi detectado durante os primeiros minutos, caracterizando a etapa de *pre-breakthrough*. Após a saturação do CaO, no *post-breakthrough*, observou-se composições entre 9 e 12% de CO₂ durante os ciclos. A pureza inicial de H₂ no primeiro ciclo foi igual a 75%, durante a estabilização do sistema, e

logo atingiu pureza máxima de 94% no *pre-breakthrough* do primeiro ciclo. Nos ciclos seguintes, a concentração de H₂ no *pre-breakthrough* manteve-se entre 93 e 91% da distribuição de produtos. Na fase de *post-breakthrough* a composição de H₂ esteve em torno de 71% em todos os ciclos. Tanto a etapa de *pre-breakthrough* quanto a de *post-breakthrough* apresentaram concentrações de produtos coerentes com resultados da literatura. Zhao *et al.* (2016), que também estudaram catalisadores de Ni suportados em CaO e Zr na reforma de metano com captura de CO₂ e obtiveram purezas de hidrogênio próximas a 95% no *pre-breakthrough*. Já Phromprasit *et al.* (2017) e Radfarnia e Iliuta (2014), estudando catalisadores semelhantes, obtiveram purezas de H₂ próximas a 90%. Todos os catalisadores apresentaram melhoras significativas na estabilidade do tempo de *pre-breakthrough* com a adição de estabilizantes ao CaO.

A fração molar de CO apresentou um perfil de distribuição semelhante ao de CO₂, assim, na fase *pre-breakthrough* observou-se as menores quantidades de CO, com um máximo de 2% para o 1º ciclo e 5% dos produtos para o 10º ciclo. Já na fase *post-breakthrough*, a fração molar de CO ficou em torno de 11 e 13%. A seletividade para produção de metano destacou-se em comparação aos outros catalisadores, iniciando-se acima de 15% em todos os ciclos, na etapa de estabilização, e depois assumindo porcentagens entre 5 e 10% dos produtos, o que pode indicar que este catalisador favorece o mecanismo para a produção de maior quantidade de metano em comparação aos outros dois. A produção de metano também independe da saturação do CaO neste catalisador. Dou *et al.* (2018), estudando a reforma a vapor do etanol com captura de CO₂, também obtiveram um perfil semelhante de fração molar de metano produzido ao longo do processo.

A distribuição de produtos no 1º e 10º ciclo da reação de reforma a vapor do propano catalisada pelo Ni/CaSi foi calculada e está apresentada na **Figura 4.28**. As linhas tracejadas representam as frações molares previstas no equilíbrio termodinâmico no *pre-breakthrough*. Notou-se que, para este catalisador, a quantidade de H₂ produzido manteve-se maior que dos demais catalisadores na fase de *post-breakthrough*, uma possível justificativa seria a não saturação completa do catalisador, assim, ainda pode haver a presença de CaO suficiente para manter a captura de CO₂ durante esta fase, mesmo que bem mais abaixo do que no início do processo. Todo o CO₂ produzido foi capturado durante a fase *pre-breakthrough*. Após o *breakthrough* foram observadas distribuições de CO₂ entre 12 e 15% nos primeiros ciclos e 11 e 12% nos ciclos finais.

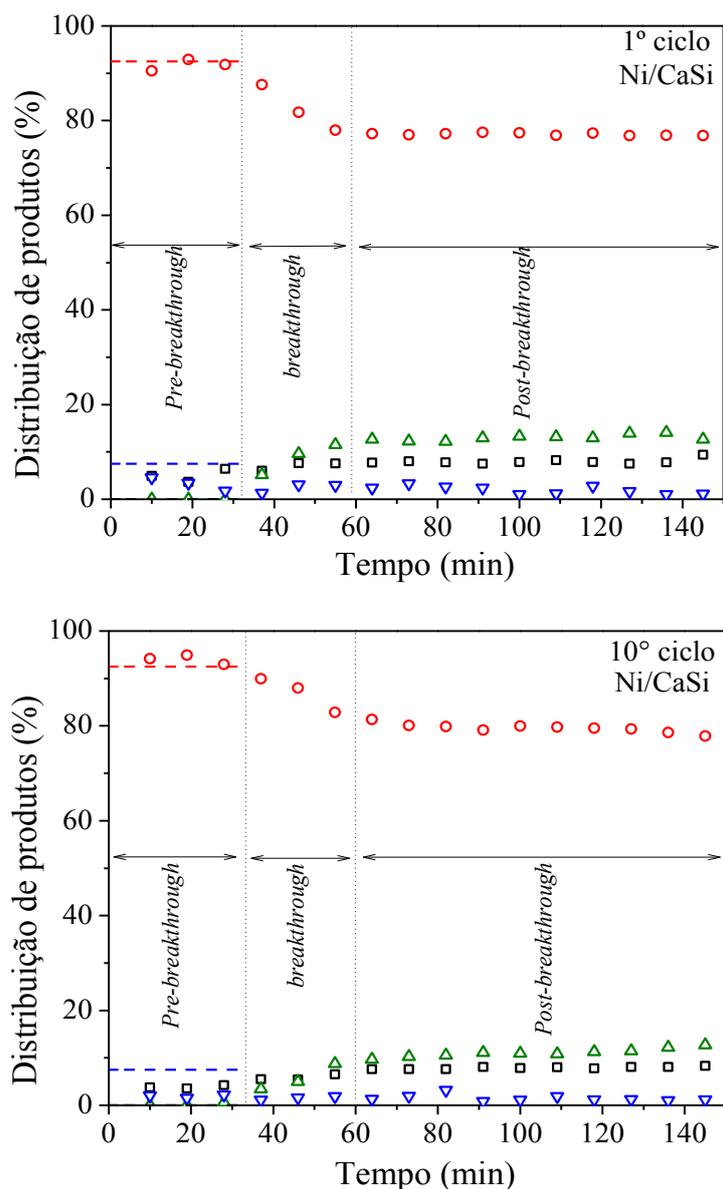


Figura 4.28. Distribuição de produtos na reforma a vapor do propano com captura de CO₂ (1° e 10° ciclos) para o catalisador de Ni/CaSi. Condições reacionais: $T_{\text{reação}} = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, propano/H₂O = 1/9.

Legenda: \circ : H₂; \square : CO; \triangle : CO₂ e ∇ : CH₄.

Observou-se uma distribuição inicial de H₂ superior a 90% em todos os ciclos, valor consideravelmente maior que o obtido com os demais catalisadores (82 e 75%), o que indica que o mecanismo reacional levou a uma rápida estabilização do sistema e maior seletividade para H₂ desde o início do processo. Após a estabilização, foram observadas purezas de H₂ próximas a 94% durante o *pre-breakthrough* de todos os dez ciclos, inclusive, nos últimos ciclos a distribuição H₂ iniciou-se em 94%. Na fase de *post-breakthrough*, obteve-se um H₂

com pureza entre 73 e 76% nos primeiros ciclos e 77 e 80% nos ciclos finais. Este resultado pode estar relacionado ao que é apresentado na **Figura 4.16**, no qual apenas o catalisador contendo sílica alcançou 100% de redução da fase metálica ao final do patamar de redução e, portanto, foi o que apresentou melhores resultados de conversão de H₂. Alguns autores estudaram a estabilidade de materiais a base de CaO com adição de sílica durante processos de carbonatação e regeneração. Li *et al.* (2019) concluíram que a formação do Ca₂SiO₄ garantiu a maior estabilidade do material por eles sintetizado, tal como observado neste estudo.

A produção de CO apresentou porcentagens entre 3 e 5% dos produtos no *pre-breakthrough* e 7 e 8% no *post-breakthrough*, este perfil se manteve em todos os ciclos do processo. Os valores de distribuição de CO₂ levemente maiores que os valores de CO, principalmente nos primeiros ciclos, podem indicar a participação da sílica adicionada na reação de *water gas shift*, na qual moléculas de CO interagem com a água, formando CO₂, o que ajuda a evitar a formação de carbono sobre a superfície do catalisador. A distribuição de metano apresentou valores menores, se comparados aos demais catalisadores, mantendo-se entre 1 e 3% no máximo, independente da fase.

Outros pesquisadores do grupo estudaram a reforma a vapor do propano utilizando catalisadores de Ni. No entanto, os estudos envolveram apenas a reforma a vapor convencional do propano, sem captura de CO₂. Considerando-se que durante a etapa de *post-breakthrough* não há captura de CO₂, é possível comparar parte dos resultados obtidos nesta etapa com resultados obtidos nas reações de reforma a vapor convencionais. Faria *et al.* (2016) estudaram a reação de reforma a vapor do GLP, a 600 °C, utilizando catalisadores de Ni suportados em alumina, céria e zircônia. Os autores obtiveram uma distribuição de 82% dos produtos para H₂ e 4, 13 e 1% dos produtos para CO, CO₂ e CH₄, respectivamente, em base seca. Silva *et al.* (2015), estudando catalisadores do tipo LaNiO₃ na reação de reforma a vapor do GLP e obtiveram distribuição de H₂ nos produtos de aproximadamente 45% a 600 °C. Já Silva *et al.* (2017), em condições reacionais semelhantes, também obtiveram H₂ com pureza inicial próxima a 45% na reação de reforma a vapor do GLP. Estes valores são consideravelmente menores que os obtidos na etapa de *post-breakthrough* desta dissertação, que ficaram entre 70 e 80% de H₂ nos produtos. Esta diferença pode indicar que, mesmo após a saturação do catalisador, o CaO pode beneficiar a produção de hidrogênio. No entanto, os dados reportados por Silva (2015) e (2017) são de reações com converções de propano

próximas a 40%, logo, valores menores para H₂ já são esperados, visto que provavelmente o reagente não convertido também foi contabilizado entre os produtos.

Na **Figura 4.29** é apresentada a máxima pureza de hidrogênio obtida durante o *pre-breakthrough* e *post-breakthrough* de cada ciclo, para cada catalisador estudado. Nota-se que os catalisadores Ni/Ca e Ni/CaZr apresentaram uma leve diminuição de pureza de H₂ durante o *pre-breakthrough*, de 95 à 90% e 94 à 91%, respectivamente. No entanto, o catalisador de Ni/CaSi apresentou um pequeno aumento nesta pureza, de um pouco mais de 92 para 95% de H₂ produzido. Já na fase de *post-breakthrough*, percebe-se uma diferença maior entre as purezas de H₂. Os catalisadores Ni/Ca e Ni/CaZr apresentaram um decréscimo das porcentagens H₂ não muito pronunciado durante o *post-breakthrough* dos ciclos, com valores entre 71 e 74%. O catalisador de Ni/CaSi apresentou melhoras no decorrer dos ciclos, indo de 77 à aproximadamente 80% de pureza de H₂ no *post-breakthrough*, valores consideravelmente superiores aos alcançados pelos outros catalisadores nesta fase. Estes valores mostram que, apesar da rápida saturação do catalisador contendo sílica, seu desempenho para a reação de reforma a vapor do propano é favorável. Os resultados de pureza de H₂ obtidos durante o *pre-breakthrough* e o *post-breakthrough* foram coerentes com resultados apresentados na literatura e próximos aos valores previstos termodinamicamente (Radfarnia e Iliuta, 2014; Zhao *et al.*, 2016; Phromprasit *et al.*, 2017).

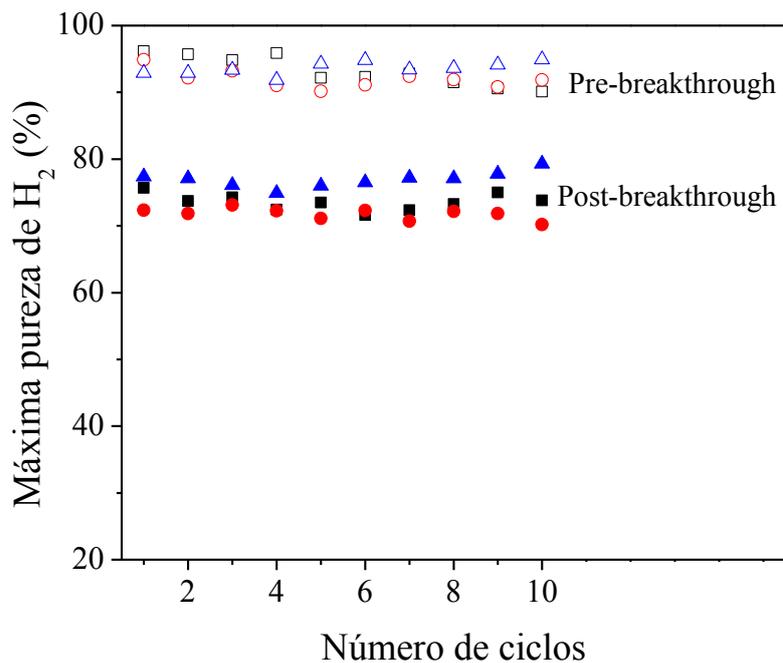


Figura 4.29. Máxima pureza de H₂ no *pre-breakthrough* e *post-breakthrough* de cada ciclo da reforma a vapor do propano com captura de CO₂. Legenda: □/■: Ni/Ca ○/●: Ni/CaZr e Δ/▲: Ni/CaSi.

A **Figura 4.30** sobrepõe as etapas de *pre-breakthrough*, *breakthrough* e *post-breakthrough* de cada catalisador sintetizado, do 1° e 10° ciclo. Além da estabilidade dos catalisadores contendo óxidos mistos, pode-se perceber o menor tempo até se atingir a estabilização do sistema para o catalisador contendo sílica. As quantidades de CO₂ produzido nos ciclos 1 e 10, na fase *post-breakthrough*, não se diferenciam significativamente para os três catalisadores. A pureza de H₂ apresentou valores semelhantes para os catalisadores de Ni/Ca e Ni/CaSi no *post-breakthrough* do 1° ciclo. Já no 10° ciclo, apresentou a seguinte ordem de concentração de H₂: Ni/CaSi, Ni/Ca e Ni/CaZr, indicando a melhora no desempenho do catalisador de Ni/CaSi para a reação de reforma no decorrer dos ciclos.

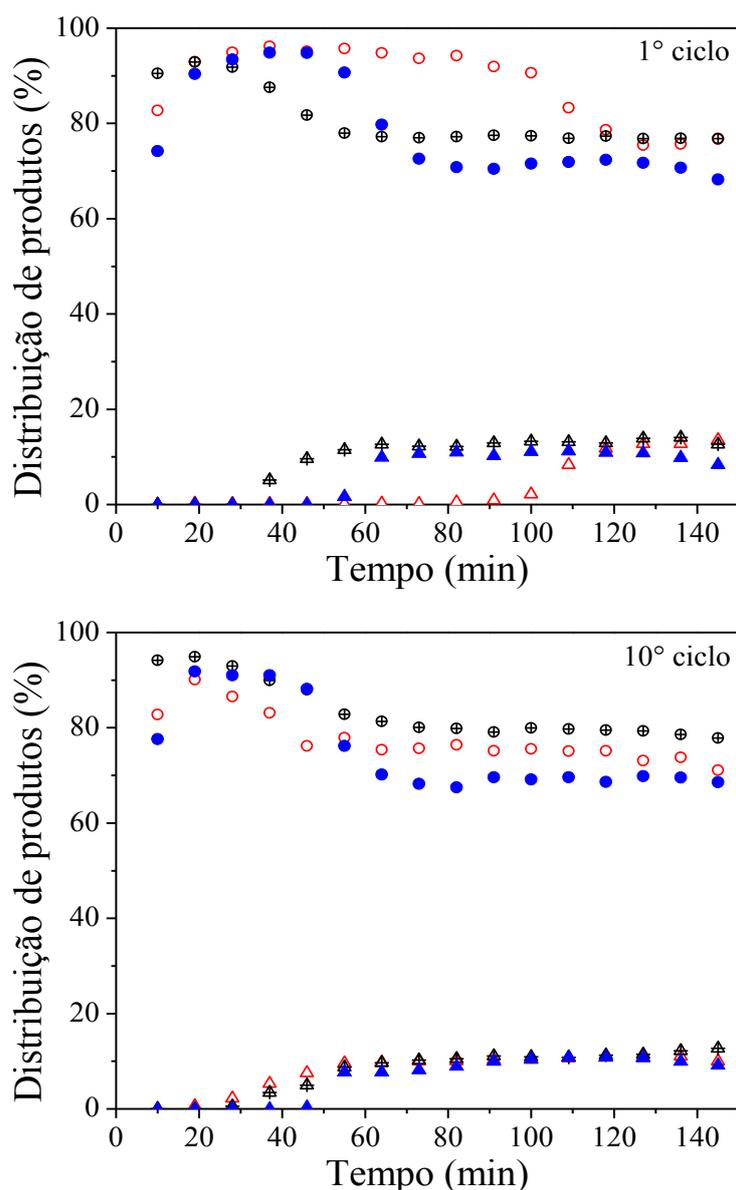


Figura 4.30. Distribuição dos produtos H_2 e CO_2 nos 1º e 10º ciclos dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi. Legenda: \circ : H_2 (Ni/Ca); \bullet : H_2 (Ni/CaZr); \oplus : H_2 (Ni/CaSi); \triangle : CO_2 (Ni/Ca); \blacktriangle : CO_2 (Ni/CaZr) e \triangleoplus : CO_2 (Ni/CaSi).

O catalisador contendo apenas CaO e Ni apresentou o maior tempo de *pre-breakthrough* no primeiro ciclo (aproximadamente 95 minutos), quando comparado aos demais catalisadores da série, o que é justificado pela maior quantidade de CaO disponível para captura de CO_2 . No entanto, esta excelente performance não se repete nos próximos ciclos, no 2º ciclo, por exemplo, o catalisador saturou próximo a 80 minutos. No 5º ciclo a saturação ocorreu em 40 minutos e no 10º ciclo o catalisador saturou com aproximadamente 20 minutos de reação, não chegando sequer a formar um patamar durante o *pre-breakthrough*. Esta queda brusca na capacidade de captura está relacionada à baixa estabilidade térmica do

CaO, indicando também, a necessidade de se adicionar material estabilizante ao catalisador. Estes resultados corroboram com os apresentados por Zang *et al.* (2014), que ao estudarem um catalisador semelhante, obtiveram 80 minutos de *pre-breakthrough* no 1º ciclo e 40 minutos no 10º ciclo de reação de reforma a vapor do metano com captura de CO₂.

Os catalisadores de Ni/CaZr e Ni/CaSi, assim como nos testes de captura de CO₂, apresentaram boa estabilidade durante os 10 ciclos de reação. Foram obtidos tempos de *pre-breakthrough* próximos a 50 e 30 minutos em todos os ciclos, respectivamente. Esta estabilidade no tempo de saturação de cada ciclo está relacionada com a estabilidade térmica agregada pelos óxidos mistos e com o impedimento do contato das partículas de CaCO₃, com posterior aglomeração e sinterização destas partículas. As concentrações de H₂ e CO₂ obtidas nos ciclos 1, 5 e 10 dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, foram plotadas e estão apresentadas na Figura A.2, do Apêndice.

Pretendendo-se avaliar a absorção de CO₂ pelos catalisadores bifuncionais e garantir que todo o CO₂ capturado foi liberado em cada ciclo, analisou-se os gases de saída durante a etapa de regeneração. A **Figura 4.31** compara a quantidade de mols de CO₂ liberados durante a etapa de regeneração no 1º e 10º ciclos, para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente. O catalisador de Ni/Ca apresentou uma curva de CO₂ liberado superior aos demais no 1º ciclo, sendo necessários 120 minutos para realizar a regeneração completa deste catalisador. Após o primeiro ciclo o tempo necessário para regeneração e o volume de CO₂ liberado diminuiu, como pode-se observar no 10º ciclo. O catalisador de Ni/CaZr apresentou curvas de CO₂ liberado com perfis muito próximos, comparando-se o 1º e o 10º ciclo, percebe-se apenas uma pequena diminuição entre o volume de CO₂ liberado inicialmente e o volume liberado no último ciclo de regeneração. Já para o catalisador de Ni/CaSi, esta diferença do 1º para o 10º ciclo foi um pouco mais pronunciada. Esta pequena diferença entre os catalisadores com os óxidos mistos e o catalisador apenas com CaO indicam a constância de captura durante os ciclos conferida pela adição dos óxidos mistos. Radfarnia e Iliuta (2014) realizaram a mesma análise, confirmando que a pequena diferença entre a quantidade de CO₂ liberado no 1º e no 10º ciclo de regeneração pode indicar a maior estabilidade do catalisador durante o processo. É possível notar que a cinética de regeneração divide-se em duas etapas, uma rápida, nos primeiros 10 minutos do processo e uma etapa lenta, nos minutos restantes.

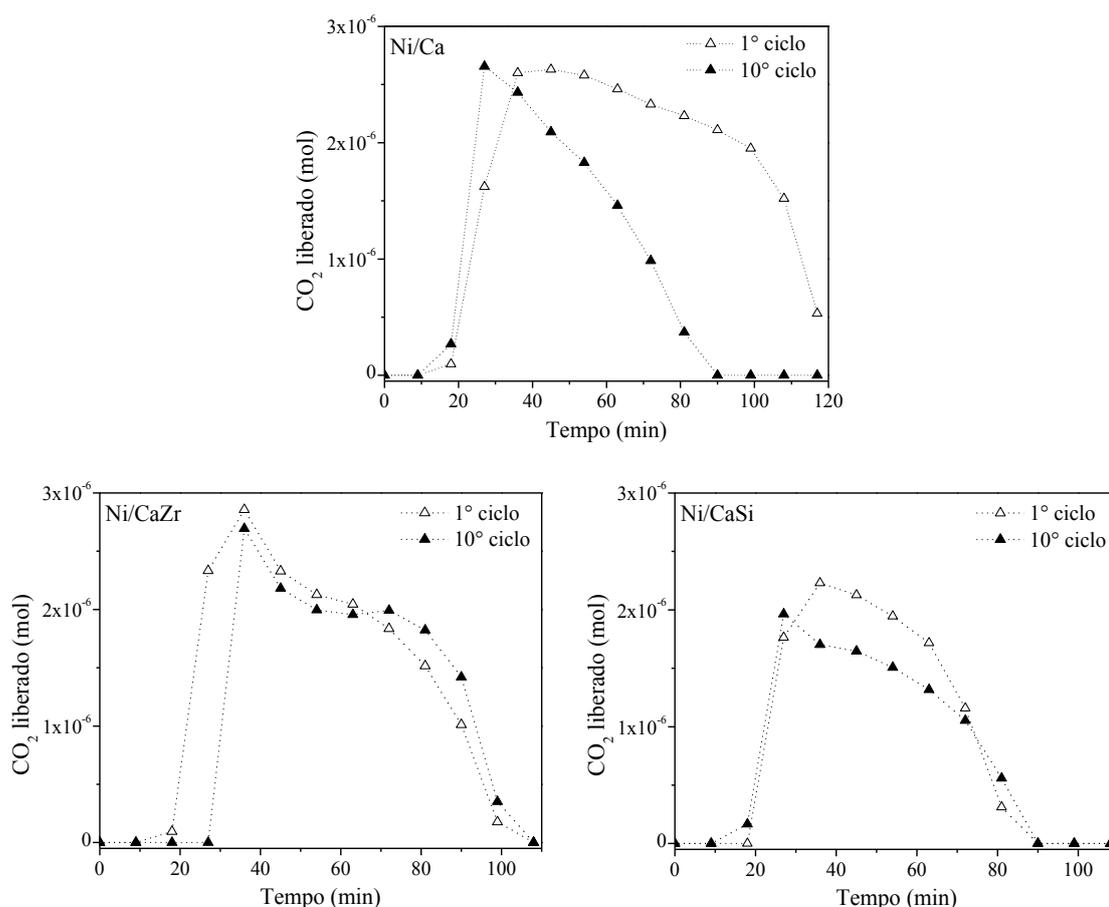


Figura 4.31. Mols de CO₂ liberados durante a etapa de regeneração no 1^o e 10^o ciclos, para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente. Condições experimentais:

$$T_{\text{regeneração}} = 800 \text{ } ^\circ\text{C}, \text{ atmosfera inerte (Ar)}.$$

A **Figura 4.32** apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos três catalisadores estudados. As imagens foram capturadas anteriormente ao início da reação de reforma a vapor do propano com captura de CO₂ e após 10 ciclos deste processo. A partir das imagens, pode-se observar que os catalisadores com presença de zirconato de cálcio e silicato de cálcio apresentam menor granulometria e estrutura menos uniforme que o catalisador apenas com CaO. Na coluna contendo as imagens após 10 ciclos, é possível observar a diferença entre os catalisadores Ni/CaZr e Ni/CaSi comparados ao Ni/Ca, que possui uma estrutura mais densa e menos porosa que os demais. Assim, é razoável atribuir a preservação da estrutura, a minimização do contato entre as partículas de CaO e, conseqüentemente, a diminuição da sinterização, à presença dos estabilizantes CaZrO₃ e Ca₂SiO₄ nos catalisadores Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente. A causa da perda de atividade para captura de CO₂ do catalisador Ni/Ca no decorrer dos ciclos de carbonatação/regeneração

pode estar relacionada com a sinterização do CaO, percebida nas imagens. A partir das imagens, não foi possível observar a formação aparente de carbono filamentososo sobre a superfície de nenhum dos três catalisadores após os 10 ciclos reacionais realizados.

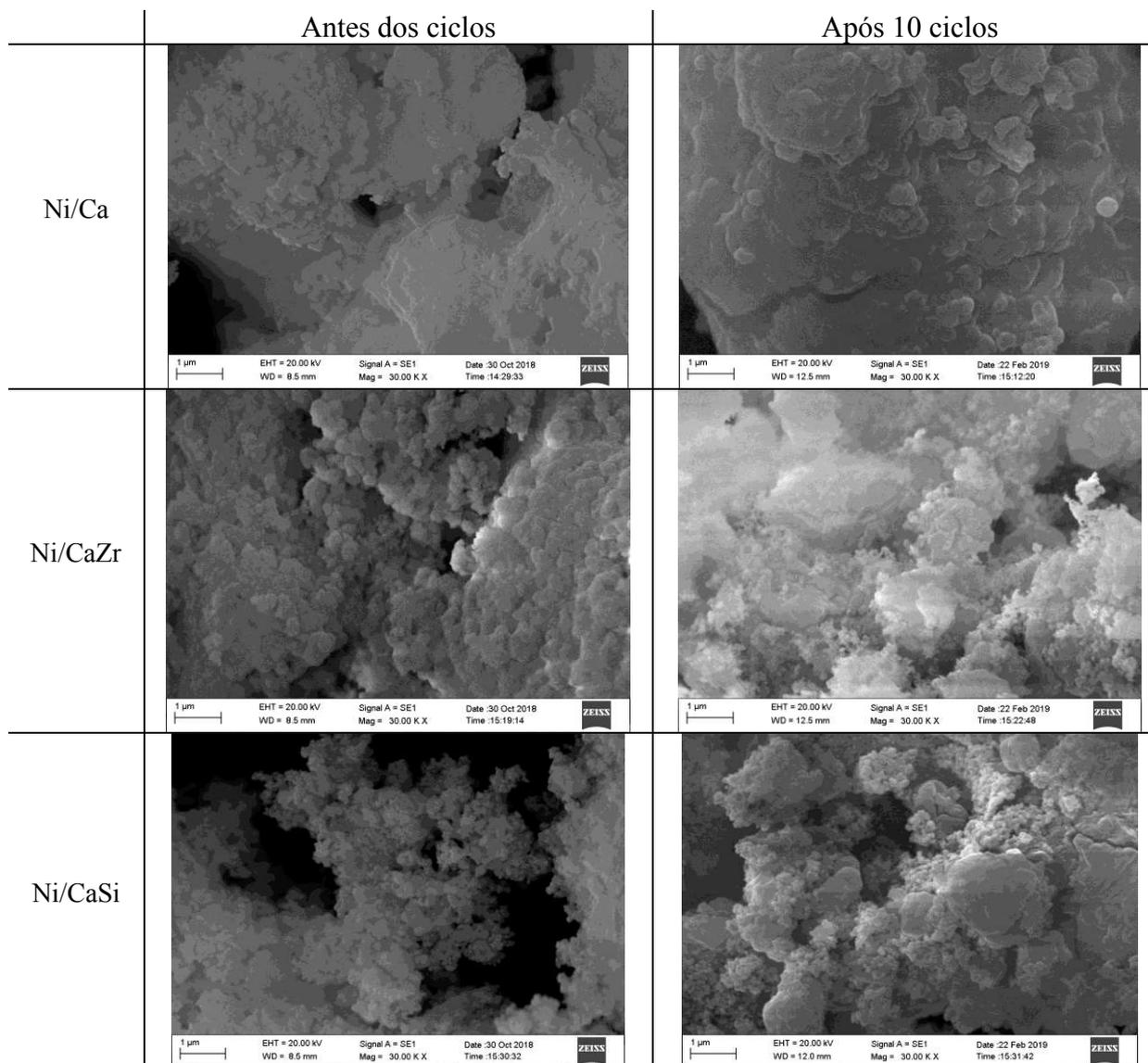


Figura 4.32. Imagens de MEV dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, realizadas antes dos ciclos e após 10 ciclos. Ampliação = 30000 vezes.

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de se determinar a quantidade de carbono formado sobre a superfície dos catalisadores, após os 10 ciclos de reação de reforma e regeneração. A variação de massa dos catalisadores foi acompanhada durante este processo e está apresentada na **Figura 4.33**. É possível observar a maior perda de massa pelo catalisador Ni/Ca, com uma perda de aproximadamente 15%, em relação aos catalisadores Ni/CaZr e Ni/CaSi, que apresentaram perdas de massa inferiores a 8%. A esta

variação próxima a 400 °C atribuiu-se a liberação do C, ao interagir com o O₂. Aghamiri *et al.* (2019) estudaram a reação de reforma a vapor convencional do propano, utilizando catalisadores de Ni suportados em SiO₂. Neste estudo, ao realizar a análise termogravimétrica durante a queima de C, os autores observaram uma diminuição do percentual mássico entre 550 e 600 °C, referente à queima e liberação do carbono. Assim, pode-se aferir que o carbono formado na superfície dos catalisadores sintetizados neste trabalho são relativamente mais fáceis de regenerar que o reportado por Aghamiri *et al.* (2019).

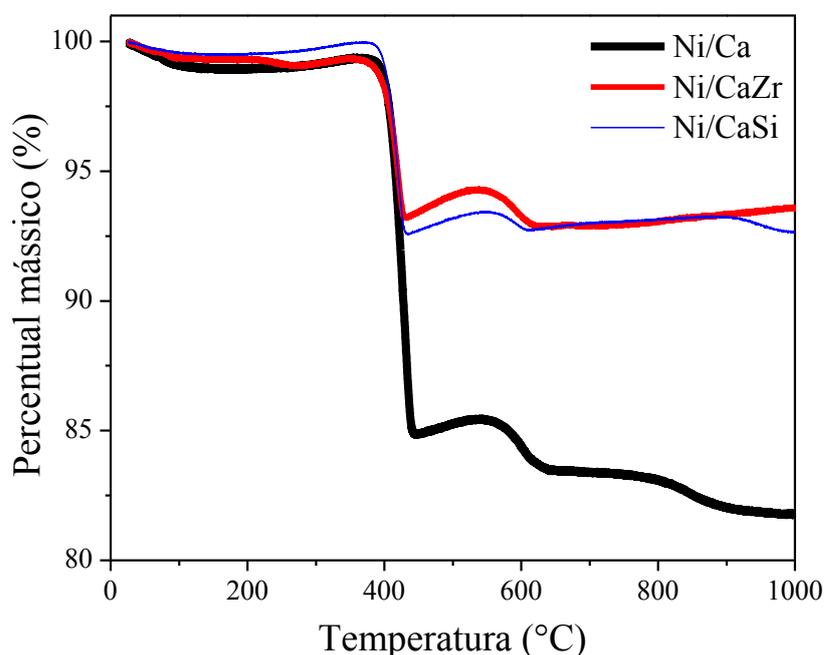


Figura 4.33. Variação do percentual mássico dos catalisadores usados Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi durante a queima de carbono no ATG.

A quantidade de carbono depositado sobre os catalisadores, por hora de reação e regeneração, foi calculada e está apresentada na **Tabela 4.11**. Cada ciclo completo durou cerca de 300 minutos, assim, 10 ciclos corresponderam a 50 horas de processo completo. Os catalisadores de Ni/CaZr e Ni/CaSi apresentaram quantidades de carbono depositado próximas e bem abaixo da quantidade de carbono depositado sobre o catalisador de Ni/Ca. Radfarnia e Iliuta (2014) estudaram a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano com captura de CO₂, utilizando catalisadores de Ni suportados em Ca/CaZrO₃. De acordo com os pesquisadores, a presença do CaZrO₃ no catalisador é útil para favorecer a gaseificação do carbono depositado, facilitando a sorção de água na superfície do catalisador,

garantindo, então, a menor quantidade de carbono depositado. A mesma observação pode ser estendida para o catalisador contendo Ca_2SiO_4 , sendo esta uma possível justificativa para a menor quantidade de carbono depositado sobre estes dois catalisadores. Comparando com resultados de $\text{mgC/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ obtidos após reação de reforma a vapor convencional do propano, esta diferença torna-se ainda mais pronunciada. Faria *et al.*, (2016) estudaram catalisadores de Ni suportados em Al, Ce e Zr, para a reação de reforma a vapor convencional do propano. Após o tempo de reação, os catalisadores Ni/Al, Ni/Ce/Al e Ni/CeZr/Al foram submetidos à análise termogravimétrica, para a quantificação do carbono formado na superfície dos catalisadores, e obtidos valores de $\text{mgC/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ iguais a 42, 47 e 34, respectivamente. Os valores consideravelmente menores obtidos nesta dissertação podem ser justificados pela captura de CO_2 durante a reação, que gera menos carbono na superfície dos catalisadores.

Tabela 4.11. Quantidade de carbono depositado sobre os catalisadores Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente, por hora de reação de reforma e regeneração.

Catalisadores	mgC/g_{cat}/h
Ni/Ca	3,6
Ni/CaZr	1,3
Ni/CaSi	1,5

Capítulo 5. CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusão:

- Todos catalisadores apresentaram redução das partículas de NiO à Ni⁰ superior a 90%, com um destaque para o catalisador contendo sílica, que atingiu 100% de redução;
- O catalisador de Ni/Ca apresentou boa capacidade de captura no 1º ciclo de carbonatação/calцинаção, mas não se manteve estável ao longo dos ciclos;
- O catalisador de Ni/CaZr apresentou maior estabilidade na capacidade de carbonatação, seguido pelo catalisador de Ni/CaSi;
- A formação dos óxidos mistos CaZrO₃ e Ca₂SiO₄ favoreceu a estabilidade térmica dos catalisadores tanto durante os testes de carbonatação, quanto durante os testes reacionais;
- O catalisador de Ni/CaSi apresentou desempenho favorável para a produção de H₂ pela reação de reforma a vapor do propano, mas com menor tempo de captura;
- Os catalisadores de Ni/CaZr e Ni/CaSi apresentaram boa estabilidade durante os 10 ciclos de reação, diferentemente do catalisador de Ni/Ca;

Assim, a partir dos resultados apresentados, concluiu-se que, para as condições e composições mássicas utilizadas, o catalisador mais promissor para a reforma a vapor com captura de CO₂ é o Ni/CaZr, devido sua alta estabilidade durante o processo, pois, considerando-se a utilização da mesma massa dos três catalisadores, o Ni/CaZr apresenta melhor desempenho ao longo dos ciclos.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros:

- Preparar catalisadores contendo a mesma quantidade de CaO livre após a calcinação, para facilitar a comparação entre os mesmos;
- Realizar estudos de reforma a vapor do propano com captura de CO₂ utilizando outros tipos de óxidos estabilizantes;
- Testar outras condições experimentais;
- Utilizar outros hidrocarbonetos, como etanol, glicerol ou ácido acético para a reação de reforma a vapor com captura de CO₂.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTZARA, A. *et al.* Thermodynamic analysis of hydrogen production via chemical looping steam methane reforming coupled with in situ CO₂ capture. **Energy Procedia**, v. 63, p. 6576–6589, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.694>

ÁVILA-NETO, C. N. Sobre a estabilidade de catalisadores de cobalto suportados durante a reforma do etanol. **Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos**, 2012.

BARELLI, L. *et al.* Study of the carbonation-calcination reaction applied to the hydrogen production from syngas. **Energy**, v. 32, n. 5, p. 697–710, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.04.016>.

BARELLI, L. Æ. *et al.* Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. **Energy**, v. 33, p. 554–570, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.10.018>.

BURRA, K. G.; GUPTA, A. K. Sorption Enhanced Steam Reforming of Propane Using Calcium Looping. In: **ASME 2017 Power Conference Joint With ICOPE-17 collocated with the ASME 2017 11th International Conference on Energy Sustainability, the ASME 2017 15th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, and the ASME 2017 Nuclear Forum**. American Society of Mechanical Engineers, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/POWER-ICOPE2017-3621>

CESÁRIO, M. R. *et al.* Catalytic performances of Ni–CaO–mayenite in CO₂ sorption enhanced steam methane reforming. **Fuel Processing Technology**, v. 131, p. 247–253, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.028>.

CHIODO, V. *et al.* Effect of pollutants on biogas steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 3, p. 1622–1628, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.251>.

CO, Z.; BRODA, M.; MÜLLER, C. R. Sol–gel-derived, CaO-based, ZrO₂-stabilized CO₂ sorbents. **Fuel**, v. 127, p. 94–100, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.004>.

COENEN, K. *et al.* Kinetic model for adsorption and desorption of H₂O and CO₂ on hydrotalcite-based adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 355, n. July 2018, p. 520–531, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.175>.

DO, J. Y. *et al.* Effect of acidity on the performance of a Ni-based catalyst for

hydrogen production through propane steam reforming: K-AlSi_xO_y support with different Si/Al ratios. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 36, p. 22687–22697, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.161>.

DOU, B. *et al.* Hydrogen production by sorption-enhanced chemical looping steam reforming of ethanol in an alternating fixed-bed reactor: Sorbent to catalyst ratio dependencies. **Energy Conversion and Management**, v. 155, p. 243-252, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.075>.

FARIA, E. C., RABELO-NETO, R. C., COLMAN, R. C., FERREIRA, R. A. R., HORI, C. E., NORONHA, F. B. Steam Reforming of LPG over Ni/Al₂O₃ and Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃. **Catalysts Letters**, v. 146, p. 2229–2241, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1833-3>.

FEIO, L. S. F. *et al.* The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, n. 1, p. 107–116, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.032>.

FENG, B.; AN, H.; TAN, E. Screening of CO₂ Adsorbing Materials for Zero Emission Power Generation Systems. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 5, p. 426–434, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef0604036>.

GIULIANO, A. DI *et al.* Sorption enhanced steam methane reforming by Ni e CaO materials supported on mayenite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 19, p. 13661–13680, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.198>.

GRASA, G. *et al.* Application of the random pore model to the carbonation cyclic reaction. **AIChE journal**, v. 55, n. 5, p. 1246-1255, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.11746>.

GRASA, G. S.; ABANADES, J. C. CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 26, p. 8846-8851, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie0606946>.

HASHEM, M. *et al.* Novel synthetic sol-gel CaO based pellets using porous mesostructured silica in cyclic CO₂ capture process. **Fuel**, v. 127, p. 101–108, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.007>.

HOU, T. *et al.* Hydrogen production from propane steam reforming over Ir/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168–169, p. 524–530, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.01.023>.

HU, Y. *et al.* Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high

temperature CO₂ capture. **Fuel**, v. 181, p. 199–206, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.138>.

ILIUTA, M. C. **CO₂ Sorbents for Sorption-Enhanced Steam Reforming**. 1. ed. Elsevier Inc, v. 51, p. 97-205, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/bs.ache.2017.08.001>.

JO, S. W. *et al.* Synergies between Ni, Co, and Mn ions in trimetallic Ni_{1-x}Co_xMnO₄ catalysts for effective hydrogen production from propane steam reforming. **Renewable Energy**, v. 113, p. 248–256, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.05.072>.

KHOSHANDAM, B.; KUMAR, R. V.; ALLAHGHOLI, L. Mathematical modeling of CO₂ removal using carbonation with CaO: The grain model. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 3, p. 766-776, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11814-010-0119-5>.

LAN, P.; WU, S. Mechanism for self-reactivation of nano-CaO-based CO₂ sorbent in calcium looping. **Fuel**, v. 143, p. 9–15, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.004>.

LI, Y. *et al.* Effect of rice husk ash addition on CO₂ capture behavior of calcium-based sorbent during calcium looping cycle. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 6, p. 825–834, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.013>.

LUO, C. *et al.* Effect of sulfation on CO₂ capture of CaO-based sorbents during calcium looping cycle. **Fuel**, v. 127, p. 124–130, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.063>.

MARTINI, M. *et al.* Increasing the carbon capture efficiency of the Ca/Cu looping process for power production with advanced process schemes. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 304–319, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.048>.

MOMIRLAN, M.; VEZIROGLU, T. N. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 7, p. 795–802, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.011>.

NI, M. *et al.* Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 10, p. 1401-1412, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.11.005>.

NOURI, S. M. M.; EBRAHIM, H. A. Kinetic study of CO₂ reaction with CaO by a

modified random pore model. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 18, n. 1, p. 93–98, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0014>.

NULLIS, C. **World Meteorological Organization (WMO) confirms 2017 among the three warmest years on record**. Disponível em: <https://public.wmo.int/en/media/press-release/wmo-confirms-2017-among-three-warmest-years-record>. Acesso em: 10 out. 2018.

PETROBRÁS. **Gás Liquefeito de Petróleo - Informações Técnicas**, 2013a. Disponível em: <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/manual-tecnico-gas-liquefeito-petrobras-assistencia-tecnica-petrobras.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2019.

PETROBRÁS. **Gás Liquefeito de Petróleo - Ficha técnica**. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/>. Acesso em: 15 out. 2018b.

PHROMPRASIT, J. *et al.* H₂ production from sorption enhanced steam reforming of biogas using multifunctional catalysts of Ni over Zr-, Ce- and La-modified CaO sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 1415–1425, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.051>.

PHROMPRASIT, J.; POWELL, J.; WONGSAKULPHASATCH, S. Activity and stability performance of multifunctional catalyst (Ni/CaO and Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ e CaO) for bio-hydrogen production from sorption enhanced biogas steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 7318–7331, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.125>.

RADFARNIA, H. R.; ILIUTA, M. C. Hydrogen production by sorption-enhanced steam methane reforming process using CaO-Zr/Ni bifunctional sorbent–catalyst. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 86, p. 96–103, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.10.014>.

REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. **Physical Review B**, v. 41, n. 12, p. 8139, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.8139>.

REHR, J. J. *et al.* Theoretical X-ray absorption fine structure standards. **Journal of the American chemical society**, v. 113, n. 14, p. 5135-5140, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja00014a001>.

RIBEIRO, E. S.; FRANCISCO, M. S. P.; GONÇALVES, J. E. Princípios Básicos de XAS e XPS. **Chemkeys – Liberdade para aprender**, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9610>.

RYDÉN, M.; RAMOS, P. H₂ production with CO₂ capture by sorption enhanced chemical-looping reforming using NiO as oxygen carrier and CaO as CO₂ sorbent. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 27–36, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.009>.

SALAUDEEN, S. A.; ACHARYA, B.; DUTTA, A. CaO-based CO₂ sorbents : A review on screening, enhancement, cyclic stability, regeneration and kinetics modelling. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 23, p. 179–199, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.11.012>.

SANCHEZ-JIMENEZ, P. E.; PEREZ-MAQUEDA, L. A.; VALVERDE, J. M. Nanosilica supported CaO: A regenerable and mechanically hard CO₂ sorbent at Ca-looping conditions. **Applied Energy**, v. 118, p. 92–99, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.024>.

SILVA, P. P. *et al.* Hydrogen production from steam and oxidative steam reforming of liquefied petroleum gas over cerium and strontium doped LaNiO₃ catalysts. **Catalysis Today**, v. 289, p. 211–221, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.003>.

SNYDER, C. A. **NASA Chemical Equilibrium with Applications (CEA)**, 2016. Disponível em: <<https://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/>>.

SUN, Ping *et al.* Determination of intrinsic rate constants of the CaO–CO₂ reaction. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 1, p. 47-56, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.08.055>.

TAN, M. *et al.* Influence of reduction temperature on properties for pre-reforming of liquefied petroleum gas over mesoporous γ -alumina supported Ni-MgO catalyst by one-pot template-free route. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 46, p. 16202–16214, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.084>.

VALVERDE, J. M. Ca-based synthetic materials with enhanced CO₂ capture efficiency. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 3, p. 447-468, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C2TA00096B>.

WANG, X. *et al.* Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 23, p. 12800–12807, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.132>.

WANG, X.; WANG, N.; WANG, L. Hydrogen production by sorption enhanced steam reforming of propane: A thermodynamic investigation. **International Journal of**

Hydrogen Energy, v. 36, n. 1, p. 466–472, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.09.021>.

YAGI, B. S.; KUNII, D. I. Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. **Combustion of Solids**, v. 16, n. 4, p. 231–244. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(55\)80033-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(55)80033-1).

YANCHESHMEH, M. S.; RADFARNIA, H. R.; ILIUTA, M. C. High temperature CO₂ sorbents and their application for hydrogen production by sorption enhanced steam reforming process. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 420–444, 2016. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(55\)80033-1](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(55)80033-1).

YONG, Z.; MATA, V.; RODRIGUES, E. Adsorption of carbon dioxide at high temperature — a review. **Separation and Purification Technology**, v. 26, p. 195–205, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00165-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00165-4).

YU, Y. S. *et al.* Gas Control Modeling of the carbonation behavior of a calcium based sorbent for CO₂ capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 510–519, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.07.016>.

ZHANG, Q. *et al.* Steam methane reforming reaction enhanced by a novel K₂CO₃-doped Li₄SiO₄ sorbent: Investigations on the sorbent and catalyst coupling behaviors and sorbent regeneration strategy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 8, p. 4831–4842, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.116>.

ZHAO, C. *et al.* Sol-gel-derived, CaZrO₃-stabilized Ni/CaO-CaZrO₃ bifunctional catalyst for sorption-enhanced steam methane reforming. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 196, p. 16–26, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.021>.

ZHAO, C.; ZHOU, Z.; CHENG, Z. Sol-gel-derived synthetic CaO-based CO₂ sorbents incorporated with different inert materials. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 36, p. 14065–14074, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie502559t>.

ZOU, X. *et al.* Formation of magnesium silicate on surface of silica for steam reforming of liquefied petroleum gas. **CATCOM**, v. 68, p. 116–119, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.05.010>.

APÊNDICE

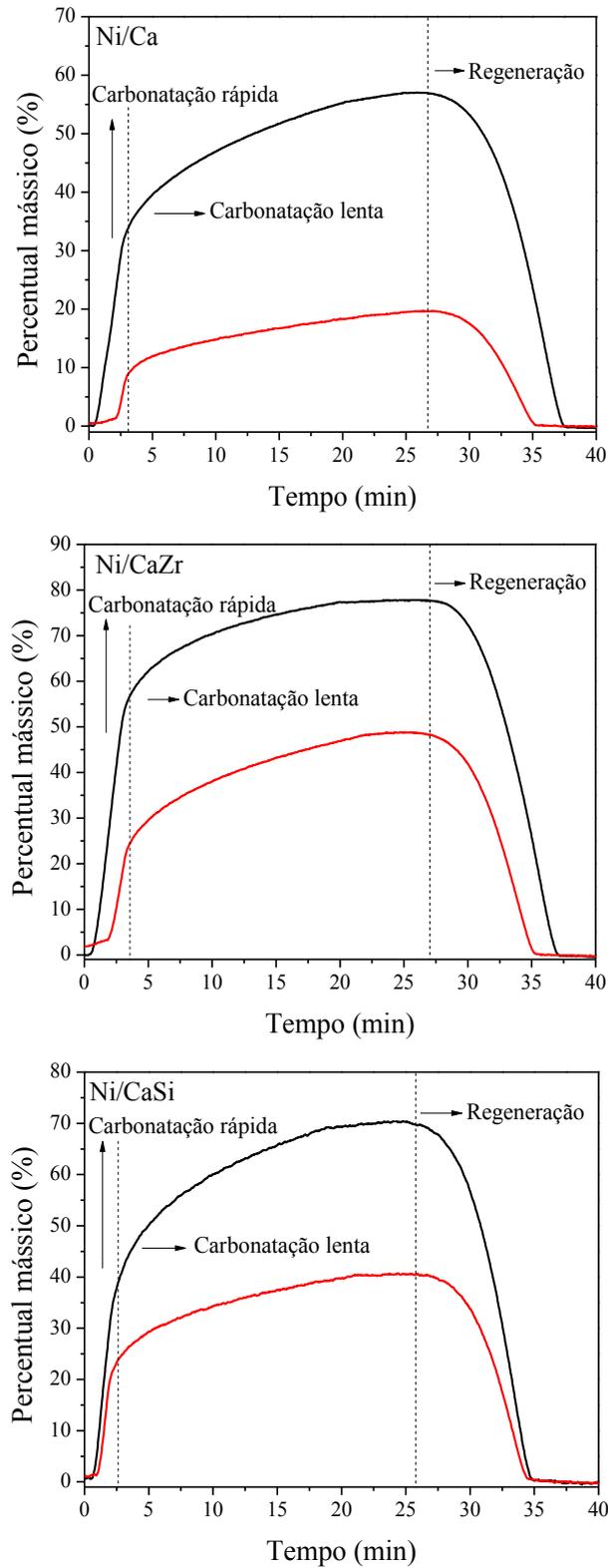


Figura A.34. Variação do percentual mássico, em relação à quantidade de CaO, no 1º (preto) e 20º (vermelho) ciclo de carbonatação e regeneração dos catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi, respectivamente.

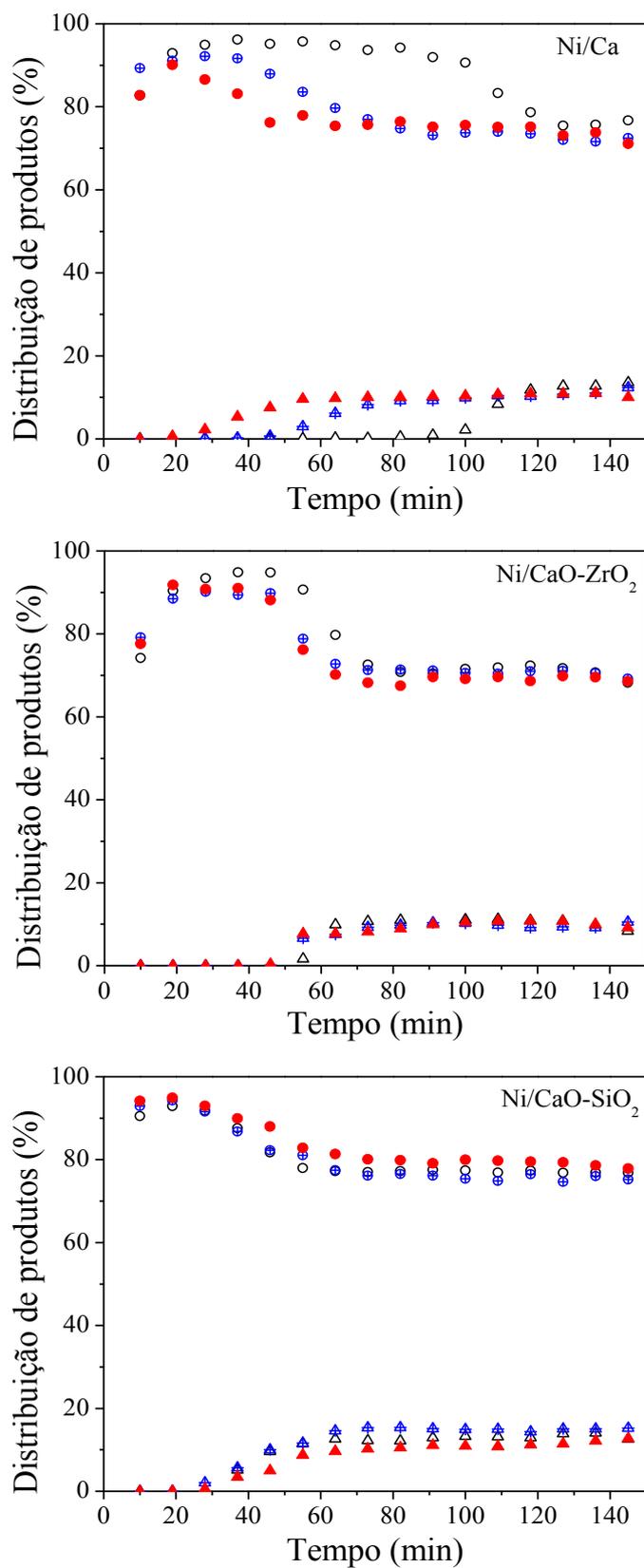


Figura A.35. Distribuição dos produtos H₂ e CO₂ nos 1^o, 5^o e 10^o ciclos para os catalisadores de Ni/Ca, Ni/CaZr e Ni/CaSi. Legenda: Círculo: H₂; triângulo: CO₂; ○: 1^o ciclo; ⊕: 5^o ciclo e ●: 10^o ciclo.