



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



**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR
DO GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO UTILIZANDO
CATALISADORES SUPORTADOS EM CÉRIA-SÍLICA**

**Uberlândia
2018**



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



**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA A VAPOR DO GÁS
LIQUEFEITO DE PETRÓLEO UTILIZANDO CATALISADORES SUPORTADOS EM
CÉRIA-SÍLICA**

Lucas Gomes Moura

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

Coorientador: Dr. Fábio Bellot Noronha

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

2018

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

M929p
2018 Moura, Lucas Gomes, 1990-
 Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do gás liquefeito
 de petróleo utilizando catalisadores suportados em céria-sílica [recurso
 eletrônico] / Lucas Gomes Moura. - 2018.

 Orientadora: Carla Eponina Hori.
 Coorientador: Fábio Bellot Noronha.
 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.2021.5577>
 Inclui bibliografia.
 Inclui ilustrações.

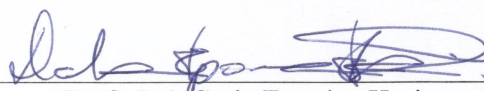
 1. Engenharia química. I. Hori, Carla Eponina, 1965-, (Orient.). II.
 Noronha, Fábio Bellot, 1963-, (Coorient.). III. Universidade Federal de
 Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III.
 Título.

CDU: 66.0

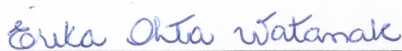
Glória Aparecida
Bibliotecária - CRB-6/2047

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO
PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA QUÍMICA, EM 16/02/2018.

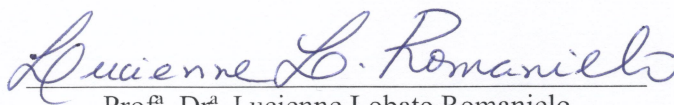
BANCA EXAMINADORA:



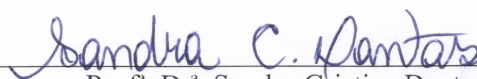
Prof^ª. Dr^ª. Carla Eponina Hori
Orientadora (PPGEQ/UFU)



Prof^ª. Dr^ª. Érika Ohta Watanabe
FEQ/UFU



Prof^ª. Dr^ª. Lucienne Lobato Romanielo
PPGEQ/UFU



Prof^ª. Dr^ª. Sandra Cristina Dantas
DEQ/UFTM

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as portas e oportunidades que me foram abertas. O caminho até aqui foi longo e muitas vezes difícil, mas Ele me sustentou e me deu forças para continuar. Agradeço o apoio, carinho e amor de toda a minha família. A minha mãe Elaine que muito trabalhou e sempre se esforçou para que eu tivesse oportunidades na vida que ela não teve. Sem a ajuda dela, pela benção de Deus, não teria chegado até aqui. Apesar da distância, minha mãe, meu irmão Daniel e minha família fazem parte de tudo aquilo que luto e conquisto. Quero agradecer também a minha tia Érica, que em tantos anos tem sido não só minha tia, mas também minha amiga e companheira.

Agradeço aos meus orientadores Prof.^a Dr.^a. Carla Eponina Hori e Dr. Fábio Bellot Noronha. Primeiramente pela oportunidade e pelo voto de confiança e por me confiarem participar da execução deste trabalho. Esse período de mestrado foi de grande aprendizado para mim e devo isso a vocês. Agradeço imensamente a Prof.^a Carla pelo empenho em contribuir, orientar e dividir suas experiências e seus conhecimentos para obtermos bons resultados.

Agradeço também aos meus colegas e aos meus amigos de laboratório, Letícia Rade, Dyovani Bruno, Sarah, Rafael, Karen Resende, Caroline Terra, Atyene, Thalles e Carolina. Por todo esse tempo de convívio, por terem aguentado minhas chatices e meus dramas. Aprendi muito com vocês e tenho certeza que não conseguiria sem a ajuda e ao apoio de vocês. Desejo a todos um grande sucesso profissional. Em especial agradeço a Letícia e ao Dyovani pela amizade de vocês, pelos conselhos e pelo ombro amigo. Parabéns a vocês pela competência, pelo compromisso com tudo o que fazem, pela humildade, por serem prestativos e se disporem a ajudar as outras pessoas. Desejo que nossa amizade seja duradoura e que tenhamos muitas outras histórias pra contar.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	II
RESUMO	V
ABSTRACT	VI

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....	1
------------------------------------	----------

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
--	----------

2.1. GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO (GLP).....	4
2.2. PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA REFORMA DO PROPANO, BUTANO E GLP	4
2.3. ESTUDOS DE MECANISMOS DE REFORMA DO PROPANO, BUTANO E GLP	6
2.4. ESTUDOS COM CATALISADORES A BASE DE NÍQUEL, PLATINA, RÓDIO E RUTÊNIO NAS REAÇÕES DE REFORMA DO PROPANO, BUTANO E GLP	9
2.5. ESTUDOS COM CATALISADORES SUPTADOS EM ÓXIDO DE CÉRIO NAS REAÇÕES DE REFORMA DE PROPANO, BUTANO E GLP	14

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
--	-----------

3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	20
3.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	21
3.2.1. PREPARAÇÃO DO SUPORTE.....	21
3.2.2. IMPREGNAÇÃO DOS METAIS	22
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	22
3.3.1. ÁREA ESPECÍFICA BET	22
3.3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X EX SITU (DRX – EX SITU)	22
3.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X IN SITU (DRX – IN SITU)	23
3.3.4. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP).....	24
3.3.5. ESPECTROSCOPIA DE ADSORÇÃO DE RAIOS X (XAS)	25
3.4. TESTES CATALÍTICOS	28
3.4.1. REFORMA A VAPOR DO GLP – TESTES DE ESTABILIDADE.....	30
3.4.2. REFORMA A VAPOR DO GLP A BAIXA CONVERSÃO – CÁLCULO DA TAXA DE REAÇÃO.....	31
3.4.3. REFORMA A VAPOR DO METANO.....	32

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
--	-----------

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	33
4.1.1. ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA	33
4.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X EX SITU	33
4.1.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X IN SITU – REDUÇÃO E REAÇÃO	36
4.1.4. REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA	39
4.1.5. XANES IN SITU – BORDA L ₃ DO CÉRIO – REDUÇÃO E REAÇÃO	41
4.2. ATIVIDADE DOS CATALISADORES –TAXA DE REAÇÃO.....	46
4.3. REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO GPL	47
4.4. REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO METANO.....	55
4.5. REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO GLP – EFEITO DO SUPORTE	56

4.6. MECANISMO GERAL DE REAÇÃO PARA REFORMA A VAPOR DO GLP UTILIZANDO CeSiO_2 COMO SUPORTE	58
---	-----------

<u>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES</u>	<u>61</u>
--	------------------

<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>63</u>
---	------------------

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Possíveis etapas do mecanismo de reforma a vapor do propano sobre o catalisador $\text{Ni/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ observado por DRIFTS in situ (NATESAKHAWAT; OKTAR; OZKAN (2005)). 6
- Figura 2.2 – Seletividade para hidrogênio para a reforma a vapor de GLP a temperatura de 900 °C para os catalisadores de (●) $\text{CeO}_2(\text{HSA})$, (○) $\text{CeO}_2(\text{LSA})$ e (▲) $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2006)). 7
- Figura 2.3 - Resultados de conversão dos reagentes e seletividade para produtos em função da temperatura de reação para (A) oxidação parcial e (B) reforma oxidativa (SILBEROVA (2005a)). 10
- Figura 2.4 - Conversão de propano em função do tempo para reforma a vapor de propano a 873 K e razão molar $\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2\text{O}$ igual a (A) 1/3 e (B) 1/4 (TAKENAKA et al. (2008)). 11
- Figura 2.5 - Conversão de butano versus tempo de reação para a reforma oxidativa do butano a 723 K. (A) 67 $\text{L}(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$, (B) 667 $\text{L}(\text{h}\cdot\text{g})^{-1}$. (♦) Ni/SiO_2 ; (▲) Ni/TiO_2 ; (◇) $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$; (Δ) Ni/ZrO_2 ; (■) Ni/MgO (NAGAOKA et al. (2007)). 13
- Figura 2.6 - Conversão de GLP (A) e taxa de produção de H_2 (B) em função do tempo. Condições experimentais: $T = 450\text{ °C}$; $\text{H}_2\text{O/C} = 3$ e $\text{O}_2/\text{C} = 0,3$ (Malaibari et al. (2014)). 14
- Figura 2.7 – Números de moles de carbono depositado na superfície do catalisador por moles de propano alimentados durante testes de durabilidade para catalisadores G90, C11 e Pt-CeO_2 como função da velocidade espacial. $\text{O}_2/\text{C} = 0,53$; temperatura do forno = 650 °C (CORBO; MIGLIARDINI (2007)). 15
- Figura 2.8 - Conversão e distribuição de produtos para a reforma a vapor do GLP utilizando catalisadores de (A) Rh/Gd-CeO_2 e (B) $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (LAOSIRIPOJANA et al. (2011)). 18
- Figura 2.9 - (A) Conversão de propano e (B) conversão de butano para a reforma a vapor do GLP a 873 K utilizando catalisadores de níquel em diferentes suportes (FARIA et al. (2016)). 19
- Figura 3.1 - Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro (MAZALI (1998)). 25
- Figura 3.2 – Diagrama esquemático da unidade experimental utilizada para realização dos testes de reforma a vapor do GLP. 29
- Figura 4.1 – Difrátograma ex situ das amostras amostras calcinadas. Legenda: (A) CeSiO_2 , (B) Ni/CeSiO_2 , (C) Pt/CeSiO_2 , (D) Rh/CeSiO_2 e (E) Ru/CeSiO_2 . ■ CeO_2 , ● NiO , ▲ RuO_2 . 34
- Figura 4.2 - Difrátogramas de raios X in situ da amostra suportadas em CeSiO_2 obtidos no princípio da redução (amostras oxidadas) (linha preta), final da redução a 500 °C (linha vermelha) e após 1h de reação de reforma a vapor do propano a 600 °C (linha azul). Legenda: (A) Ni/CeSiO_2 ; (B) Pt/CeSiO_2 ; (C) Rh/CeSiO_2 ; (D) Ru/CeSiO_2 ; ■ CeO_2 ; ● NiO ; ○ Ni^0 ; ▲ RuO_2 e Δ Ru^0 . Condições: Temperatura de redução = 500 °C;

Tempo de redução = 1 hora; Taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Atmosfera redutora = $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de 5% H_2/He ; Temperatura de reação = $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; Tempo de reação = 1 hora; Alimentação = $28\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de 20% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$ e $24\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de vapor d'água. 37

Figura 4.3– Difrátogramas de raios X in situ das amostras de níquel e rutênio obtidos durante o processo de redução. Legenda: (A) Ni/CeSiO_2 ; (B) Ru/CeSiO_2 ; ■ CeO_2 ; ● NiO ; ○ Ni^0 ; ▲ RuO_2 e Δ Ru^0 . Condições: Temperatura de redução = $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; Tempo de redução = 1 hora; Taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Atmosfera redutora = $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de 5% H_2/He . 38

Figura 4.4 - Perfis de Redução a Temperatura Programada das amostras de (A) CeSiO_2 , (B) Ni/CeSiO_2 , (C) Pt/CeSiO_2 , (D) Rh/CeSiO_2 e (E) Ru/CeSiO_2 . 39

Figura 4.5 – Espectros na região XANES na borda L_3 do Cério durante o processo de redução e reação dos catalisadores de Ni/CeSiO_2 e Pt/CeSiO_2 . Condições: Massa de precursor = 10 mg; Temperatura de redução = $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; Tempo de redução = 1 hora; Taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Atmosfera redutora = $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de 5% H_2/He ; Temperatura de reação = $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; Tempo de reação = 1 hora; Alimentação = $28\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de 20% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$ e $24\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de vapor d'água. 43

Figura 4.6 - Espectros na região XANES na borda L_3 do Cério durante o processo de redução e reação dos catalisadores de Rh/CeSiO_2 e Ru/CeSiO_2 . Condições: Massa de precursor = 10 mg; Temperatura de redução = $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; Tempo de redução = 1 hora; Taxa de aquecimento = $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; Atmosfera redutora = $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de 5% H_2/He ; Temperatura de reação = $600\text{ }^{\circ}\text{C}$; Tempo de reação = 1 hora; Alimentação = $28\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de 20% $\text{C}_3\text{H}_8/\text{He}$ e $24\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de vapor d'água. 44

Figura 4.7 - Combinação linear com os espectros de referência de Ce^{4+} e Ce^{3+} para os processos de redução e reação. Legenda: (A) Ni/CeSiO_2 ; (B) Pt/CeSiO_2 ; (C) Rh/CeSiO_2 ; (D) Ru/CeSiO_2 . 45

Figura 4.8 - Conversão de propano em função do tempo para a reforma a vapor do GLP usando catalisadores de metais nobres e níquel. Condições reacionais: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O} = 1/7$; $W/F = 0,025\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$. 48

Figura 4.9 - Conversão de butano em função do tempo para a reforma a vapor do GLP usando catalisadores de metais nobres e níquel. Condições reacionais: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O} = 1/7$; $W/F = 0,025\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$. 48

Figura 4.10 - Distribuição de produtos na reforma a vapor do GLP para as amostras de Ni/CeSiO_2 , Pt/CeSiO_2 , Rh/CeSiO_2 e Ru/CeSiO_2 . Condições reacionais: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O} = 1/7$; $W/F = 0,025\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$. 49

Figura 4.11 - Conversão de propano em função do tempo para a reforma a vapor do GLP usando catalisadores de metais nobres e níquel. Condições reacionais: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O} = 1/7$; $W/F = 0,025\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Rh/CeSiO_2 e Ru/CeSiO_2), $0,05\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Ni/CeSiO_2) e $0,25\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Pt/CeSiO_2). 51

Figura 4.12 - Conversão de butano em função do tempo para a reforma a vapor do GLP usando catalisadores de metais nobres e níquel. Condições reacionais: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O} = 1/7$; $W/F = 0,025\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Rh/CeSiO_2 e Ru/CeSiO_2), $0,05\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Ni/CeSiO_2) e $0,25\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Pt/CeSiO_2). 51

Figura 4.13 - Distribuição de produtos na reforma a vapor do GLP para as amostras de Ni/CeSiO_2 , Pt/CeSiO_2 , Rh/CeSiO_2 e Ru/CeSiO_2 . Condições reacionais: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$;

GLP/H₂O = 1/7; W/F = 0,025 mg·min/L (Rh/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂), 0,05 mg·min/L (Ni/CeSiO₂) e 0,25 mg·min/L (Pt/CeSiO₂). 54

Figura 4.14 - Conversão de metano em função do tempo para a reforma a vapor do metano usando catalisadores de níquel e ródio. Condições reacionais: T = 600 °C, C:H₂O = 1:7. 55

Figura 4.15 - Conversão de propano (A) e butano (B) e a distribuição de produtos para os catalisadores de Ni/CeSiO₂ (C) e Ni/Al₂O₃ (D) em função do tempo para a reforma a vapor do GLP usando catalisadores de metais nobres e níquel. Condições reacionais: T = 600 °C; GLP/H₂O = 1/7; W/F = 0,05 mg·min/L. 57

Figura 4.16 - Esquema do mecanismo complementar que ocorre com a participação do CeO₂ durante a reação da reforma a vapor do GLP. 60

RESUMO

A produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor do gás liquefeito do petróleo (GLP) foi estudada utilizando-se catalisadores a base de níquel, platina, ródio e rutênio suportados em CeSiO_2 . O suporte CeSiO_2 foi preparado pelo método de co-precipitação de forma a se obter teores de 75% de CeO_2 e 25% de SiO_2 , em peso. Os catalisadores foram preparados pela impregnação úmida do suporte com sais precursores dos metais de níquel, platina, ródio e rutênio de maneira a resultar em catalisadores com teores metálicos de 10, 1, 1 e 5%, respectivamente. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de área superficial específica BET, difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (RTP) e espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES na borda L_3 do cério. O GLP foi representado como uma mistura equimolar de propano e butano. Os catalisadores foram avaliados quanto à atividade e estabilidade catalítica e distribuição de produtos na reforma a vapor do GLP. Os resultados de RTP e XANES na borda L_3 do cério revelaram que a adição do metal ao suporte influenciou na diminuição da temperatura de redução do CeO_2 . O catalisador de Rh apresentou a menor temperatura de redução do CeO_2 , enquanto o catalisador de Pt apresentou o maior grau de redução do CeO_2 chegando a 55% ao final da redução a 500 °C. Os resultados de DRX foram realizados *ex situ* para as amostras calcinadas e *in situ* durante o processo de redução a 500 °C e de reforma a vapor do propano a 600 °C. Em todas as amostras foram identificados picos de difração do CeO_2 . Nas amostras de Pt e Rh não foram identificados picos de difração referentes aos metais, o que indica que além de estarem em pequena proporção no catalisador eles também devem apresentar alta dispersão. Por outro lado, foram identificados picos referentes ao Ni e Ru nas amostras. Os dados de DRX *in situ* indicaram um pequeno aumento no tamanho médio das partículas de Ni^0 e Ru^0 após serem submetidos a condições reacionais. Os testes de atividade realizados para a reforma a vapor de GLP a 400 °C mostraram que a ordem da atividade dos catalisadores foi $\text{Rh/CeSiO}_2 > \text{Pt/CeSiO}_2 > \text{Ru/CeSiO}_2 > \text{Ni/CeSiO}_2$. Os testes de estabilidade foram realizados para a reforma a vapor de GLP a 600 °C durante 24 horas com uma razão molar de vapor/carbono (S/C) de 2,0. Os principais produtos obtidos na reação para todas as amostras foram H_2 e pequenas quantidades de CO e CO_2 . Para o catalisador de ródio foi observada a formação de CH_4 , porém, em quantidades baixas. Os resultados mostraram que os catalisadores de ródio e platina apresentaram alta estabilidade contra a deposição de carbono para a reação de reforma a vapor. No entanto, os catalisadores de níquel e rutênio apresentaram grande desativação. Para todas as amostras, observou-se que o uso de céria como suporte ajudou na manutenção da atividade catalítica.

Palavras-chave: Hidrogênio, propano, butano, níquel, platina, ródio, rutênio e cério.

ABSTRACT

Hydrogen production from the vapor reforming reaction of liquefied petroleum gas (LPG) was studied over nickel, platinum, rhodium and ruthenium-based catalysts supported on CeSiO₂. CeSiO₂ support was prepared by the co-precipitation method in order to obtain 75wt.% CeO₂ and 25wt.% SiO₂. The catalysts were prepared by wet impregnation technique of the support with precursors of nickel, platinum, rhodium and ruthenium metals as a result in catalysts with metal contents of 10, 1, 1 and 5wt.%, respectively. The samples were characterized by BET surface techniques, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR) and X-ray absorption near edge structure spectroscopy at the L₃ edge of Ce. LPG was represented as an equimolar mixture of propane and butane. The catalysts were tested for activity and catalytic stability and selectivity for products in the LPG reforming at 600 °C. The results of TPR and XANES on the Ce L₃-edge showed that the addition of the metal in the support decreased CeO₂ reduction temperature. Rh catalyst showed the lowest CeO₂ reduction temperature, while Pt catalyst presented the highest reduction degree of CeO₂, reaching a reduction of 55% at the end of the reduction at 500 °C. Ex situ XRD analysis was performed for the calcined samples and in situ XRD measurements were carried out during the process of reduction at 500 °C and steam reforming of propane at 600 °C. The diffractograms of all calcined samples exhibited peaks typical of CeO₂ cubic phase. For Pt and Rh containing samples, no diffraction peaks related to the metals were identified which indicate high dispersion. However, Ni and Ru peaks were identified in the samples. The in situ XRD data indicated a small increase in the mean particle size of Ni⁰ and Ru⁰ after being subjected to reaction conditions. The activity tests performed for steam reforming of LPG at 400 °C show that the order of catalyst activity was Rh/CeSiO₂ > Ru/CeSiO₂ ≈ Pt/CeSiO₂ > Ni/CeSiO₂. The stability tests were performed for steam reforming of LPG at 600 °C for 24 hours with a steam to carbon (S/C) molar ratio of 2.0. The main products obtained in the reaction for all the samples were H₂ and small amounts of CO and CO₂. Only for rhodium containing catalyst the formation of CH₄ in very low amounts was observed. The results showed that the catalysts of rhodium and platinum presented high stability against the deposition of carbon for a reforming reaction. However, the nickel and ruthenium catalysts presented large deactivation. The use of the ceria-based support was very important to help to maintain catalytic activity.

Keywords: Hydrogen, propane, butane, nickel, platinum, rhodium, ruthenium, and cerium.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio tem sido considerado um combustível promissor na produção de energia para aplicações no transporte e no uso doméstico (MALAIBARI *et al.*, 2014). As moléculas de H_2 podem ser convertidas eficientemente em eletricidade através de células combustíveis sem a emissão de gases de efeito estufa (SHEN *et al.*, 2011; MOON, 2008). A quantidade de energia produzida durante a combustão do hidrogênio é maior do que outros combustíveis e biomassas. O hidrogênio possui um calor de combustão por unidade de massa equivalente a 120,7 kJ/g que é maior se comparada a quaisquer combustíveis conhecidos. Sendo assim, o hidrogênio é considerado uma fonte energética do futuro e pode ter um papel importante na redução de poluentes no meio ambiente (HARYANTO *et al.*, 2005; MARBÁN; VALDÉS-SOLÍS, 2007).

A produção de hidrogênio pode ser feita a partir de diferentes rotas, tais como, a reforma a vapor, oxidação parcial catalítica e reforma oxidativa ou autotérmica. A escolha da rota baseia-se no tipo de célula de combustível, nas demandas e no volume do sistema e na estratégia de gerenciamento de calor (GHENCIU, 2002). A reforma a vapor é um processo endotérmico, que utiliza a energia térmica para separar o hidrogênio do carbono a partir de hidrocarbonetos e envolve a reação desses combustíveis com vapor de água em superfícies catalíticas (MOON, 2008). A reforma a vapor do metano é o método mais econômico e comumente empregado para produção comercial de hidrogênio. As instalações para a produção de hidrogênio devem ser construídas próximas à gasodutos de gás natural porque o armazenamento e o transporte de gás natural liquefeito requer uma grande quantidade de energia. Entretanto, a infraestrutura de transporte e distribuição de gás natural é escassa, especialmente em pequenas áreas afastadas de grandes centros urbano. Sendo assim, outras matérias primas têm sido consideradas e estudadas nas últimas décadas para produção de H_2 a partir de reações de reforma (MALAIBARI *et al.*, 2014; ZOU *et al.*, 2010).

Como uma alternativa, hidrocarbonetos líquidos, como o gás liquefeito do petróleo (GLP), são fontes potenciais de produção de hidrogênio de baixo custo para aplicações em células combustíveis devido à sua maior facilidade de armazenamento e infraestrutura de distribuição bem estabelecida (LIN *et al.*, 2010; SHEN *et al.*, 2011). O gás liquefeito do petróleo (GLP) é um combustível formado por uma mistura de hidrocarbonetos com cadeia formada de três a quatro carbonos. Os componentes mais importantes constituintes do GLP são o propano (C_3H_8) e o butano (C_4H_{10}). A queima do GLP é mais limpa, se comparada a 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 H_2/C . Apesar de ser gasoso nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), o GLP pode ser facilmente liquefeito por processos de resfriamento e/ou compressão. Desta forma, ele pode ser armazenado e transportado como líquido e quando liberado, é vaporizado e queimado como gás (PETROBRAS, 2013).

Na literatura é possível encontrar diferentes trabalhos que estudam a obtenção de hidrogênio a partir de reações de reforma de propano (NATESAKHAWAT; OKTAR; OZKAN, 2005; PINO *et al.* 2006; TAKENAKA *et al.*, 2008), butano (AVCI *et al.*, 2004; NAGAOKA *et al.*, 2007) e GLP (MOON, 2008; LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2006; FARIA *et al.* 2016; SILVA *et al.*, 2017). Os principais produtos da reforma a vapor de GLP são hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. No entanto, a formação de etano, etileno e metano geralmente é observada devido a reações de decomposição do GLP e metanação. A principal barreira na reforma do GLP é a degradação do catalisador devido à possível formação e deposição de carbono, proveniente da decomposição dos hidrocarbonetos, o que leva à perda de sítios ativos resultando na queda da atividade catalítica (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT, 2006). Portanto, o desafio é desenvolver catalisadores que exibam alta atividade e estabilidade catalítica para a reforma de hidrocarbonetos com altos rendimentos de hidrogênio e resistência à formação de coque.

Catalisadores a base de níquel têm sido aplicados para a reforma a vapor de hidrocarbonetos devido à sua grande disponibilidade, alta atividade catalítica e baixo custo. Porém, catalisadores de níquel sofrem desativação severa, causada principalmente pela deposição de carbono, sinterização de partículas de níquel e oxidação do níquel metálico durante os processos de reforma (TAN *et al.*, 2015). Os metais nobres, como Pt, Rh e Ru, apresentam alta atividade e resistência à formação de carbono para as reações de reforma (MATTOS *et al.*, 2003; ROH; JUN; PARK, 2003). Catalisadores a base de Rh são indicados, por muitos autores, como os mais promissores devido à alta atividade e estabilidade dos catalisadores (BITTER; SESHAN; LERCHER, 1997).

A escolha de um material a ser utilizado como suporte é outra questão importante. Catalisadores metálicos não se apresentam muito ativos quando suportados em óxidos inertes (WANG; GORTE, 2002). Diferentes suportes têm sido estudados, tais como: MgO (TAKENAKA *et al.*, 2008), ZrO_2 (IGARASHI; OHTAKA; MOTOKI, 1992), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AVCI *et al.*, 2004), CeO_2 (PINO *et al.*, 2006). Os materiais à base de CeO_2 são amplamente utilizados como catalisador e suporte para uma variedade de reações envolvendo a oxidação de

hidrocarbonetos e de reforma, graças a sua alta mobilidade de oxigênio, alta capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC), forte interação com o metal suportado e as suas propriedades redox, o que tornam os materiais baseados em CeO_2 muito interessantes para aplicações em catálise (LAOSIRIPOJANA *et al.* 2011). Segundo Ribeiro *et al.* (2014) a adição de SiO_2 nos suportes de céria promove maior estabilidade térmica, formação de CeO_2 com menores tamanhos de cristalito e maior redutibilidade do CeO_2 . Não foram encontrados na literatura estudos de catalisadores suportados em CeSiO_2 para a reforma a vapor do GLP.

Desta maneira, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o desempenho dos catalisadores a base de níquel, platina, ródio e rutênio suportados em CeSiO_2 quanto à atividade, estabilidade e seletividade para H_2 frente à reforma a vapor do GLP. Este trabalho também visou sintetizar, caracterizar e correlacionar as características físico-químicas dos catalisadores com os resultados encontrados nas reações.

CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. *Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)*

O gás liquefeito de petróleo, popularmente conhecido como gás de cozinha, é um dos produtos obtidos através do refino de petróleo. O GLP é definido como uma mistura de hidrocarbonetos, predominantemente propano (C₃H₈) e butano (C₄H₁₀), que apesar de estar em estado gasoso nas condições normais de temperatura e pressão, pode ser liquefeita por compressão ou resfriamento. Devido à facilidade de mudança do estado líquido para o gasoso, e vice-versa, o GLP pode ser armazenado na forma líquida, em cilindros ou botijões, e transportado sem a necessidade de construção de gasodutos para sua distribuição (PETROBRAS, 2013; COPAGAZ, 2007). A tecnologia de armazenamento e transporte do GLP é totalmente conhecida e faz com que ele se torne uma matéria-prima atraente para obtenção de hidrogênio necessário para viabilizar a utilização de células a combustível em regiões remotas, onde o gás natural não está disponível (AHMED; GAMMAN; FÖGER, 2002).

2.2. *Produção de hidrogênio a partir da reforma do propano, butano e GLP*

A conversão de hidrocarbonetos, como propano e butano, em hidrogênio pode ser feita por diferentes processos reacionais, incluindo a reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa ou autotérmica (MALAIBARI *et al.*, 2014). A reforma a vapor envolve a reação entre a água e os hidrocarbonetos na presença de um catalisador para produzir CO e H₂ (Equação 2.1).



Na reforma a vapor, as variáveis mais importantes são a quantidade de vapor d'água alimentada, a temperatura de reação e a velocidade espacial dos reagentes. Na prática, a quantidade de vapor adicionada na alimentação é significativamente maior do que a quantidade estequiométrica indicada (Equação 2.1). Esse excesso de água é necessário para evitar que a reforma dos hidrocarbonetos forme depósitos de carbono no catalisador ou nas paredes do reator. A quantidade de vapor alimentada é expressa na literatura como uma razão molar

vapor/carbono ou S/C, que é o número de moles de vapor alimentado sobre o número de moles de átomos de carbono na alimentação. Para a reação descrita anteriormente, a razão S/C é igual a 1 (AHMED; GAMMAN; FÖGER, 2002).

A oxidação parcial envolve a reação do oxigênio com os hidrocarbonetos para produzir CO e H₂, onde a razão molar oxigênio/hidrocarbonetos é menor do que a necessária para ocorrer a combustão completa, ou seja, conversão dos reagentes em CO₂ e H₂O (Equação 2.2).



Por ser uma reação exotérmica, o calor gerado a partir da reação de oxidação pode aumentar a temperatura dos gases para valores superiores a 1000 °C. A oxidação parcial não catalítica de hidrocarbonetos na presença de oxigênio normalmente ocorre com temperaturas na faixa de 1300 – 1500 °C para garantir a conversão completa e reduzir a formação de carbono. Catalisadores podem ser adicionados ao sistema para diminuir a temperatura de reação da oxidação parcial dos hidrocarbonetos. No entanto, torna-se difícil o controle da temperatura devido à formação de coque e o surgimento de pontos quentes no reator devido à natureza exotérmica das reações (AHMED; KRUMPELT, 2001; HOLLADAY *et al.*, 2009).

A reforma oxidativa ou autotérmica envolve a reação do oxigênio, água e hidrocarbonetos para produzir CO e hidrogênio (Equações 2.3 a 2.5).



Esse processo pode ser visto como uma combinação das reações de reforma a vapor e oxidação parcial, podendo também estar presente a reação de deslocamento da água, ou do inglês *water gas shift (WGS)* (Equação 2.5). A presença de um catalisador, que controla as rotas reacionais, é essencial para alcançar a conversão e seletividade de produtos desejadas. A reação de reforma a vapor absorve parte do calor gerado pela reação de oxidação parcial, limitando assim a temperatura máxima no reator (AHMED; KRUMPELT, 2001).

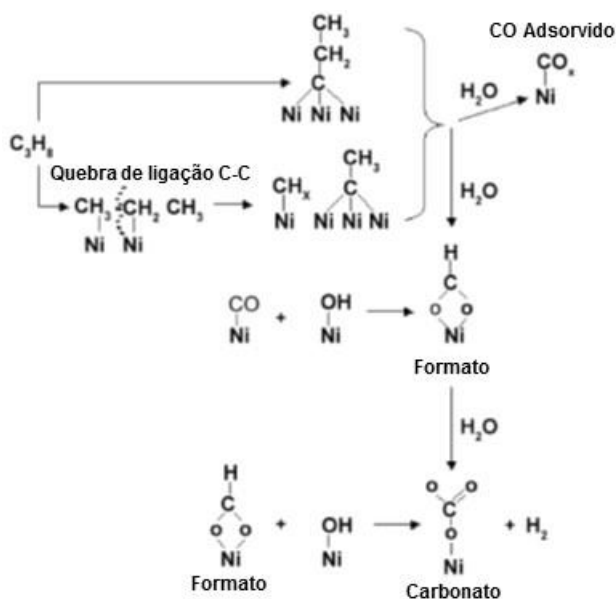
Uma quantidade significativa de trabalhos referentes à reforma de propano e butano tem sido publicada na literatura, tanto para aplicações industriais quanto em células combustíveis (PINO *et al.*, 2006; FARIA; DIEGUEZ; SCHMAL, 2008; TAKENAKA *et al.*, 2008; SILBEROVA, 2005a). Entretanto, a mesma atenção não é dada à reforma de GLP. Alguns estudos na literatura

referentes à reforma de GLP consideram o propano puro como molécula modelo para o GLP (CORBO; MIGLIARDINI, 2007; ÇAĞLAYAN *et al.*, 2005a), o que não é representativo para a composição de GLP ao redor do mundo. Existem também estudos na literatura que consideram o GLP como uma mistura de propano e butano (ZOU, 2010; LAOSIRIPOJANA *et al.*, 2011).

2.3. Estudos de mecanismos de reforma do propano, butano e GLP

Natesakhawat, Oktar e Ozkan (2005) investigaram o efeito da adição de lantanídeos (La, Ce e Yb) na performance dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ frente à reforma a vapor do propano. Os testes catalíticos mostram que a adição de pequenas quantidades de lantanídeos, 2% em peso, melhorou significativamente a atividade e estabilidade dos catalisadores. O efeito da promoção de lantanídeo foi mais pronunciado no catalisador de Ni/CeO₂/Al₂O₃. Essa melhoria deve-se a uma melhor redutibilidade do óxido de níquel para níquel metálico, ao aumento da área superficial do níquel e a maior resistência à desativação. Utilizando a técnica de Reflexão Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) *in situ*, os autores puderam observar a transformação das espécies adsorvidas na superfície do catalisador Ni/CeO₂/Al₂O₃ durante a reforma a vapor do propano e então propuseram o mecanismo de reação ilustrado na Figura 2.1.

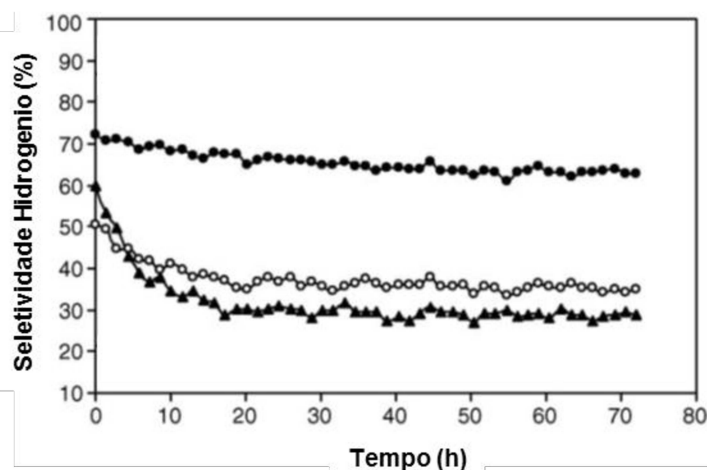
Figura 2.1 - Possíveis etapas do mecanismo de reforma a vapor do propano sobre o catalisador Ni/CeO₂/Al₂O₃ observado por DRIFTS *in situ* (NATESAKHAWAT; OKTAR; OZKAN (2005)).



Para os autores, a primeira etapa no mecanismo é a adsorção do propano nos sítios de níquel metálico. O propano adsorvido é decomposto em fragmentos de hidrocarbonetos (CH_x) ou até mesmo em óxidos de carbono na presença da água adsorvida. É provável que a formação do monóxido de carbono ocorra nos sítios de níquel. A água adsorvida no catalisador pode associar-se com hidrocarbonetos adsorvidos ou monóxido de carbono adsorvido para formar espécies formato. Também é possível que os hidrocarbonetos adsorvidos reajam com outras fontes de oxigênio, como oxigênio da rede cristalina do cério, para formar formato na ausência da água. Além disso, a fração remanescente de formato adsorvido pode reagir com o grupo hidroxila proveniente da água adsorvida para formar carbonatos e hidrogênio.

Laosiripojana e Assabumrungrat (2006) estudaram a reforma a vapor e oxidativa do GLP, como uma mistura de propano e butano, utilizando o catalisador de CeO_2 com alta área superficial. Para os testes foram preparados os seguintes catalisadores: (i) CeO_2 com baixa área superficial (LSA), $8,5\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; (ii) CeO_2 com alta área superficial (HSA), $24\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e (iii) catalisador convencional de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com área superficial de $40\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Os testes catalíticos foram realizados com uma alimentação de $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ na razão molar de 0,6/0,4, enquanto a razão molar de $\text{H}_2\text{O}/\text{GLP}$ variou entre 3, 4, 5, 6 e 7, para uma faixa de temperatura de reação de 700 – 900 °C. O catalisador de $\text{CeO}_2(\text{HSA})$ apresentou alta resistência à desativação pela formação de carbono na reação de reforma. A Figura 2.2 apresenta a seletividade para hidrogênio em função do tempo obtida para todos os catalisadores frente à reforma a vapor do GLP na temperatura reacional de 900 °C e razão molar de alimentação $\text{H}_2\text{O}/\text{GLP}$ igual a 5.

Figura 2.2 – Seletividade para hidrogênio para a reforma a vapor de GLP a temperatura de 900 °C para os catalisadores de (●) $\text{CeO}_2(\text{HSA})$, (○) $\text{CeO}_2(\text{LSA})$ e (▲) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (LAOSIRIPOJANA; ASSABUMRUNGRAT (2006)).



De acordo com os autores, a formação de carbono durante a reforma do GLP pode ocorrer segundo as reações listadas a seguir.



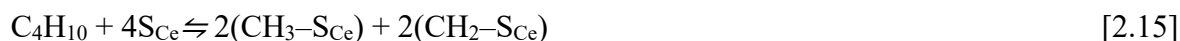
A baixas temperaturas, as reações 2.11 e 2.12 são favorecidas, por outro lado, as reações 2.6 a 2.10 são desfavorecidas termodinamicamente. A reação de Boudouard (Equação 2.10) e as reações de decomposição dos hidrocarbonetos (Equações 2.6 – 2.9) são as principais rotas de formação de carbono para reações a alta temperatura. Devido à alta temperatura reacional utilizada pelos autores (700 – 900 °C), foi possível relacionar a formação de carbono com a decomposição dos hidrocarbonetos e a reação de Boudouard. A alta resistência dos catalisadores de CeO_2 , especialmente o de maior área superficial, com relação à deposição de carbono deve-se principalmente à alta capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) do material. A utilização do CeO_2 (HSA) inibiu a deposição do carbono proveniente da decomposição dos hidrocarbonetos pelas reações gás-sólido entre os hidrocarbonetos presentes no sistema (C_4H_{10} , C_3H_8 , C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4) e o oxigênio ($\text{O}_\text{O}^\text{x}$) presente na rede cristalina do CeO_2 formando CO e H_2 (Equação 2.13).



Após a reação, a vacância de oxigênio é preenchida com oxigênio oriundo de compostos oxigenados presentes no sistema, por exemplo, a água (Equação 2.14).



O mecanismo redox entre os hidrocarbonetos presentes no sistema e o oxigênio da rede cristalina do óxido de cério é descrito pela sequência de reação abaixo.



Em que, S_{Ce} é sítio na superfície do CeO_2 , $\text{CH}_2\text{--S}_{\text{Ce}}$ são as espécies intermediárias formada na superfície, O_O^x é o oxigênio da rede cristalina do CeO_2 e é a $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ vacância da rede cristalina do CeO_2 .

Pelo sistema de reações apresentado, observa-se que a decomposição dos hidrocarbonetos ocorre no sítio S_{Ce} até que haja a liberação do hidrogênio e a formação do carbono que fica depositado no sítio (Equações 2.15 – 2.22). O oxigênio presente na rede cristalina do CeO_2 é utilizado para remover o carbono depositado (Equação 2.23). As vacâncias na rede cristalina do CeO_2 que vão se formando no decorrer da reação são preenchidas com o oxigênio presente no sistema, no caso da reforma oxidativa, ou com o oxigênio da água, no caso da reforma a vapor (Equação 2.23).

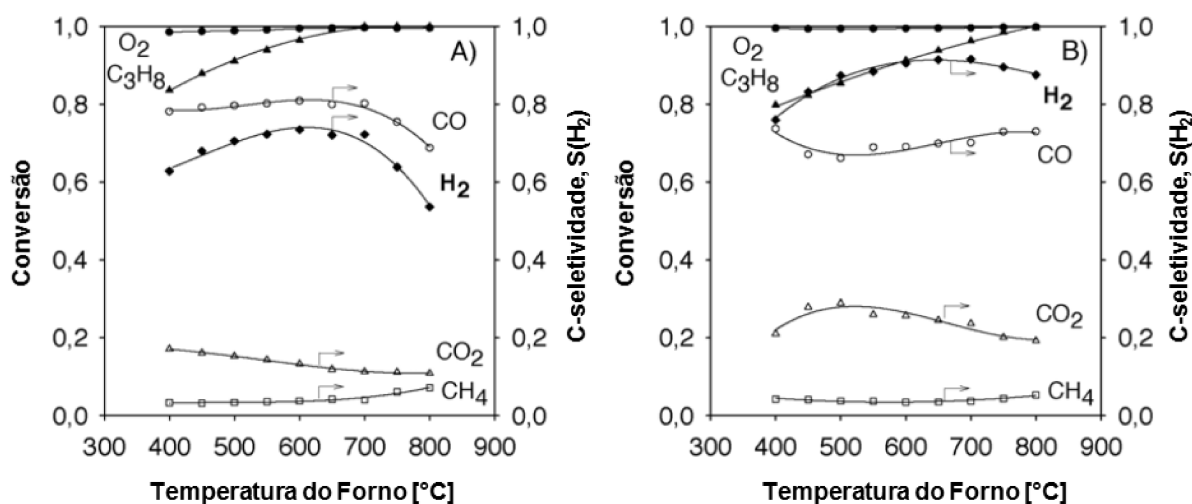
2.4. Estudos com catalisadores a base de níquel, platina, ródio e rutênio nas reações de reforma do propano, butano e GLP

Silberova, Venvik e Holmen (2005b) estudaram a oxidação parcial e a reforma oxidativa do propano utilizando o catalisador de Rh suportado em alumina. As reações foram realizadas em uma faixa de temperatura de 300 – 1000 °C e pressão próxima à atmosférica. Os resultados obtidos apresentaram alta seletividade para hidrogênio para as duas reações, sendo que, a temperatura de 700 °C foi identificada como uma temperatura ótima para produção de hidrogênio, em ambas as reações. Nos experimentos de variação do tempo de residência observou-se maiores quantidades de subprodutos dos hidrocarbonetos em menores tempos de residência. Para tempos de residência mais longos, observou-se maior seletividade para CO_2 e

H₂. Aparentemente o aumento do tempo de residência permite que os hidrocarbonetos sejam oxidados. Os testes de estabilidade apresentados mostraram boa atividade e estabilidade do catalisador 0,01%Rh/Al₂O₃ tanto para a oxidação parcial do propano quanto para reforma a vapor do propano.

A oxidação parcial e a reforma oxidativa do propano foram investigadas utilizando catalisador de 0,01%Rh/Al₂O₃ (SILBEROVA, 2005a). As reações foram realizadas a pressão próxima à ambiente, e numa faixa de temperatura do forno de 300 – 800 °C, para a oxidação parcial, a carga alimentada manteve uma razão molar C/O de 0,8, já para a reforma oxidativa as razões molares C/O e H₂O/O₂ foram de 0,5 e 2,0, respectivamente. A Figura 2.3, a seguir apresenta a conversão e a seletividade para produtos para as duas reações.

Figura 2.3 - Resultados de conversão dos reagentes e seletividade para produtos em função da temperatura de reação para (A) oxidação parcial e (B) reforma oxidativa (SILBEROVA (2005a)).

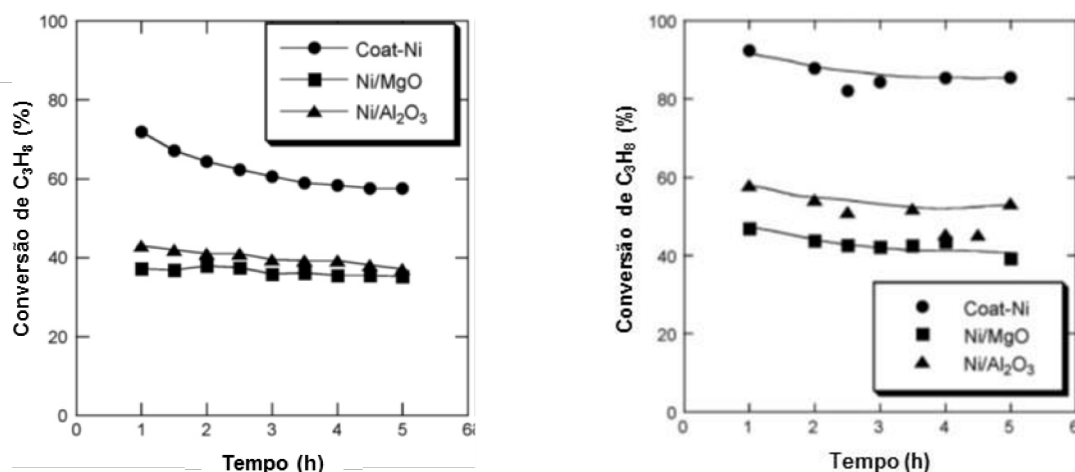


Os autores observaram que a conversão de propano e oxigênio aumenta com a temperatura, e atinge conversão total a 700 °C para a oxidação parcial. Para a reforma oxidativa, o oxigênio atinge conversão total a 400 °C, enquanto, para propano a conversão completa só é obtida a 800 °C. A seletividade para hidrogênio e monóxido de carbono foi alta para as duas reações, porém, a adição da água ao sistema reacional favoreceu a seletividade para hidrogênio. A seletividade para hidrogênio atingiu um ponto máximo a 700 °C, e caiu à medida que a temperatura aumentava para as duas reações. Testes de estabilidade foram realizados na temperatura de 700 °C por 7 horas. A conversão de oxigênio e propano foi estável durante todo tempo de reação de oxidação parcial, porém, a seletividade para hidrogênio e monóxido de carbono caíram com o tempo. Para a reforma oxidativa, foi observada queda gradativa nas

conversões e seletividades durante o tempo de reação. Os resultados obtidos mostraram maior estabilidade e menor seletividade do catalisador de Rh/Al₂O₃ para a oxidação parcial do que a reforma oxidativa, indicando que a presença de vapor no sistema foi a principal causa de desativação. As perdas na atividade catalítica podem ser atribuídas à modificação do tamanho e distribuição de partículas de Rh conforme analisado pela microscopia eletrônica de varredura, que foram mais pronunciadas depois de serem expostas às condições de reação oxidativa (SILBEROVA, 2005a).

A performance do catalisador de Ni metálico revestido uniformemente com camadas de sílica (Coat-Ni) foi comparada com os catalisadores de Ni suportados em MgO e Al₂O₃ frente à reforma a vapor do propano (TAKENAKA *et al.*, 2008). Os testes catalíticos foram realizados a 600 °C com razão molar de propano/vapor alimentado variando entre 1/3 e 1/4, como mostrado na Figura 2.4, abaixo.

Figura 2.4 - Conversão de propano em função do tempo para reforma a vapor de propano a 873 K e razão molar C₃H₈/H₂O igual a (A) 1/3 e (B) 1/4 (TAKENAKA *et al.* (2008)).



Para a razão molar de propano/vapor = 1/3 (Figura 2.4 – A), a conversão de propano para o catalisador Coat-Ni foi maior que a obtida para os outros catalisadores. O catalisador Coat-Ni apresentou um certo grau de desativação no início da reação, mas, estabilizou após 3 horas de reação. As conversões para os outros catalisadores também caíram levemente durante o tempo de reação. A desativação dos catalisadores foi atribuída à deposição de carbono. O Coat-Ni também apresentou uma maior seletividade para H₂ e CH₄ comparado com os outros catalisadores. Nos testes com razão molar propano/vapor = 1/4 (Figura 2.4 – B) a conversão de propano para os catalisadores Coat-Ni e Ni/Al₂O₃, enquanto que para o catalisador o Ni/MgO a conversão de propano não se mostrou muito sensível ao aumento da quantidade de vapor

alimentado. Observou-se que a taxa de desativação diminuiu com o aumento da quantidade de vapor alimentado. Segundo os autores, o catalisador Coat-Ni mostrou-se mais eficiente para a reforma a vapor do propano se comparado com Ni/Al₂O₃ e Ni/MgO. A forte interação entre as partículas de Ni metálico com a sílica, preveniu a sinterização do metal e a deposição de carbono durante a reforma do propano (TAKENAKA *et al.*, 2008).

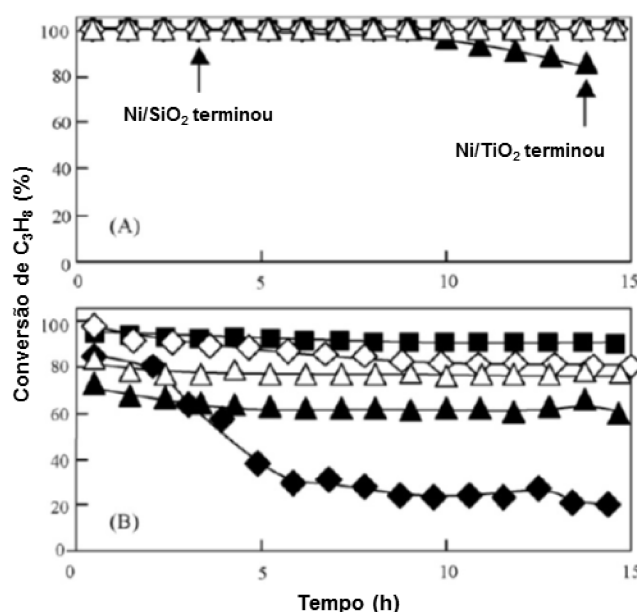
Igarashi, Ohtaka e Motoki (1992) estudaram a reforma a vapor do butano utilizando catalisadores de Rh e Ru suportados em ZrO₂. A reforma do butano foi realizada nas temperaturas de 450 e 500 °C, velocidade espacial (SV) de 40000 h⁻¹ e razão H₂O/C igual a 3. A temperatura de 500 °C a reforma a vapor do butano apresentou alta atividade catalítica para a produção de hidrogênio a uma razão molar vapor/carbono baixa com pouca diminuição na atividade dos dois catalisadores.

A reforma a vapor do butano utilizando catalisadores de Ni/ δ -Al₂O₃ e Pt-Ni/ δ -Al₂O₃ foi estudada entre as temperaturas de 305 – 405 °C (AVCI *et al.*, 2004). A maior diferença entre os catalisadores foi visualizada na temperatura de 375 °C, onde o catalisador Pt-Ni/ δ -Al₂O₃ apresentou maior performance em termos da seletividade para hidrogênio que resultou numa menor formação de dióxido de carbono e metano. As conversões sobre os dois catalisadores aumentaram com a temperatura e foram menores do que 15 % até a temperatura de 375 °C. No entanto, à temperatura de 405 °C, a conversão do catalisador bimetálico Pt-Ni foi total, enquanto que para o catalisador de Ni foi de 67%. A maior atividade do catalisador bimetálico a 405 °C pode ser devido à contribuição dos sítios ativos de Pt na reforma a vapor. Os catalisadores à base de Pt são capazes de catalisar a reforma a vapor de hidrocarbonetos a temperaturas superiores às exigidas pelos catalisadores à base de Ni. Uma razão molar vapor/carbono igual a 3 foi utilizada para realização dos testes catalíticos e como resultado a deposição de coque não foi observada para ambos catalisadores.

A reforma oxidativa do butano utilizando catalisadores de Ni em diferentes suportes foi estudada por Nagaoka *et al.* (2007), que preparou catalisadores com 20%, em peso, de níquel suportados em SiO₂, TiO₂, γ -Al₂O₃ e ZrO₂. Os testes catalíticos foram realizados com massa de catalisador de 50 mg e 500 mg, razão molar de alimentação C₄H₁₀/O₂/Ar/N₂/H₂O igual a 1/2/7/1/4 e temperatura de reação de 450 °C. Os resultados dos testes de estabilidade obtidos são apresentados na Figura 2.5. A conversão completa do butano e O₂ foi alcançada para todos os catalisadores no início da reação com uma velocidade espacial (SV) menor (Figura 2.5 - A). Entretanto, após 3,5 e 14 horas de reação observou-se uma queda na conversão dos catalisadores de Ni/SiO₂ e Ni/TiO₂, respectivamente. A desativação dos catalisadores foi atribuída pela formação de coque. A uma velocidade espacial (SV) maior (Figura 2.5 - B) a

diferença na atividade catalítica dos catalisadores foi mais pronunciada. As conversões iniciais de butano diminuíram na seguinte ordem: Ni/Al₂O₃, Ni/MgO, Ni/SiO₂, Ni/ZrO₂ e Ni/TiO₂. A ordem de atividade dos catalisadores foi de acordo com a quantidade de átomos de Ni metálico. Na velocidade espacial (SV) mais elevada, uma parte do Ni⁰ nos catalisadores foi oxidada durante a reação, indicando que nessa condição a atmosfera é cineticamente mais oxidativa.

Figura 2.5 -Conversão de butano versus tempo de reação para a reforma oxidativa do butano a 723 K. (A) 67 L(h·g)⁻¹, (B) 667 L(h·g)⁻¹. (♦) Ni/SiO₂; (▲) Ni/TiO₂; (◇) Ni/Al₂O₃; (Δ) Ni/ZrO₂; (■) Ni/MgO (NAGAOKA *et al.* (2007)).

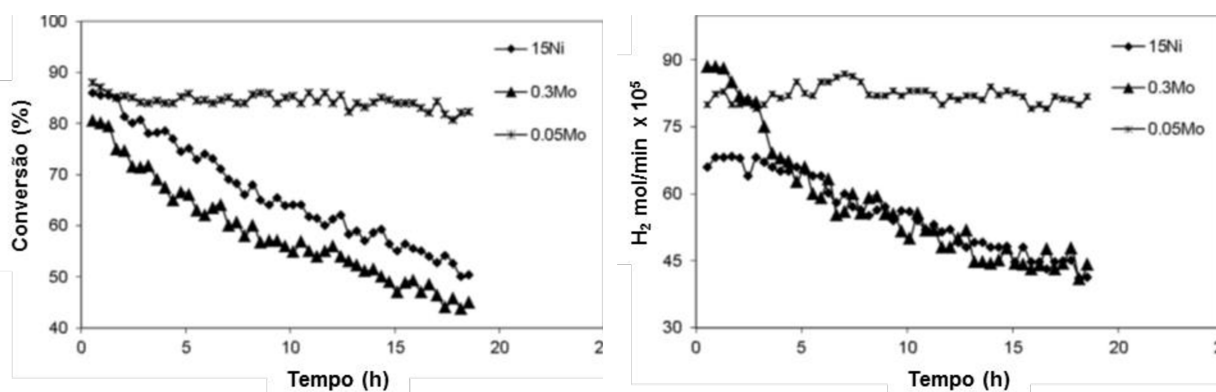


A reforma autotérmica do GLP como uma mistura de propano:butano igual a 75:25 foi estudada utilizando catalisadores bimetalícos de 0,2%Pt-15%Ni/ δ -Al₂O₃ na faixa de temperatura de reação de 623 – 743 K (Çağlayan; Önsan; Aksoylu, 2005b). Os autores estudaram os efeitos da razão molar vapor/carbono (S/C), carbono/oxigênio (C/O₂) e tempo de residência (WF) na atividade e seletividade de produtos. As condições reacionais que os autores consideraram serem melhores para o desempenho do catalisador foram: temperatura de 450 °C; C/O₂ de 2,70; e W/F de 0,51. Testes de estabilidade foram realizados nessas condições e razão molar vapor/carbono igual a 5 durante 12 horas para reforma oxidativa do GLP. O catalisador bimetalíco de Pt-Ni mostrou ser estável durante todo tempo de reação.

Uma mistura equimolar de propano:butano foi usada no estudo do efeito da dopagem do catalisador de 15%Ni/Al₂O₃ com uma pequena quantidade de Mo (0,05; 0,1; 0,3 e 0,5%) para a produção do H₂ frente a reforma oxidativa do GLP (Malaibari *et al.*, 2014). Os testes de estabilidade realizados a temperatura de 450 °C por 18 horas, mostraram que uma quantidade

menor de Mo (0,05 e 0,1%) resultou numa maior conversão e produção de H_2 comparado ao catalisador não dopado. Os catalisadores com maior teor de Mo (0,3 e 0,5%) apresentaram maior rendimento de H_2 , porém, obtiveram uma menor conversão. Os resultados de difração de raios X mostraram que a perda na atividade dos catalisadores com maior teor de Mo foi decorrente da oxidação das espécies de Ni metálico. A Figura 2.6, a seguir, apresenta os resultados obtidos para os testes de estabilidade.

Figura 2.6 - Conversão de GLP (A) e taxa de produção de H_2 (B) em função do tempo. Condições experimentais: $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$; $H_2O/C = 3$ e $O_2/C = 0,3$ (Malaibari *et al.* (2014)).



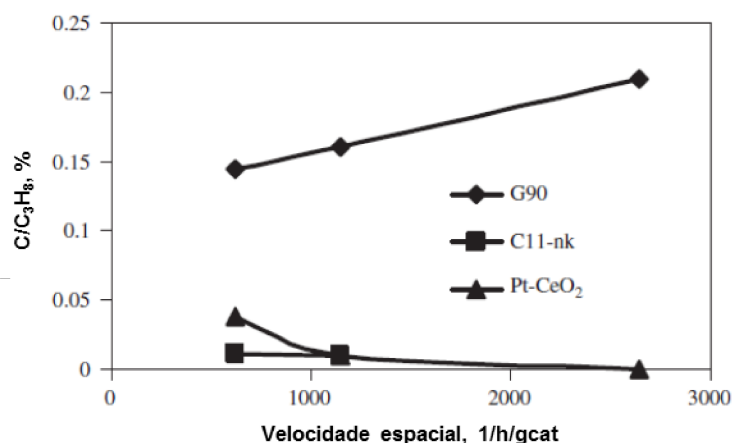
2.5. Estudos com catalisadores suportados em óxido de cério nas reações de reforma de propano, butano e GLP

Pino *et al.* (2006) estudaram a performance do catalisador de Pt/CeO_2 frente à reforma autotérmica do propano. Os testes catalíticos foram realizados numa faixa de temperatura de $650 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os autores avaliaram o efeito da variação das razões molares de O_2/C_3H_8 e H_2O/C_3H_8 na alimentação e da velocidade espacial GHSV. Os resultados apresentados indicaram que uma menor razão molar C/O aumentou a conversão de propano e seletividade para hidrogênio, enquanto, a produção de olefinas diminuiu. A seletividade de hidrocarbonetos inferiores (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 e C_3H_6) diminuiu proporcionalmente com o aumento da relação H_2O/C_3H_8 . Aumento na quantidade de vapor torna a reação menos exotérmica e a decomposição térmica, que pode gerar preferencialmente CH_4 e C_2H_4 , é minimizada.

Corbo e Migliardini (2007) estudaram a oxidação parcial do metano e do propano com os catalisadores comerciais a base de níquel (G90 e C11-nk) e catalisador de $Pt-CeO_2$. As reações foram realizadas entre as temperaturas de $200 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, razão molar O_2/C entre $0,5 - 0,6$ e velocidade espacial (SV) entre $460 - 2640\text{ l/h/g}_{cat}$. Testes de durabilidade foram efetuados nos três catalisadores para a oxidação parcial do propano, a fim de avaliar a tendência dos

catalisadores para a formação de carbono. A Figura 2.7, apresenta a relação percentual de carbono detectado durante a oxidação parcial do propano como função da velocidade espacial (SV), que foi variada com o aumento da massa de catalisador. A formação de carbono em G90 foi 14 e 3 vezes maior em relação aos catalisadores C11-nk e Pt, respectivamente. A deposição de carbono no G90 aumentou gradativamente com o aumento da SV, mas diminuiu até zero para o catalisador de Pt. Segundo os autores, esse resultado encontrado para o G90 pode ser interpretado com a hipótese de que a reação de combustão ocorre, predominantemente, na primeira parte do leito catalítico, conseqüentemente, o consumo total do oxigênio ocorre antes da saída do reator. Em seguida, o ambiente redutor resultante na última parte do leito catalítico favorece a formação de carbono, conforme foi confirmado pela inspeção visual do leito após testes de estabilidade.

Figura 2.7 – Números de moles de carbono depositado na superfície do catalisador por moles de propano alimentados durante testes de durabilidade para catalisadores G90, C11 e Pt-CeO₂ como função da velocidade espacial. O₂/C = 0,53; temperatura do forno = 650 °C (CORBO; MIGLIARDINI (2007)).



A atividade catalítica do Ce_{1-x}Ni_xO₂ (x = 0,05; 0,10 e 0,20) foi avaliada para a reforma oxidativa do propano (PINO *et al.*, 2008). Os testes de atividade foram realizados na temperatura de 600 °C, velocidade espacial GHSV = 5000 h⁻¹, razão molar O/C = 1,33 e razão molar S/C variando entre 0,66; 1,00 e 1,20. Nos resultados apresentados pelos autores observou-se a conversão total do C₃H₈ e O₂ para as amostras de Ce_{0,95}Ni_{0,05}O₂, onde os principais produtos obtidos foram H₂, CO, CO₂ e CH₄. Além disso, a concentração de H₂ cresceu com o aumento da razão molar S/C, enquanto a razão molar H₂/CO_x variou entre 1,4 e 1,5. Teste de estabilidade com a amostra de Ce_{0,95}Ni_{0,05}O₂ foi realizado nas seguintes condições reacionais: temperatura de reação 650 °C; razão molar O/C = 1,33; razão molar S/C = 1,20;

GHSV = 5000 h⁻¹; e tempo de reação igual a 100 horas. O objetivo desse teste foi observar a desativação do catalisador devido à sinterização do metal e/ou deposição de carbono formado. Porém, ao longo das 100 horas de reação não foi observada a desativação do catalisador. A investigação do catalisador, após a reação, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão confirmou a ausência de carbono depositado.

O efeito da natureza do suporte dos catalisadores de ródio para produção de H₂ durante a reforma oxidativa do butano à temperatura ambiente foi estudado por Nagaoka, Sato e Takita (2012). A reforma oxidativa do C₄H₁₀ foi desencadeada rapidamente e repetidamente à temperatura ambiente pelo calor produzido pela oxidação espontânea de uma forma reduzida do suporte (CeO_{2-x}). O CeO₂ foi reduzido *in situ* a CeO_{2-x} pelo H₂ formado durante a reforma oxidativa. Ao contrário do Pr₆O₁₁ e Tb₄O₇, o CeO₂ possui propriedades redox únicas. O óxido de cério foi reduzido a CeO_{1,91} por tratamento com H₂ a 600 °C e foi oxidado para CeO₂ à temperatura ambiente. Essa propriedade única foi crucial para desencadear a reforma oxidativa de C₄H₁₀ à temperatura ambiente. Além disso, Rh foi essencial porque catalisou a reação de reforma e produziu H₂ na alta concentração necessária para a redução *in situ* de CeO₂ para CeO_{2-x}.

Suzuki *et al.* (2001) prepararam suportes de CeO₂-Al₂O₃ pela calcinação de um material peletizado formado por uma mistura de carbonato de cério, hidróxido de alumínio e álcool polivinílico. A área específica e a porosidade desse suporte foram relativamente melhoradas se comparado com o método convencional de preparação. Catalisadores de Rh impregnados nesse suporte foram preparados e testados na pré-reforma do GLP (C₃H₈: 4% volume, C₄H₁₀: 96% volume) à 450 °C, razão molar de alimentação vapor/carbono de 0,8 e velocidade espacial (GHSV) de 1500 h⁻¹. Os resultados mostraram alta atividade e estabilidade do catalisador para a pré-reforma, e os principais produtos observados foram CH₄ (71,9% vol.), H₂ (13,5% vol.), CO₂ (13,9% vol.) e CO (0,3% vol.).

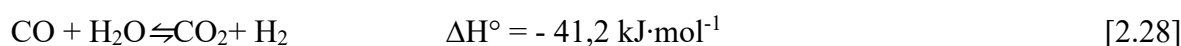
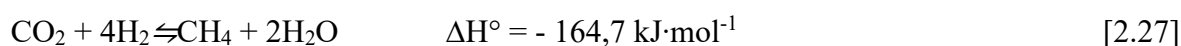
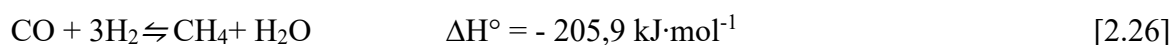
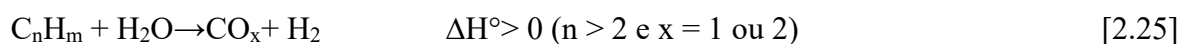
A pré-reforma do GLP foi investigada utilizando catalisador de Ni/CeO₂/Al₂O₃ a razão molar vapor/carbono alimentado menor que 1,0 (ZOU *et al.*, 2010). O objetivo do trabalho foi a reforma a vapor do GLP sobre o catalisador de Ni/CeO₂/Al₂O₃ na faixa de temperatura de 275 – 375 °C, razão molar vapor/carbono variando de 0,0 a 1,0 e pressão atmosférica. Os resultados apresentados mostraram que o catalisador com teor de 10%, em peso, de CeO₂ apresentaram maior atividade catalítica, e uma maior razão molar vapor/carbono contribuiu para reforma do GLP e metanação dos óxidos de carbono e hidrogênio. Testes de estabilidade do catalisador Ni/CeO₂/Al₂O₃ foram realizados a 350 °C por 100 horas nas razões molares vapor/carbono de 0,5 e 1,0 e os resultados indicaram boa estabilidade do catalisador. A quantidade de carbono

depositado no catalisador foi investigada por análise termogravimétrica e mostrou apenas pequenos traços de carbono depositado. A porcentagem de carbono depositado nos testes com vapor/carbono igual a 0,5 foi o dobro dos testes com vapor/carbono igual a 1,0 indicando que uma maior quantidade de água alimentada no sistema contribui para inibir a formação de coque. Os autores também compararam atividade do catalisador de Ni/CeO₂/Al₂O₃ com outros catalisadores de níquel suportados em diferentes óxidos, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Conversão de GLP e seletividade de produtos para a pré-reforma do GLP após 6 horas de reação utilizando catalisadores de níquel em diferentes suportes. Condições reacionais: temperatura de 325 °C; razão molar vapor/carbono de 1,0; e velocidade espacial. (ZOU *et al.* (2010))

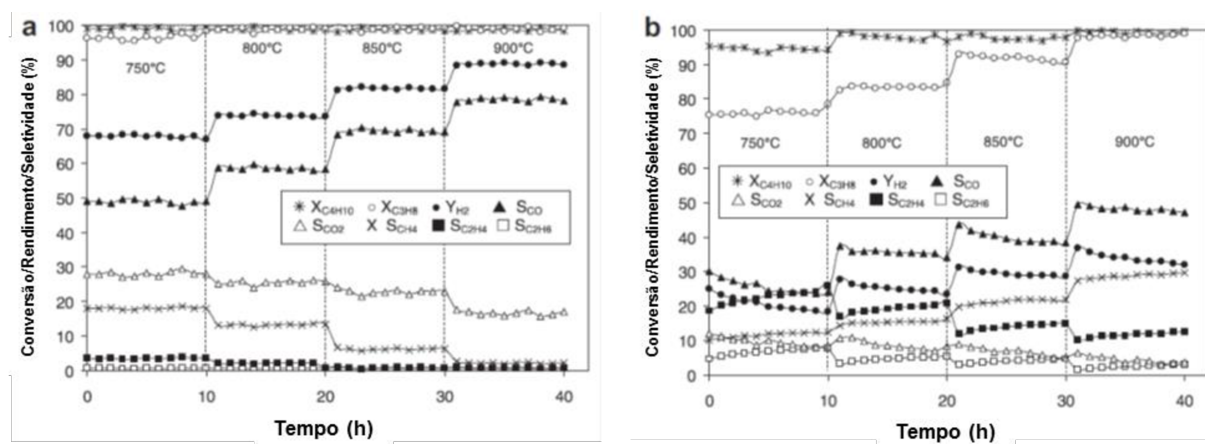
Amostra	X _{LPG} (%)	Seletividade (%)			
		CH ₄	CO ₂	CO	H ₂
10Ni/CeO ₂	4,3	20,7	77,6	1,7	85,2
10Ni-10CeO ₂ /SiO ₂	0	-	-	-	-
10Ni-10CeO ₂ /MgO	26,7	72,6	27,3	0,1	21,5
10Ni-10CeO ₂ /ZrO ₂	15,1	40,6	57,7	1,7	67,3
10Ni-10CeO ₂ /TiO ₂	0,5	55,9	24,3	19,8	71,8
10Ni-10CeO ₂ /Al ₂ O ₃	97,3	80,3	19,6	0,1	7,1
10Ni-10CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	55,8	77,6	22,2	0,1	13,9

A Tabela 2.1 mostra o desempenho catalíticos de catalisadores de Ni em diferentes suportes para a reforma a vapor do GLP após 6 horas de reação. Os catalisadores suportados em Al₂O₃ apresentaram maior conversão de GLP e maior seletividade para CH₄ comparado aos outros catalisadores. Embora o Ni metálico seja considerado o componente ativo dos catalisadores tanto para a reforma a vapor do GLP (Equação 2.25) quanto para a metanação do CO_x e H₂ (Equações 2.26 e 2.27), os resultados apresentados sugerem que a atividade e seletividade do 10Ni/CeO₂ foram altamente dependentes da natureza dos suportes. As reações apresentadas pelos autores seguem abaixo.



Laosiripojana *et al.* (2011) estudaram a reforma a vapor do GLP utilizando catalisadores de Ni e Rh suportados em Gd-CeO₂ e Al₂O₃. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 750 – 900 °C com uma composição de GLP de 60% de C₃H₈ e 40% de C₄H₁₀ que é a composição encontrada na Tailândia. A Figura 2.8, a seguir, apresenta os resultados obtidos na reforma a vapor do GLP em diferentes temperaturas e uma razão molar GLP/H₂O de 1/4 para os catalisadores de Rh/Gd-CeO₂ e Ni/Al₂O₃.

Figura 2.8 - Conversão e distribuição de produtos para a reforma a vapor do GLP utilizando catalisadores de (A) Rh/Gd-CeO₂ e (B) Ni/Al₂O₃ (LAOSIRIPOJANA *et al.* (2011)).

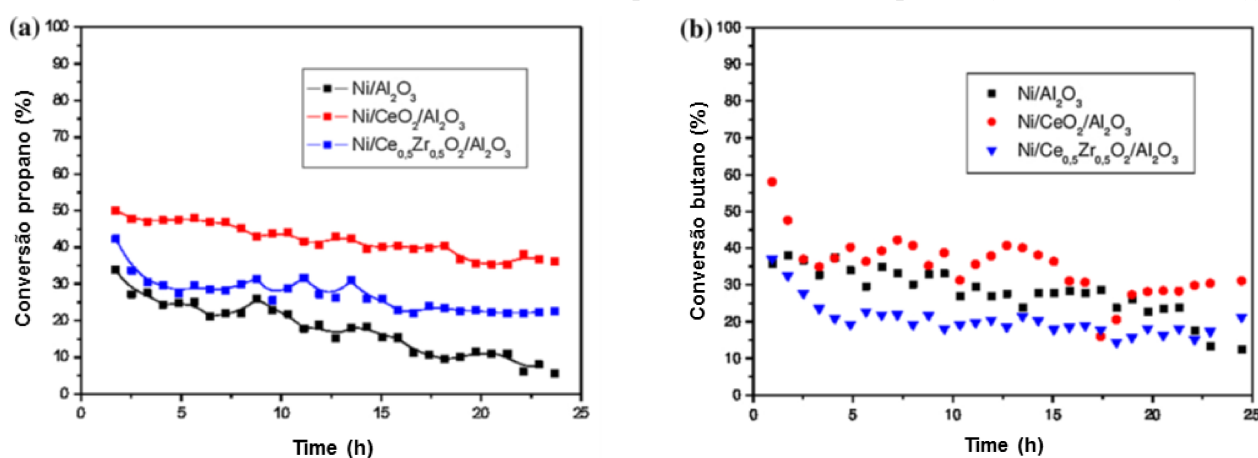


Para o catalisador de Rh as conversões de propano e butano foram próximas a 100% em todas as faixas de temperatura. Para o catalisador de Ni a conversão completa do produto só foi atingida na temperatura de 900 °C. Além disso, notou-se um aumento na formação de H₂ e CO com o aumento da temperatura, enquanto, as distribuições de CO₂, C₂H₄ e C₂H₆ no produto diminuiram. Os principais produtos formados para o catalisador de Rh a 900 °C foram H₂, CO e CO₂ com uma pequena quantidade de CH₄. Por outro lado, para o catalisador de Ni a 900 °C o rendimento de H₂ foi significativamente menor, enquanto, as quantidades de CH₄ e C₂H₄ foram altas. Após os experimentos a quantidade de carbono formada nos catalisadores foi mensurada, e os resultados apresentados mostraram que o catalisador de Ni apresentou uma deposição muito maior que o Rh, que por sua vez apresentou grande resistência a formação de coque (LAOSIRIPOJANA *et al.*, 2011).

Faria *et al.* (2016) estudaram a performance de catalisadores de níquel suportados em Al₂O₃, CeO₂/Al₂O₃ e Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ para a reforma a vapor do GLP. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação úmida do suporte com uma solução precursora do metal de forma a obter um teor de níquel de 10%, em peso. Os testes catalíticos foram realizados a 873 K com razão molar dos reagentes H₂O/GLP igual a 7. Para representação do

GLP foi adotada uma mistura de propano/butano igual a 1/1. A temperatura de 600 °C, a reação de reforma a vapor do GLP favorece a formação de carbono, portanto, essa condição foi escolhida pelos autores para investigar a resistência dos catalisadores a formação de carbono. Os resultados mostraram que Ni/CeO₂/Al₂O₃ apresentou a maior conversão inicial, porém, com o tempo de reação todos os catalisadores apresentaram queda na conversão do GLP. A Figura 2.9, a seguir, apresenta os resultados de conversão de propano e butano dos testes de estabilidade para reação de reforma a vapor do GLP.

Figura 2.9 - (A) Conversão de propano e (B) conversão de butano para a reforma a vapor do GLP a 873 K utilizando catalisadores de níquel em diferentes suportes (FARIA *et al.* (2016)).



Para a análise da desativação dos catalisadores foram levantadas três hipóteses: (i) sinterização das partículas de níquel; (ii) oxidação do níquel metálico e (iii) deposição de carbono. Experimentos de DRX in situ foram realizados durante uma hora de reação para todos os catalisadores e os resultados não mostraram aumento nas partículas de níquel. Esses resultados mostraram que a desativação observada não pode ser atribuída à sinterização das partículas de níquel. Os espectros de XANES retirados durante a reforma a vapor do GLP mostraram uma oxidação parcial das partículas de níquel suportadas em Al₂O₃, que podem indicar a oxidação pela água alimentada na reação. Entretanto, o grau de oxidação do catalisador foi muito baixo, desta forma, a desativação não pode ser atribuída à oxidação do níquel. As análises termogravimétricas mostraram a formação de carbono sobre todos os catalisadores. Os perfis de oxidação do carbono apresentaram duas regiões que foram atribuídas à oxidação do carbono depositado no suporte, representada pelo pico de maior temperatura, e à oxidação do carbono depositado nas proximidades da partícula metálica, representada pelo pico de menor temperatura.

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contém descrições dos procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização dos catalisadores e nos testes catalíticos, apresentando materiais, equipamentos e condições experimentais.

3.1. Materiais e Equipamentos utilizados

Reagentes para preparação dos catalisadores

- $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Aldrich);
- SiO_2 (Aerosil 380);
- NH_4OH ;
- KOH ;
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros);
- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich);
- $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich);
- $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (Alfa Aesar) e
- Água destilada.

Gases e reagentes para caracterização e pré-tratamento dos catalisadores:

- Argônio (99,99%) – White Martins e
- Mistura gasosa contendo 2% de H_2 em Argônio – White Martins.

Gases e reagentes para testes catalíticos:

- Hidrogênio (99,99%) – IBG;
- Argônio (99,99%) – IBG;
- Hélio (99,99%) – IBG;
- Propano (99,5%) – Linde Gases;
- Butano (99,5%) – White Martins;
- Água destilada deionizada;
- Quartzo moído e
- Catalisadores de metais nobres e níquel suportados em CeSiO_2 .

Equipamentos:

- Unidade de teste catalítico;
- Termopares tipo K;
- Controladores de temperatura (ThermaTH 91 DP 203-000 e NOVUS N1040);
- Reatores em “U” de bulbo de leito fixo de quartzo;
- Fornos de cerâmica;
- Estufa;
- Béquer e espátula;
- Balança analítica (Shimadzu ATX224);
- Bomba de alta pressão de líquidos (LabAllinace Series III HPLC PUMP);
- Cromatógrafo a Gás (ShimadzuGC-2014);
- Quantsorb Jr.;
- Difratorômetro de Raios-X (RIGAKU Miniflex) e
- Microcomputador;

3.2. *Preparação dos Catalisadores*

3.2.1. *Preparação do Suporte*

O suporte $\text{Ce}_{0,75}\text{Si}_{0,25}\text{O}_2$ foi preparado pelo método de co-precipitação. Primeiramente foram preparadas duas soluções:

- i. A primeira solução foi obtida adicionando-se uma solução de NH_4OH ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) a um balão de 1 L contendo nitrato de Ce (IV) em quantidade suficiente para se obter uma razão molar $\text{NH}_3:\text{Ce}$ (IV) igual a 10. A solução final foi submetida à agitação magnética por 30 minutos a temperatura ambiente.
- ii. A segunda solução foi preparada pela ebulição de uma suspensão de SiO_2 numa solução de KOH ($4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), que depois foi submetida à agitação magnética por 30 minutos a temperatura ambiente.

Após o preparo das soluções, a segunda solução foi adicionada à primeira e então submetida à agitação até que houvesse a formação de precipitado. O solvente foi removido por filtração a vácuo e então, o precipitado foi lavado com água quente ($60 - 80^\circ\text{C}$) repetidamente até que o efluente atingisse pH igual a 7,0. O suporte foi seco, em estufa, a temperatura de 120°C por 8 – 10 horas e então, calcinado a 500°C por 5 horas.

3.2.2. *Impregnação dos Metais*

Os catalisadores de Ni/CeSiO₂, Pt/CeSiO₂, Rh/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂ foram preparados pelo método de impregnação úmida do suporte com soluções aquosas dos respectivos sais precursores. Após impregnados, as amostras foram secas em estufa a 110 °C por 15 horas e, posteriormente, calcinadas a 400 °C por 3 horas. Os teores dos metais no suporte foram de 1%, em peso, para platina e ródio, 5%, em peso, para rutênio e 10%, em peso, para níquel.

3.3. *Caracterização dos Catalisadores*

As seguintes técnicas foram empregadas para caracterização dos catalisadores: área superficial específica (BET), difração de raios X (*ex situ* e *in situ*), redução a temperatura programada, e espectroscopia de adsorção de raios X.

3.3.1. *Área Específica BET*

A área superficial dos catalisadores foi determinada pelo método BET através da adsorção física de nitrogênio a -196 °C em diferentes condições de pressão parciais de nitrogênio, utilizando-se aproximadamente 200 mg de catalisador. Antes da análise, a amostra passou por um pré-tratamento que consistiu na secagem em estufa a 100 °C, por 12 horas. As análises foram feitas no Instituto Nacional de Tecnologia e o equipamento utilizado foi o ASAP 2020 da Micromeritics.

3.3.2. *Difração de Raios X ex situ (DRX – ex situ)*

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que entre outras aplicabilidades pode ser utilizada para identificação das estruturas cristalinas dos compostos presentes numa amostra. As análises de DRX dos catalisadores calcinados foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. O equipamento utilizado na análise foi o RIGAKU modelo Miniflex, com radiação CuK α (1,540 Å). Os difratogramas foram obtidos no intervalo 2 θ de 20 de 80° e um passo de 0,02° com tempo de contagem de 2 segundos por passo. Além da identificação das fases formadas os difratogramas também foram

utilizados para determinar o tamanho médio de cristalito do CeO₂, através da equação de Scherrer (Equação 3.1).

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [3.1]$$

Na qual:

k – é a constante que depende da forma das partículas (considerando a forma de uma esfera $\approx 0,9$);

β – é a largura à meia altura do pico de difração correspondente ao comprimento de onda da radiação utilizada (CuK α - 1,540 Å);

λ – é o comprimento de onda da radiação (CuK α - 1,540 Å);

θ – orientação dos planos em relação ao feixe, ângulo de Bragg.

3.3.3. Difração de Raios X *in situ* (DRX – *in situ*)

As análises de DRX *in situ* foram realizadas com o objetivo de monitorar possíveis mudanças de fases nos catalisadores durante o processo de redução e reação. Essas análises foram feitas usando um difratômetro (Huber) da linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas/SP.

A radiação CuK α e a energia utilizados para as análises foram, respectivamente, de 1,540 Å e 8 keV. A região de interesse explorada foi de 2θ compreendido entre 24 e 57°, região do pico do níquel, platina, ródio e rutênio metálico de acordo com as fichas cristalográficas do ICSD. Para a varredura foi utilizado um passo de 0,003° e 1 s de contagem.

As amostras calcinadas foram colocadas uniformemente no porta-amostras, que foi acoplado num forno com temperatura programável. Para o processo de redução utilizou-se uma atmosfera com 5% H₂/He (100 mL·min⁻¹) com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ até 500 °C permanecendo nesta temperatura por 1 h. Após redução, a amostra foi aquecida até temperatura de reação de 600°C sob fluxo de 100 mL·min⁻¹ de He. Na etapa de reação foi alimentada uma mistura de 24 mL·min⁻¹ de 20% C₃H₈/He, 142 mL·min⁻¹ de He no saturador a 60 °C para arraste de 28 mL·min⁻¹ de vapor d'água, totalizando num fluxo de 194 mL·min⁻¹ e um razão molar vapor/carbono igual a 2, permanecendo nessas condições por uma hora.

Os difratogramas foram usados para determinar o tamanho médio das partículas de níquel e rutênio, através do alargamento do pico de difração situado em $2\theta = 44,4$ e $44,1^\circ$,

respectivamente, e a meia altura (β), pela equação de Scherrer (Equação 3.1) apresentada na seção anterior (Seção 3.3.2). O cálculo da dispersão dos metais foi realizado mediante a Equação 3.2, a seguir.

$$D_{metal}(\%) = \frac{3 \cdot MW_{metal}}{N_A \cdot r_p \cdot A_{metal} \cdot \rho_{metal}} \cdot 100\% \quad [3.2]$$

Na qual:

MW_{metal} – é a massa molecular do metal ($MW_{níquel} = 58,6934 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $MW_{rutênio} = 101,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$);

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

r_p – é o raio da partícula do níquel e rutênio metálico;

ρ_{metal} – é a densidade do metal ($\rho_{níquel} = 8908000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $\rho_{rutênio} = 12370000 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) e;

A_{metal} – é a área do átomo metálico ($A_{níquel} = 4,831 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ e $A_{rutênio} = 5,641 \times 10^{-20} \text{ m}^2$).

3.3.4. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A redução a temperatura programada é uma técnica utilizada na catálise heterogênea para determinar a redutibilidade dos catalisadores. Essa técnica de caracterização consiste em monitorar a redução de uma amostra submetida a um gás redutor (H_2) diluído em gás inerte (He) durante o aumento linear da temperatura com o tempo. Os testes de redução a temperatura programada foram realizados no Laboratório de Energias Renováveis da Universidade Federal de Uberlândia. Os testes foram realizados em um equipamento Quantasorb Jr. Equipado com um detector de condutividade térmica.

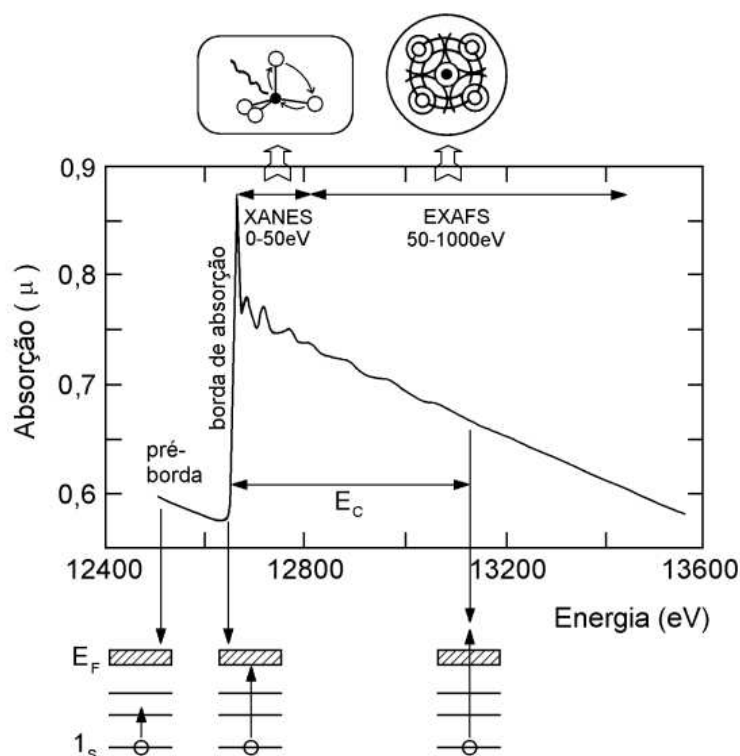
As amostras utilizadas foram previamente tratadas com o objetivo de retirar possíveis contaminantes como água e carbono. Para o pré-tratamento foram utilizados 50 mg de amostra que foram secas sob fluxo de He puro, $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a 200°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, por 1 hora. Após secagem, a amostra foi resfriada até temperatura ambiente, ainda sob fluxo de He puro, para que então fosse realizada a análise de RTP. As amostras foram submetidas à redução a temperatura programada utilizando uma mistura de H_2/He , com uma concentração de 2% de hidrogênio. As análises foram feitas com $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ da mistura H_2/He a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até atingir a temperatura de 100°C .

3.3.5. Espectroscopia de Adsorção 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 3.1, pode ser descrito dividindo-o em três regiões principais:

- i. Região de pré-borda (pre-edge): refere-se as transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição extra do pico depende de detalhes do estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza de ligação;

Figura 3.1 - Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem às características básicas do espectro (MAZALI (1998)).



- ii. Borda de adsorção (edge): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;

- iii. Transições para o estado do contínuo: correspondem à absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:
 - a. Região de XANES (X-ray absorption near edge structure): região que está compreendida na faixa de 0 eV até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região na qual o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu caminho livre médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.
 - b. Região de EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure): a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves de absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retro espalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis.

As análises na região de XANES na borda L_3 do Cério foram realizadas na linha de luz D06A-DXAS (Espectroscopia de absorção de raios X dispersivo) 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. As análises de espectroscopia de raios X dos catalisadores foram realizadas durante o processo de redução e de reforma a vapor do propano com o intuito de observar possíveis mudanças nas amostras através de alterações nos espectros de absorção na borda L_3 do Ce na faixa de energia de fótons entre 5700 e 5800 eV. As amostras foram reduzidas a 500 °C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, sob fluxo de 100 mL·min⁻¹ de uma mistura de 5% H₂/He. Após redução, as amostras foram aquecidas até 600 °C sob fluxo de 100 mL·min⁻¹ de He a uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. Depois de

atingir a temperatura reacional o reator foi isolado para que a corrente de alimentação fosse estabilizada. A mistura reacional consistiu em de uma corrente de 24 mL·min⁻¹ de uma mistura de 20% C₃H₈/He, 142 mL·min⁻¹ de He no saturador a 60 °C para arraste de 28 mL·min⁻¹ de vapor d'água, totalizando num fluxo de 194 mL·min⁻¹ e um razão molar vapor/carbono igual a 2. As amostras permaneceram nas condições reacionais por uma hora, sendo coletados espectros na região de XANES durante todo o período de redução e reação.

O tratamento dos dados de XANES foi realizado com a utilização do software livre ATHENA (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.

De acordo com Ávila-Neto (2012), os espectros de XANES coletados após os processos de redução e reação devem ser tratados de forma a representarem combinações lineares dos espectros de referências. Desta forma, o coeficiente de absorção de uma determinada amostra na energia i ($\hat{\mu}_i^A$) é representado pela soma dos coeficientes de absorção das referências j na mesma energia i obtidas experimentalmente ($\hat{\mu}_{i,j}^R$) multiplicadas por suas respectivas contribuições (β_j), acrescido de um erro, como é demonstrado na Equações 3.3 e 3.4, a seguir.

$$\hat{\mu}_i^A = \sum_{j=1}^{N_R} \beta_j \hat{\mu}_{i,j}^R + \varepsilon_i \quad E_0 - 14 \text{ eV} \leq i \leq E_0 + 36 \text{ eV} \quad [3.3]$$

$$\beta_{N_R} = 1 - \sum_{j=1}^{N_R-1} \beta_j \quad [3.4]$$

Os coeficientes de cada espectro de absorção foram determinados utilizando-se o método dos mínimos quadrados (Equações 3.5 e 3.6). A avaliação da qualidade das regressões lineares foi feita analisando o valor do fator R, e quanto menor este valor, melhor a qualidade do ajuste (Equação 3.7).

$$L = \sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} \varepsilon_i^2 = \sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A - \sum_{j=1}^{N_R} \beta_j \mu_{i,j}^R)^2 \quad [3.5]$$

$$\frac{\partial L}{\partial \beta_j} = 0 \quad [3.6]$$

$$R = \frac{\sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A - \hat{\mu}_i^A)^2}{\sum_{i=E_0-14}^{E_0+36} (\mu_i^A)^2} \quad [3.7]$$

Todas as equações e variáveis descritas neste trabalho para o tratamento de dados de XANES foram detalhadas no trabalho de Ávila-Neto (2012).

3.4. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Energias renováveis na Universidade Federal de Uberlândia. Os catalisadores de Ni, Pt, Rh e Ru foram testados quanto a sua atividade, estabilidade e distribuição de produtos para a reforma a vapor do GLP como uma mistura equimolar de propano e butano. Foram realizados os seguintes experimentos:

- i. Testes de reforma a vapor do GLP a baixa conversão para obtenção da taxa de reação expressa em mols de GLP convertido por grama de catalisador por segundo ($\text{mols/g}_{\text{metal}} \cdot \text{s}$);
- ii. Testes de longa duração (24 horas) para a reforma a vapor do GLP; e
- iii. Testes de reforma a vapor do metano nas mesmas condições reacionais da reforma do GLP tendo como objetivo discutir o mecanismo geral de reação de reforma do GLP proposto na literatura a partir da comparação dos resultados obtidos na reforma a vapor do GLP e do metano.

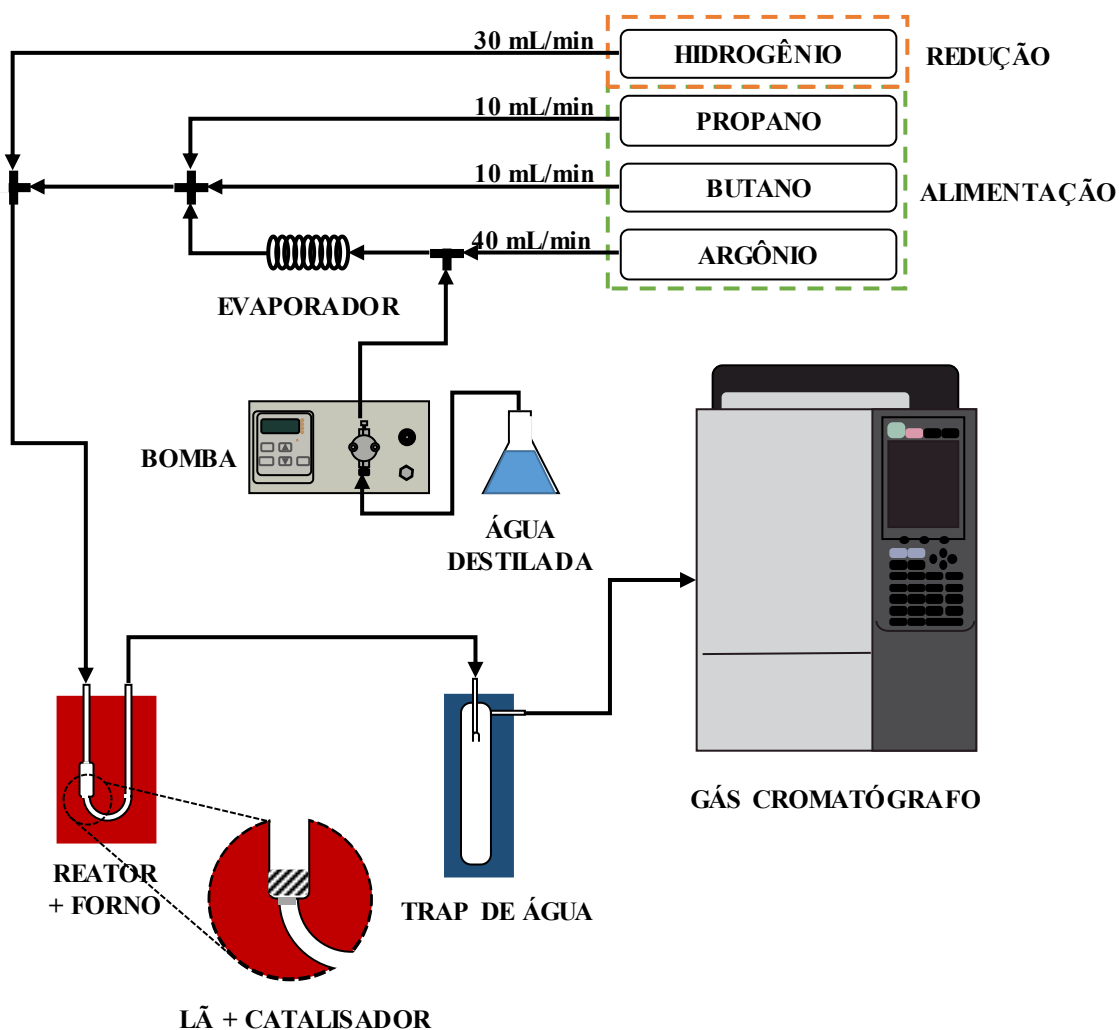
As reações de reforma a vapor do GLP foram realizadas em uma unidade multipropósito, cujo diagrama esquemático é representado pela Figura 3.2, a seguir. Na entrada da unidade são acoplados gases necessários para a redução e posterior reação dos catalisadores (H_2 , Ar, C_3H_8 , C_4H_{10}). A unidade é composta por: (i) sistema de resistências, controladores de temperaturas e termopares responsáveis pelo aquecimento da linha; (ii) sistema de bombeamento e evaporação da água composto por uma bomba isocrática e um evaporador com resistência; (iii) sistema responsável pelo controle da temperatura do reator tubular feito em quartzo composto por um forno de cerâmica, termopar e controlador de temperatura; (iv) sistema de condensação e coleta do vapor d'água acoplado entre a saída do reator e a entrada do cromatógrafo, a coleta da água faz-se necessária para evitar que o cromatógrafo seja danificado; e (v) 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 dos hidrocarbonetos. 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 H_2 , CO e CO_2 .

A unidade experimental utilizada para a reforma a vapor do metano tem o funcionamento similar ao apresentado na unidade de reforma a vapor do GLP. As diferenças entre as unidades são em relação aos gases alimentados e ao cromatógrafo. Nessa unidade os cilindros de propano e butano são substituídos pelo cilindro de metano e o cromatógrafo é equipado apenas com um detector TCD e uma coluna Carboxen 1010 que são utilizados para separação, identificação e quantificação do H_2 , CO e CO_2 e CH_4 .

Figura 3.2–Diagrama esquemático da unidade experimental utilizada para realização dos testes de reforma a vapor do GLP.



Os cálculos da seletividade para produtos da reforma a vapor do GLP e as conversões de propano e butano são mostrados, respectivamente, nas Equações 3.8, 3.9 e 3.10, a seguir.

$$y_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^N N_j} \quad [3.8]$$

$$X_{C_3H_8}(\%) = \frac{(n_{C_3H_8})_{entrada} - (n_{C_3H_8})_{saída}}{(n_{C_3H_8})_{entrada}} \cdot 100\% \quad [3.9]$$

$$X_{C_4H_{10}}(\%) = \frac{(n_{C_4H_{10}})_{entrada} - (n_{C_4H_{10}})_{saída}}{(n_{C_4H_{10}})_{entrada}} \cdot 100\% \quad [3.10]$$

Nas quais N_i e N_j são o número de mols das espécies i e j formadas na reação de reforma a vapor do GLP (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_3H_6).

3.4.1. Reforma a vapor do GLP – Testes de estabilidade

A reforma a vapor do GLP foi realizada utilizando um reator tubular feito em quartzo sob pressão atmosférica. Os seguintes testes foram realizados:

- i. Reforma a vapor do GLP mantendo-se a mesma relação W/F para todos os catalisadores. Os experimentos foram realizados utilizando-se 5 mg de catalisador, obtendo-se uma razão W/F igual a 0,025 mg·min/L.
- ii. Reforma a vapor do GLP na isoconversão. Nesse teste catalítico as massas de catalisadores foram determinadas com o intuito de se obter conversões iniciais de propano e butano próximas e assim permitir a comparação entre as distribuições de produtos dos catalisadores. Para tanto foi necessário refazer as reações com as amostras de níquel e platina com as seguintes massas: (i) 10 mg Ni/CeSiO₂ e (ii) 50 mg Pt/CeSiO₂. As razões W/F obtidas nesse teste foram de 0,025 mg·min/L para as amostras de Rh e Ru, 0,050 mg·min/L para a amostra de Ni e 0,250 mg·min/L para a amostra de Pt.
- iii. Reforma a vapor do GLP comparando catalisadores Ni em suportes diferentes. Esse teste foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito do suporte na reação de reforma a vapor do GLP comparando-se os catalisadores de Ni/CeSiO₂ e Ni/Al₂O₃. O catalisador de Ni/Al₂O₃ foi preparado pelo método de impregnação seca e possui um

teor de 10% de níquel, em peso. Os experimentos foram realizados utilizando-se 10 mg de catalizador, obtendo-se uma razão W/F igual a 0,050 mg·min/L.

Além disso, para promover uma maior homogeneização do leito, os catalisadores foram diluídos em inerte (quartzo moído) em quantidade suficiente para se obter uma massa total (massa de catalizador + massa de inerte) de 50 mg. As condições de redução e reação apresentadas no parágrafo seguinte são utilizadas nos testes de reforma a vapor do GLP descritos.

Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de H₂, a 30 mL·min⁻¹, com uma rampa linear de aquecimento, 10 °C·min⁻¹, da temperatura ambiente até 500 °C, permanecendo nessa temperatura por 1 hora. Após a redução foi realizado o processo de purga com fluxo de argônio, 30 mL·min⁻¹, por 10 minutos na mesma temperatura de redução com objetivo de retirar o hidrogênio do sistema. O sistema foi aquecido da temperatura de redução (500 °C) até a temperatura de reação (600 °C) numa taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ ainda sob fluxo de argônio. Para a reação de reforma a vapor do GLP a 600 °C os reagentes foram alimentados numa razão molar vapor:GLP igual a 7:1, com vazão total de 200 mL·min⁻¹. As vazões de cada reagente alimentado foram de: 10 mL·min⁻¹ de C₃H₈; 10 mL·min⁻¹ de C₄H₁₀; 136 mL·min⁻¹ de vapor d'água (que corresponde a 0,1 mL·min⁻¹ de água líquida que é injetado no sistema pela bomba isocrática e aquecida pelo evaporador à 150 °C) e 44 mL·min⁻¹ de argônio. Os gases na saída do reator foram monitorados por injeções periódicas no cromatógrafo por um período de 24 horas.

3.4.2. Reforma a vapor do GLP a baixa conversão – Cálculo da taxa de reação

A reforma a vapor do GLP, a baixa conversão, foi realizada utilizando um reator tubular feito em quartzo sob pressão atmosférica a 400 °C. O intuito desses testes foi obter a taxa de reação de cada catalisador para que fosse possível comparar os diferentes metais com relação à atividade catalítica na reforma do GLP. As massas de catalisadores foram determinadas com o intuito de se obter conversões menores que 15%, garantindo assim, que a reação esteja ocorrendo em regime cinético e não em transferência de massa. As massas de catalisadores utilizadas nos testes foram: (i) 10 mg Ni/CeSiO₂ + 40 mg de inerte; (ii) 15 mg Pt/CeSiO₂ + 35 mg de inerte; (iii) 5 mg Rh/CeSiO₂ + 45 mg de inerte; e (iv) 2 mg Ru/CeSiO₂ + 48 mg de inerte. As reações foram realizadas nas mesmas condições das descritas para o teste de estabilidade (item 3.4.1), porém, a reação foi realizada numa temperatura mais baixa, 400 °C. A diminuição da temperatura foi necessária, pois pelos testes preliminares realizados não foi possível obter

uma conversão menor que 15% de GLP com o catalisador de Rh nas temperaturas de 500 e 600 °C. Os gases na saída do reator foram monitorados por cromatografia após um período de 0,55 horas de reação.

3.4.3. *Reforma a vapor do metano*

Os testes de reforma a vapor do metano foram realizados com os catalisadores de Ni e Rh com o objetivo de comparar os resultados com a reforma a vapor do GLP e comprovar o mecanismo proposto na literatura. Para realizar os testes de reforma do metano procurou-se manter as mesmas condições reacionais da reforma a vapor do GLP. Foram mantidas a mesma temperatura de reação à 600 °C, a mesma relação vapor/carbono = 2 e a mesma massa de catalisador. Sendo assim, o sistema foi alimentado com os seguintes reagentes: 70 mL·min⁻¹ de CH₄; 136 mL·min⁻¹ de vapor d'água (que corresponde a 0,1 mL·min⁻¹ de água líquida que é injetado no sistema pela bomba isocrática e aquecida pelo evaporador à 150 °C) e 44 mL·min⁻¹ de argônio. Devido ao fato do sistema ser alimentado com uma vazão total de 250 mL·min⁻¹ que é maior que na reforma do GLP, as massas de catalisadores foram modificadas de forma a se obter a mesma relação W/F nas duas reformas. Sendo assim, as massas de catalisadores utilizadas nos testes foram: (i) 12,5 mg Ni/CeSiO₂ + 37,5 mg de inerte e (ii) 6,3 mg Rh/CeSiO₂ + 43,7 mg de inerte. Os gases na saída do reator foram monitorados por injeções periódicas no cromatógrafo por um período de 24 horas.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados, primeiramente, os resultados das caracterizações físico-químicas dos catalisadores de Ni/CeSiO₂, Pt/CeSiO₂, Rh/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂. Em seguida, são apresentados os testes de atividade, estabilidade e seletividades desses catalisadores frente as reações de reforma a vapor do GLP.

4.1. Caracterização dos Catalisadores

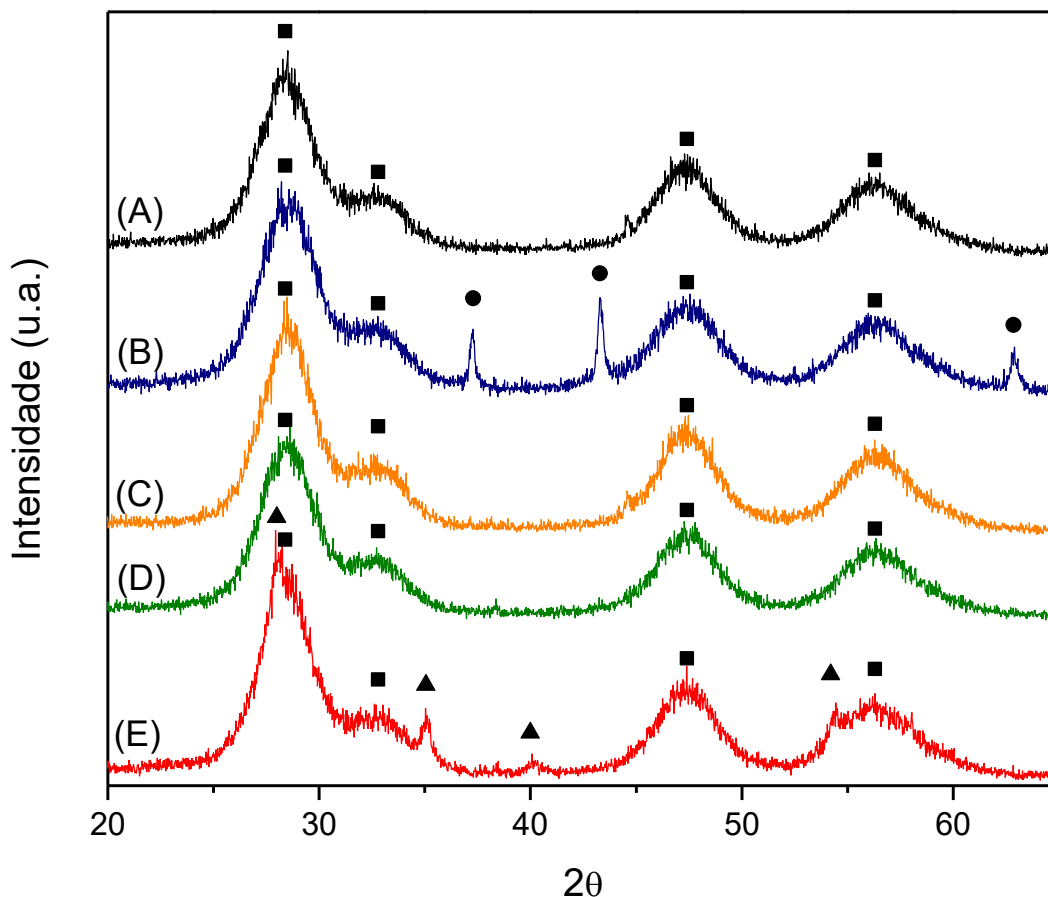
4.1.1. Área Superficial Específica

A área específica do suporte CeSiO₂ calcinado a 500 °C foi determinada utilizando o método BET. A área obtida para o suporte foi de 143 m²·g⁻¹ e o resultado está coerente com outros trabalhos encontrados na literatura (REDDY; KHAN, 2005; RIBEIRO *et al.*, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2016). De acordo com os resultados apresentados por Rodrigues *et al.* (2016), a área específica do CeSiO₂ não foi modificada significativamente quando comparada àquela obtida para a amostra 10%Ni/CeSiO₂. Portanto, não se espera que a impregnação dos metais realizada no presente trabalho (10%Ni 1%Pt, 1%Rh e 5%Ru), altere consideravelmente a área específica desse material.

4.1.2. Difração de raios X *ex situ*

A Figura 4.1 apresenta os difratogramas das amostras calcinadas de CeSiO₂, Ni/CeSiO₂, Pt/CeSiO₂, Rh/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂.

Figura 4.1 – Difratoograma *ex situ* das amostras amostras calcinadas. Legenda: (A) CeSiO₂, (B) Ni/CeSiO₂, (C) Pt/CeSiO₂, (D) Rh/CeSiO₂ e (E) Ru/CeSiO₂. ■ CeO₂, ● NiO, ▲ RuO₂.



Em todas as amostras foram identificados picos de difração localizados aproximadamente em $2\theta = 28,4; 32,8; 47,4$ e $56,3^\circ$ que correspondem, respectivamente, aos planos de difração $[1\ 1\ 1]$, $[2\ 0\ 0]$, $[2\ 2\ 0]$ e $[3\ 1\ 1]$ de uma rede cristalina cúbica do CeO₂. As posições dos picos de difração do CeO₂ estão em conformidade com as fichas cristalográficas ICSD 55284 e ICSD 72155. O resultado apresentado no perfil A, referente ao suporte, corrobora com o reportado por Reddy e Khan (2005) e Ribeiro *et al.* (2013). Reddy e Khan (2005) estudaram a influência da adição de SiO₂, TiO₂ e ZrO₂ nas propriedades estruturais e redox do CeO₂ por meio de diferentes técnicas que incluía a difração de raios X. Entre as amostras estudadas foram apresentados difratogramas das amostras de CeSiO₂ calcinadas nas temperaturas de 500 e 800 °C. Os autores observaram que para a amostra calcinada a 500 °C, o óxido misto apresentou baixa cristalinidade, que pode ser notada pela presença de picos de difração largos. Entretanto, com o aumento da temperatura de calcinação, o difratograma apresentou picos de difração mais intensos, devido a maior cristalinidade do CeO₂. Outra observação feita pelos autores foi que tamanho de cristalito do CeO₂ cresceu com o aumento da temperatura de

calcinação do CeSiO_2 . A co-precipitação da céria juntamente com a sílica produz pequenos cristais de cério na superfície da sílica, que podem sinterizar com o aumento da temperatura de calcinação, causando aumento no tamanho de cristalito do CeO_2 . A Tabela 4.1 apresenta os resultados de tamanho médio de cristalito do CeO_2 na posição $2\theta = 47,4^\circ$ [2 2 0] para todos os catalisadores. Os cálculos para a obtenção desses dados foram feitos utilizando a equação de Scherrer.

Tabela 4.1 - Tamanho médio de cristalito do CeO_2 .

Amostra	Tamanho médio de cristalito
	CeO_2 (nm)
CeSiO_2	2,6
Ni/CeSiO_2	2,6
Pt/CeSiO_2	2,9
Rh/CeSiO_2	2,8
Ru/CeSiO_2	3,1

Os resultados apresentados mostram um tamanho médio de cristalito do CeO_2 pequeno, em torno de 3 nm para todas as amostras. Resultados semelhantes para o tamanho médio de cristalito do CeO_2 no suporte foram observados por Reddy e Khan (2005) e Ribeiro *et al.* (2013). Segundo Ribeiro *et al.* (2013) a presença da SiO_2 inibe o crescimento dos cristalitos do CeO_2 , o que justificaria os baixos valores encontrados.

Outra observação é que a adição do metal ao suporte não parece afetar significativamente o tamanho do cristalito de CeO_2 , o que também é uma indicação de que a área específica dos materiais não é afetada pela adição dos metais ao suporte.

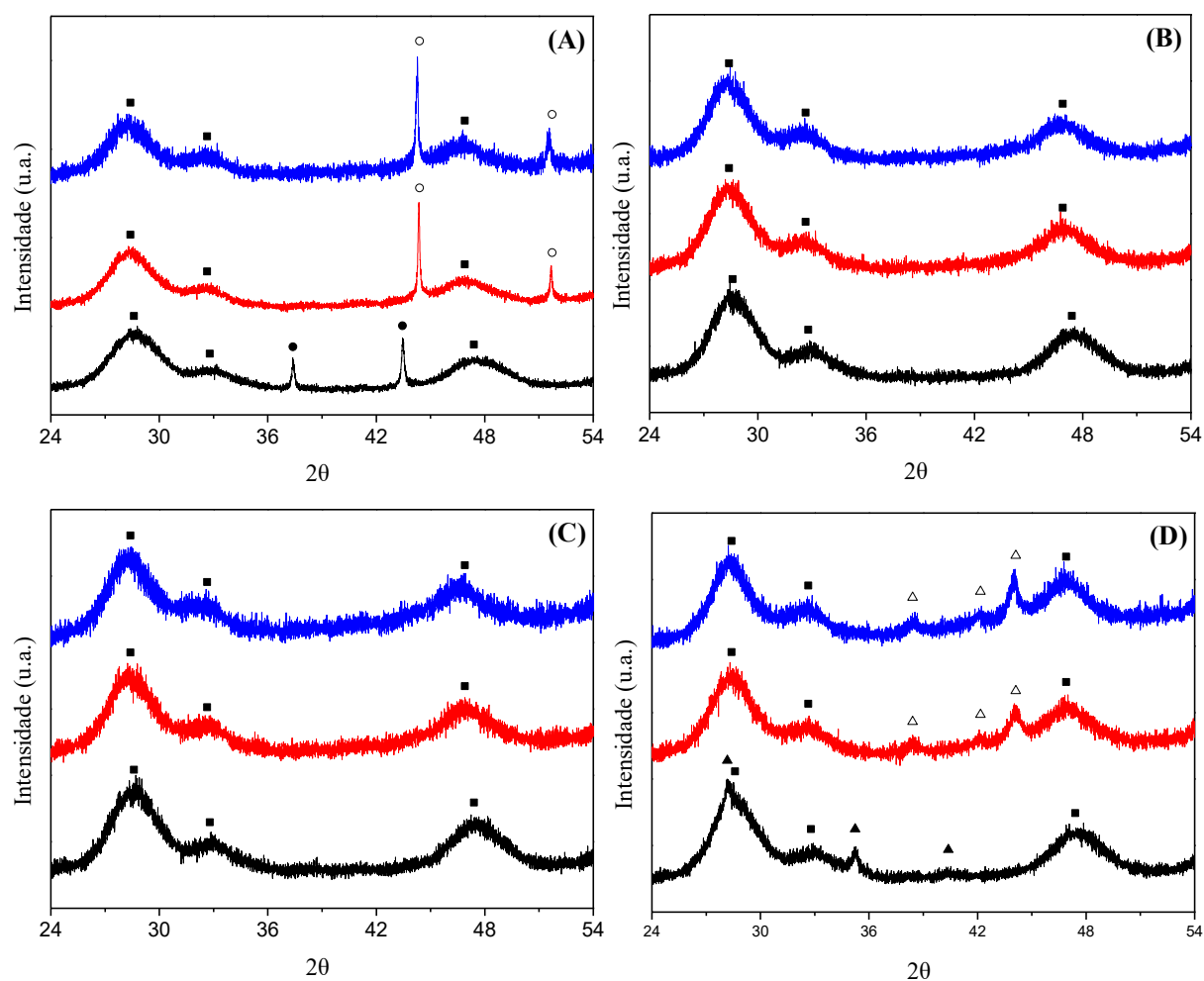
Além do difratograma do suporte, a Figura 4.1 apresenta os difratogramas referentes aos metais suportados. Nos difratogramas C e D, referentes às amostras de Pt/CeSiO_2 e Rh/CeSiO_2 , respectivamente, não foram observados picos referentes a platina e ródio, mas, somente ao suporte. Eram esperados picos característicos de PtO_2 nas posições $2\theta = 28, 35, 40$ e 54° (ICSD 4415) e Rh_2O_3 nas posições $2\theta = 24, 33, 35, 49$ e 53° (ICSD 647369). Teles *et al.* (2016) relacionam a ausência dos picos dos metais não somente ao baixo teor dos metais no suporte, mas também pela alta dispersão geralmente obtida para metais como ródio e platina quando adicionados em baixos teores. No difratograma B, referente ao Ni/CeSiO_2 , foram identificados

picos de difração localizados aproximadamente em $2\theta = 37,3; 43,3$ e $62,9^\circ$ que correspondem, respectivamente, aos planos de difração [111], [200] e [220] de uma rede cristalina cúbica do NiO. As posições dos picos de difração do NiO estão em conformidade com a ficha cristalográfica ICSD 9866. Na amostra de Ru/CeSiO₂, identificou-se picos de difração de RuO₂ em $2\theta = 28; 35,1; 40$ e $54,2^\circ$ que correspondem aos planos de difração [110], [101], [200] e [211], respectivamente, de uma rede cristalina tetragonal do RuO₂. Esse resultado pode ser verificado com a ficha cristalográfica ICSD 15071.

4.1.3. Difração de raios X *in situ* – Redução e Reação

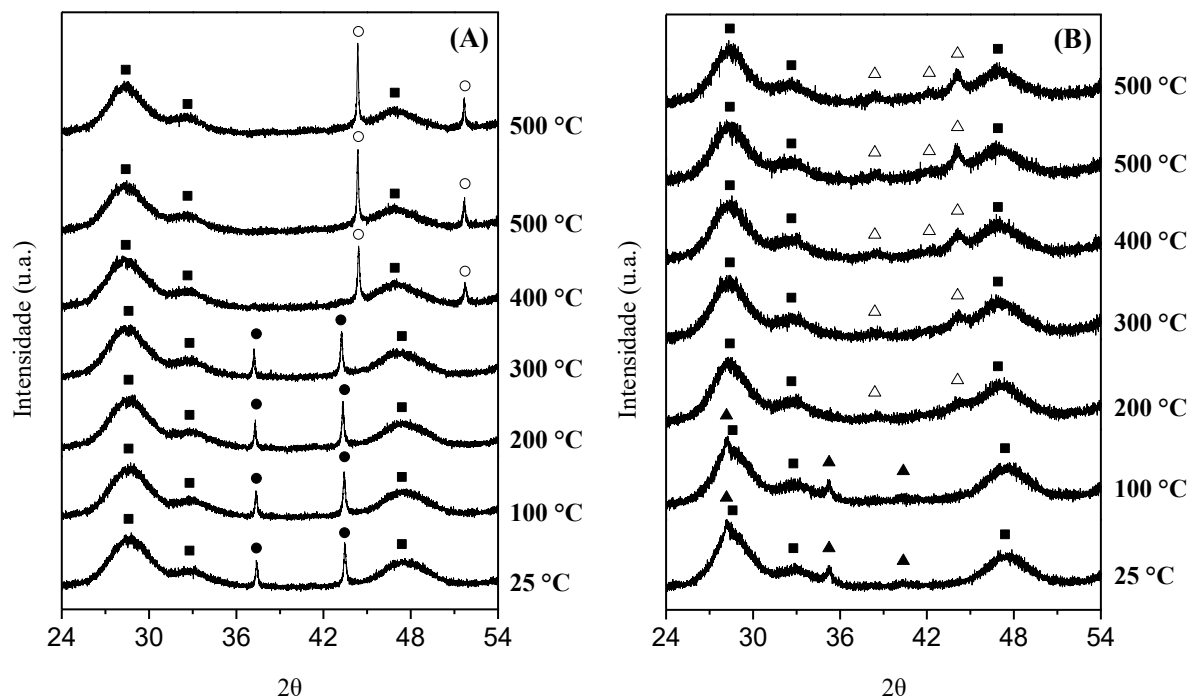
A Figura 4.2 apresenta difratogramas coletados *in situ* durante os processos de redução a 500°C e reforma a vapor do propano a 600°C . Como esperado, os difratogramas referentes às amostras calcinadas são semelhantes aos apresentados na seção anterior (Seção 4.1.2). Como visto nos resultados de DRX *ex situ*, não observa-se nos difratogramas das amostras de Pt/CeSiO₂ e Rh/CeSiO₂, Figuras 4.2B e 4.2C, respectivamente, picos referentes aos óxidos de platina e ródio. Mesmo após o processo de redução e reação não foram identificados picos de difração referentes a esses metais que deveriam ser encontrados nas posições $2\theta = 40$ e 46° para Pt⁰ (ICSD 52250) e nas posições $2\theta = 41$ e 48° para Rh⁰ (ICSD 52064). Entretanto, para a amostra de Ni/CeSiO₂ (difratograma A) foi possível identificar picos de difração nas posições $2\theta = 37,3$ e $43,3^\circ$ referentes ao NiO, amostra calcinada, e picos de difração nas posições $2\theta = 44,4$ e $51,7^\circ$, amostra reduzida, referentes ao níquel metálico. No difratograma D, referente a amostra de Ru/CeSiO₂, foi possível identificar picos de difração nas posições $2\theta = 28; 35,1$ e 40° que correspondem ao RuO₂, amostra calcinada, e picos de difração nas posições $2\theta = 38,4; 42,2$ e $44,1^\circ$, amostra reduzida, referentes ao rutênio metálico. Esses resultados podem ser verificados com as fichas cristalográficas ICSD 9866 (NiO), ICSD 53807 (Ni⁰), ICSD 15071 (RuO₂) e ICSD 40354 (Ru⁰). Nos difratogramas obtidos das amostras após uma hora de reação, não foi possível identificar picos dos óxidos de níquel e rutênio, o que pode indicar que esses metais não sofrem com o processo de oxidação durante a reação.

Figura 4.2 - Difratomogramas de raios X *in situ* da amostra suportadas em CeSiO₂ obtidos no princípio da redução (amostras oxidadas) (*linha preta*), final da redução a 500 °C (*linha vermelha*) e após 1h de reação de reforma a vapor do propano a 600 °C (*linha azul*). Legenda: (A) Ni/CeSiO₂; (B) Pt/CeSiO₂; (C) Rh/CeSiO₂; (D) Ru/CeSiO₂; ■ CeO₂; ● NiO; ○ Ni⁰; ▲ RuO₂ e Δ Ru⁰. Condições: Temperatura de redução = 500 °C; Tempo de redução = 1 hora; Taxa de aquecimento = 10 °C·min⁻¹; Atmosfera redutora = 100 mL·min⁻¹ de 5% H₂/He; Temperatura de reação = 600 °C; Tempo de reação = 1 hora; Alimentação = 28 mL·min⁻¹ de 20% C₃H₈/He e 24 mL·min⁻¹ de vapor d'água.



A Figura 4.3 apresenta dados mais detalhados de DRX *in situ* para as amostras de Ni/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂ obtidos durante a redução das amostras sob fluxo de H₂ a 500 °C. No difratograma 4.3A é possível observar que a redução do NiO a Ni⁰ ocorre entre as temperaturas de 300 e 400 °C. Por outro lado, no difratograma 4.3B, nota-se a redução do RuO₂ a Ru⁰ ocorre a temperaturas mais baixas, entre 100 e 200 °C. Esse resultado é coerente com a literatura, uma vez que se sabe que catalisadores de Ru apresentam redução mais fácil do que outros a base de níquel (TELES *et al.*, 2016).

Figura 4.3– Difratomogramas de raios X in situ das amostras de níquel e rutênio obtidos durante o processo de redução. Legenda: (A) Ni/CeSiO₂; (B) Ru/CeSiO₂; ■ CeO₂; ● NiO; ○ Ni⁰; ▲ RuO₂ e Δ Ru⁰. Condições: Temperatura de redução = 500 °C; Tempo de redução = 1 hora; Taxa de aquecimento = 10 °C·min⁻¹; Atmosfera redutora = 100 mL·min⁻¹ de 5% H₂/He.



A Tabela 4.2, a seguir, apresenta o tamanho médio de cristalito de Ni e Ru e o valor da dispersão dos metais, determinados após o processo de redução a 500 °C e após reforma a vapor do propano a 600 °C. Esses resultados foram calculados utilizando as equações 3.1 e 3.2, descritas no capítulo anterior e os picos de difração localizados em 44,4° para o níquel metálico e 44,1° para o rutênio metálico. Para os dois metais, observa-se valores baixos de dispersão, abaixo de 10%. Esses resultados estão de acordo com trabalhos já reportados na literatura (LIGURAS; KONDARIDES; VERYKIOS, 2003; TELES *et al.*, 2016) e estão coerentes com o esperado para os teores de Ni e Ru utilizados e metodologia de preparação.

Tabela 4.2 - Tamanho médio de cristalito determinado por DRX *in situ* após redução a 500 °C e após reforma a vapor do propano a 600 °C.

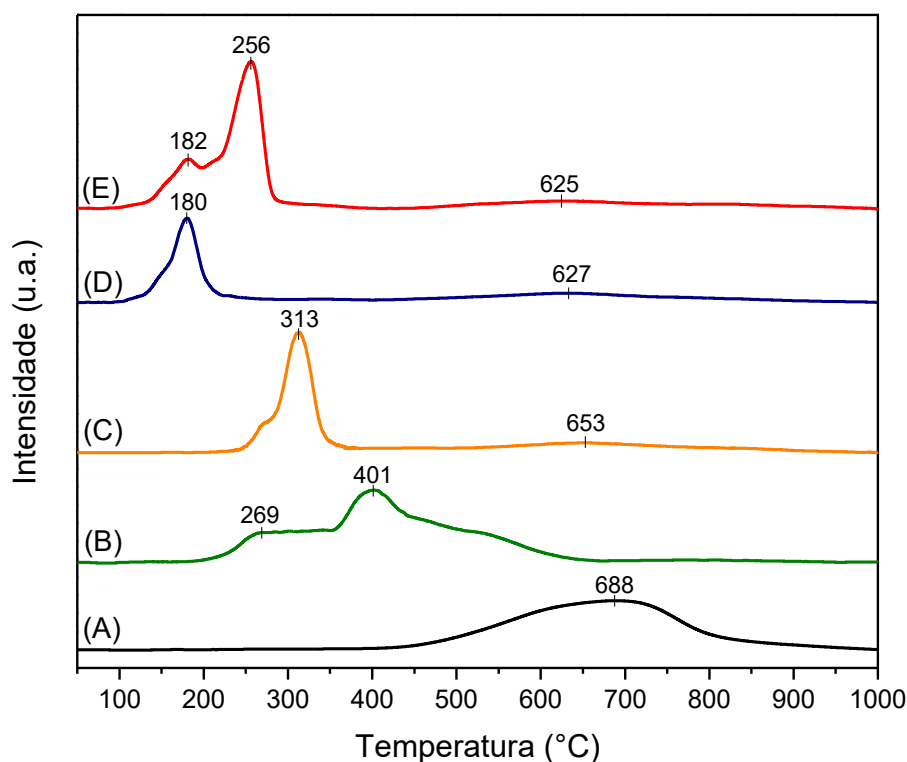
Amostra	Tamanho médio de cristalito Ni ⁰ (nm)	Dispersão (%)
Ni/CeSiO ₂ (Após redução)	61,5	2%
Ni/CeSiO ₂ (Após reação)	70,7	2%

Amostra	Tamanho médio de cristalito Ru ⁰ (nm)	Dispersão (%)
Ru/CeSiO ₂ (Após redução)	10,5	14%
Ru/CeSiO ₂ (Após reação)	16,2	9%

4.1.4. Redução a temperatura programada

A Figura 4.4 apresenta os perfis de redução a temperatura programada (RTP) do suporte e dos catalisadores.

Figura 4.4 - Perfis de Redução a Temperatura Programada das amostras de (A) CeSiO₂, (B) Ni/CeSiO₂, (C) Pt/CeSiO₂, (D) Rh/CeSiO₂ e (E) Ru/CeSiO₂.



O suporte CeSiO_2 apresentou pico largo de redução em torno de 688 °C, que pode ser associado à redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} . De acordo com a literatura, o CeO_2 apresenta dois picos de redução, sendo um pico na faixa de 400 – 550 °C que corresponde à redução do CeO_2 superficial e outro pico em torno de 750 °C, que corresponde à redução do CeO_2 bulk (JACOBS; KEOGH; DAVIS, 2007). Comparando com o perfil de redução do CeO_2 apresentado na literatura, observa-se a ausência do pico de redução a temperatura mais elevada para o perfil da CeSiO_2 . Esse resultado indica a presença de CeO_2 com tamanho médio de cristalito pequeno, que é mais fácil de ser reduzido, o que é coerente com os resultados de DRX *ex situ* (RIBEIRO *et al.*, 2013; DA SILVA *et al.*, 2016).

O perfil 4B de RTP referente ao Ni/CeSiO_2 apresenta dois picos de redução, sendo, um pico mais largo em torno de 269 °C e outro pico em torno de 400 °C. Segundo Alberton, Souza e Schmal (2007) a redução do NiO a Ni^0 apresenta pico de redução na temperatura de 503 °C. Observou-se que a quantidade de hidrogênio gasta na redução foi superior à que seria necessária estequiometricamente para a redução somente do óxido de níquel. Assim, pode-se afirmar que não é possível atribuir nenhum dos picos observados à redução do óxido de níquel ou do CeO_2 . O perfil de RTP referente ao catalisador de Pt/CeSiO_2 (perfil 4C) apresenta pico de redução a temperatura de 313 °C. Catalisadores de 1% $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ foram estudados pela análise de RTP por Paulis, Peyrard e Montes (2001) e os resultados mostraram pico de redução da platina na temperatura de 255 °C. Quando comparado com resultados na literatura, a redução da platina na amostra de Pt/CeSiO_2 ocorre em temperatura mais elevada. As mesmas observações quanto à redução do metal e do suporte podem ser feitas nas amostras de ródio e rutênio. O perfil de RTP da amostra de Rh/CeSiO_2 (perfil 4D) é caracterizado pela presença de pico de redução a temperatura de 180 °C. Ojeda *et al.* (2004) apresentaram resultados de RTP para amostra de 3% $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$ e observaram um pico largo de redução na temperatura de 142 °C referente a redução de Rh_2O_3 para ródio metálico. O catalisador de Ru/CeSiO_2 (perfil 4E) apresenta picos de redução nas temperaturas de 182 e 256 °C. Resultados de RTP apresentados por Nurunnabi *et al.* (2008) para amostra de 5% $\text{Ru/}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ mostram um pico único de redução na temperatura de 207 °C referente a redução do RuO_2 a Ru^0 .

Cai *et al.* (2008) apresentaram dados de redução do Rh/CeO_2 com teor de 1% de ródio. O perfil de redução do suporte CeO_2 apresentou um pico largo em 482 °C com um ombro pequeno a 348 °C, atribuído à redução do CeO_2 superficial. Para o catalisador Rh/CeO_2 , foram observados dois picos de redução em 57 e 272 °C. A quantidade de hidrogênio consumida a 57 °C foi de 575 mmol/g, que foi muito maior que a quantidade necessária para a redução de Rh_2O_3 a Rh^0 . Esse consumo de hidrogênio foi atribuído à redução combinada do Rh_2O_3 a Rh e

redução superficial de CeO_2 a $\text{CeO}_{1,92}$. Consequentemente, o pico de redução a 272°C com consumo de hidrogênio de 789 mmol/g foi atribuído à redução adicional de $\text{CeO}_{1,92}$ para $\text{CeO}_{1,78}$. Os autores concluíram que a redução do CeO_2 foi grandemente promovida com a adição de Rh e a forte interação entre Rh- CeO_2 alterou a temperatura de redução de céria para temperaturas muito mais baixas.

Segundo Kacimi *et al.* (1993), uma grande quantidade do CeO_2 é reduzida juntamente com o metal a temperaturas mais baixas. Em outras palavras, a presença do metal favorece a redução do Ce a baixa temperatura. Sendo assim, pode-se dizer que, além da redução dos óxidos de níquel, platina, ródio e rutênio, a redução do CeO_2 também acontece a baixa temperatura devido a uma forte interação entre metal-suporte. Essa interação não altera somente a temperatura de redução do suporte, mas também a redução do metal, uma vez que a literatura reporta que a redução dos metais suportados em óxidos não redutíveis, como Al_2O_3 , ocorrem em temperaturas menores se comparado aos catalisadores suportados em CeSiO_2 , com exceção da amostra de Ni/CeSiO_2 que apresentou uma redução do níquel a uma temperatura menor.

As amostras de Pt/CeSiO_2 (perfil 4C), Rh/CeSiO_2 (perfil 4D) e Ru/CeSiO_2 (perfil 4E) apresentam pequenos picos nas temperaturas de 653 , 627 e 625°C , respectivamente, que correspondem à redução de uma pequena fração do CeO_2 que possui baixa interação com o metal.

4.1.5. XANES *in situ* – Borda L_3 do Cério – Redução e Reação

As Figura 4.5 e 4.6 apresentam os espectros de XANES na borda L_3 do Ce dos catalisadores de Ni/CeSiO_2 , Pt/CeSiO_2 , Rh/CeSiO_2 e Ru/CeSiO_2 obtidos durante o processo de redução a 500°C e de reforma a vapor do propano a 600°C . A comparação dos espectros de absorção do cério sugere mudança no estado oxidativo do Ce para todas as amostras. No princípio da redução, os espectros de todas as amostras mostraram a presença de dois picos distintos que correspondem ao Ce^{4+} e no decorrer do processo de redução e reação surge um pico único de menor energia, que corresponde ao Ce^{3+} . Resultados semelhantes para os espectros de XANES na borda L_3 do Ce foram observados, em estudo de amostras contendo cério, por Ohashi *et al.* (1998) e Lee *et al.* (1999). Entretanto, os catalisadores apresentam tendências diferentes em relação à temperatura de redução do óxido de cério. Observou-se durante o tratamento de dados de XANES que a redução dos catalisadores Ni/CeSiO_2 , Pt/CeSiO_2 , Rh/CeSiO_2 e Ru/CeSiO_2 foi iniciada nas temperaturas de 211 , 193 , 73 e 131°C , respectivamente. Assim como na análise de RTP, esses resultados mostram que a adição do metal ao suporte contribui para a diminuição na

temperatura de redução do óxido de cério. Durante o patamar de redução à 500 °C e a reação a 600 °C não se notou mudança significativa nos espectros de XANES, porém, entre o último espectro de redução e o primeiro de reação é possível visualizar a redução do CeO_2 que pode estar relacionada com o aumento da temperatura do sistema.

Figura 4.5 – Espectros na região XANES na borda L_3 do Cério durante o processo de redução e reação dos catalisadores de Ni/CeSiO₂ e Pt/CeSiO₂. Condições: Massa de precursor = 10 mg; Temperatura de redução = 500 °C; Tempo de redução = 1 hora; Taxa de aquecimento = 10 °C·min⁻¹; Atmosfera redutora = 100 mL·min⁻¹ de 5% H₂/He; Temperatura de reação = 600 °C; Tempo de reação = 1 hora; Alimentação = 28 mL·min⁻¹ de 20% C₃H₈/He e 24 mL·min⁻¹ de vapor d'água.

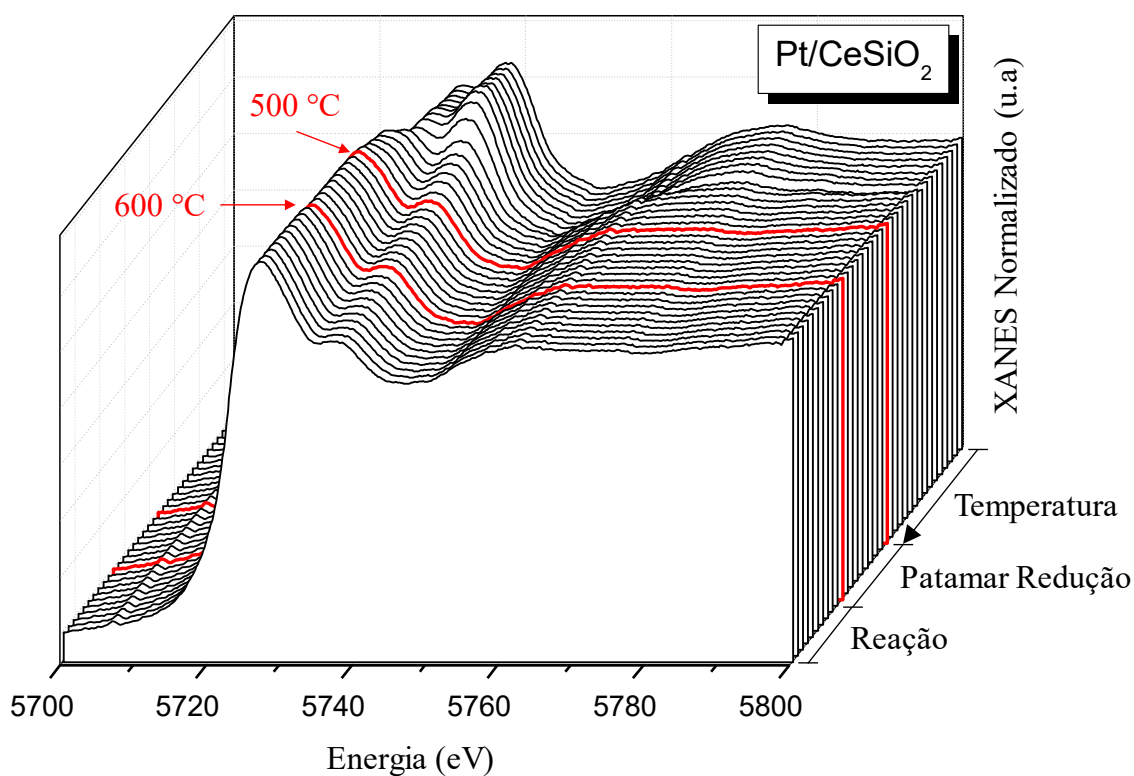
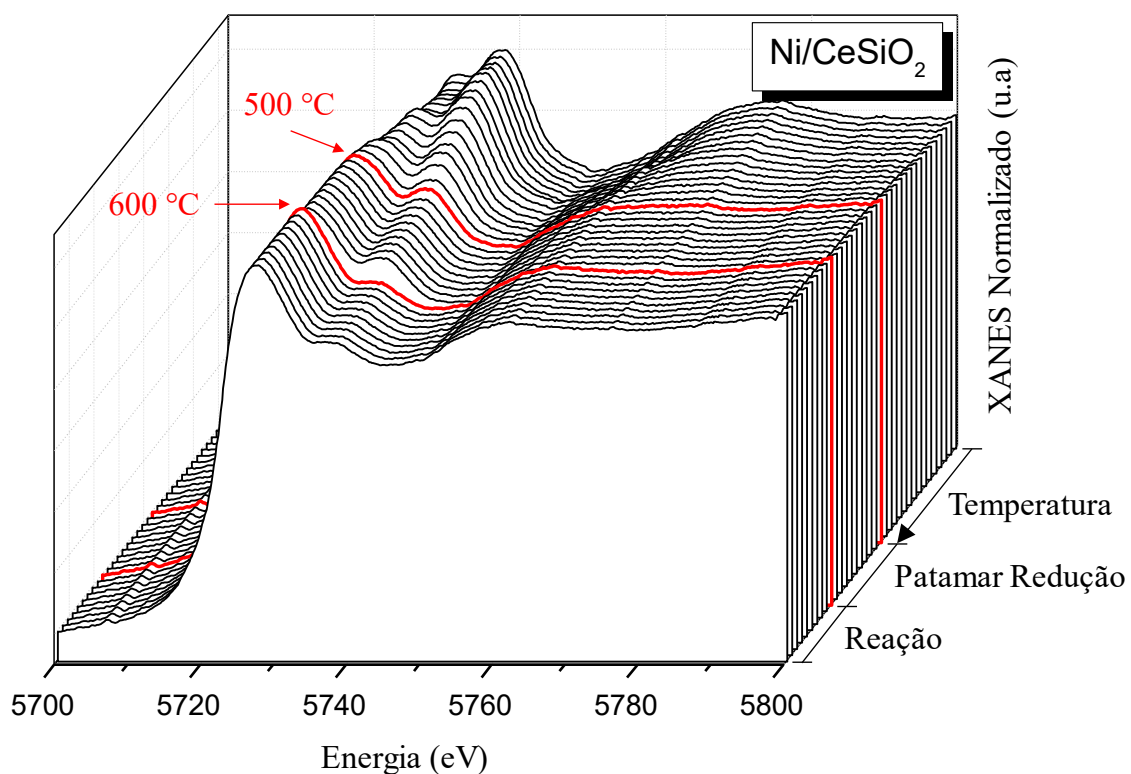
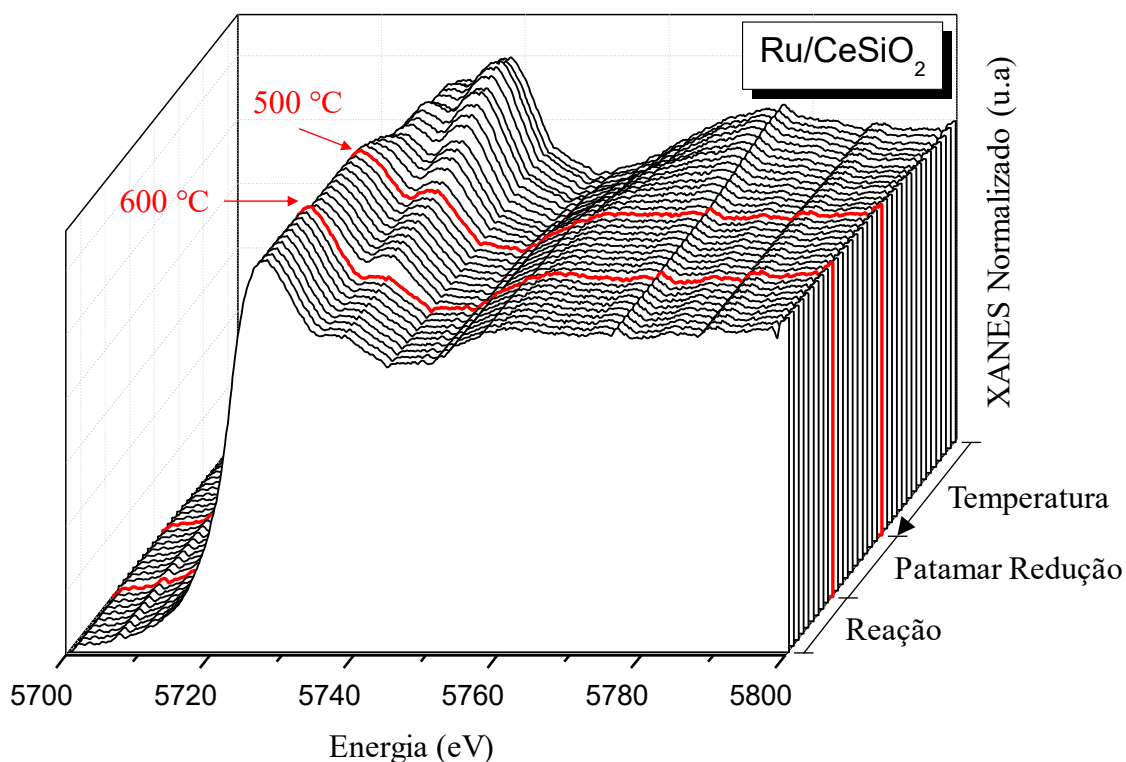
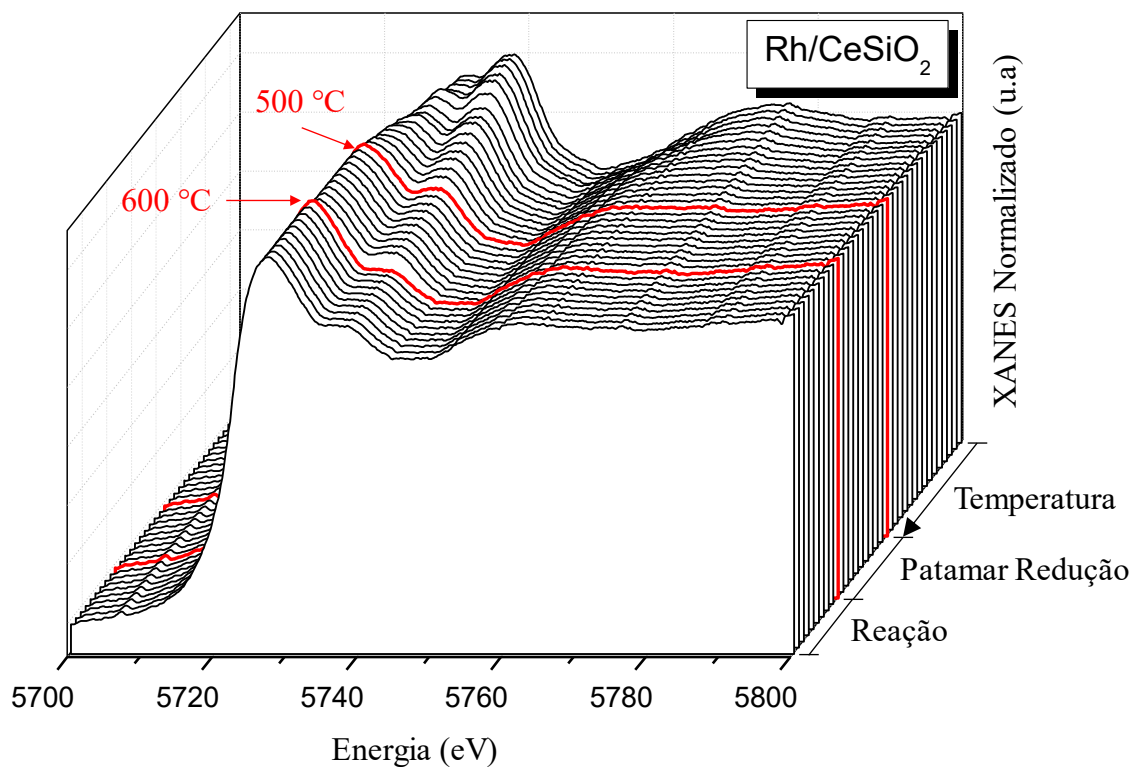
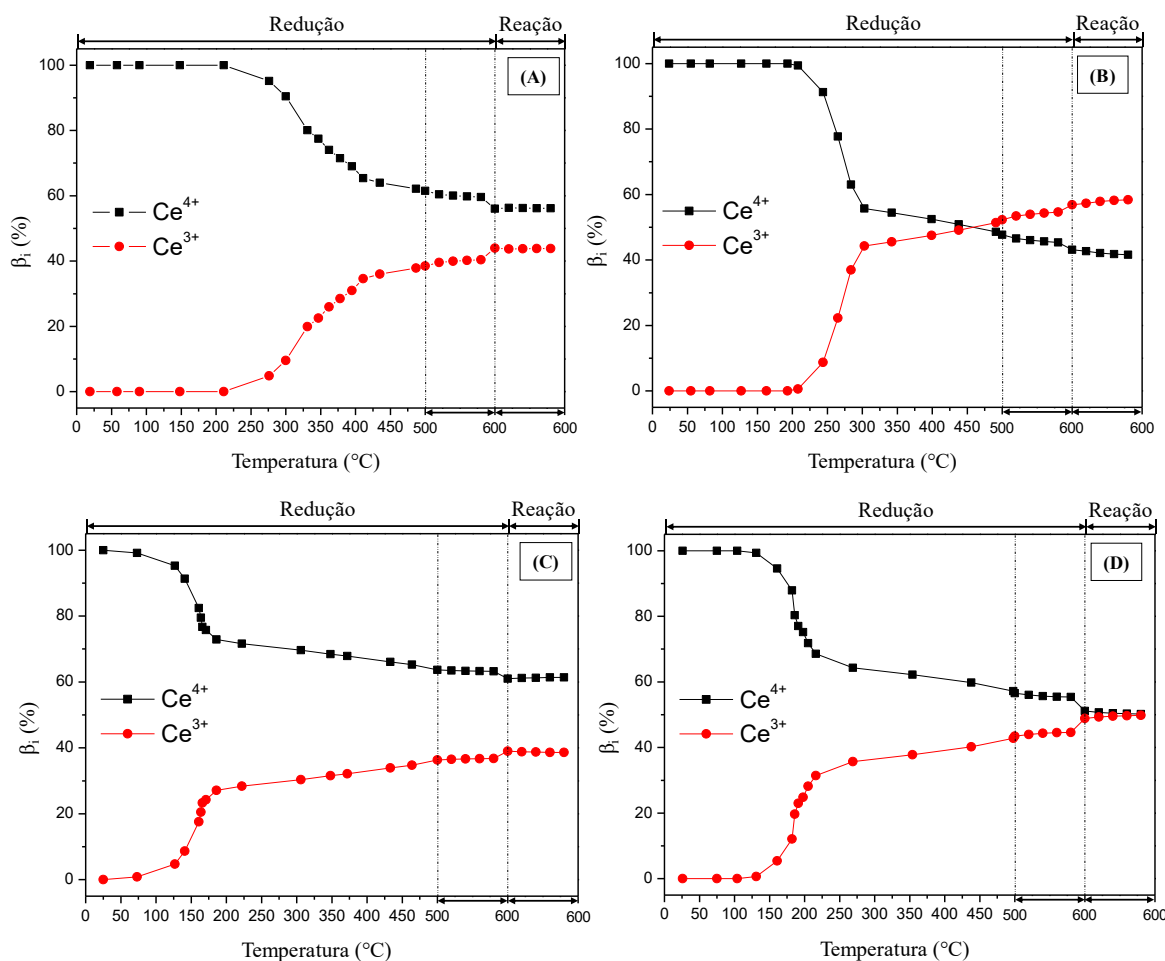


Figura 4.6 - Espectros na região XANES na borda L_3 do Cério durante o processo de redução e reação dos catalisadores de Rh/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂. Condições: Massa de precursor = 10 mg; Temperatura de redução = 500 °C; Tempo de redução = 1 hora; Taxa de aquecimento = 10 °C·min⁻¹; Atmosfera redutora = 100 mL·min⁻¹ de 5% H₂/He; Temperatura de reação = 600 °C; Tempo de reação = 1 hora; Alimentação = 28 mL·min⁻¹ de 20% C₃H₈/He e 24 mL·min⁻¹ de vapor d'água.



A Figura 4.7 apresenta a combinação linear dos espectros de XANES na borda L_3 do Ce com os espectros de referência de Ce^{4+} e Ce^{3+} para o processo de redução a 500 °C e de reforma a vapor do propano a 600 °C. Os resultados mostram que, a temperatura ambiente, o cério encontra-se no estado oxidativo Ce^{4+} para todas as amostras. Porém, com o aumento da temperatura de redução, observa-se a transição do Ce^{4+} para Ce^{3+} sendo que esta ocorre em temperaturas diferentes para cada amostra. Em nenhum dos catalisadores ocorreu a redução total do CeO_2 . Ao final da redução, a proporção de Ce^{3+} encontrada nas amostras de Ni/CeSiO₂ (Figura 4.7A), Pt/CeSiO₂ (Figura 4.7B), Rh/CeSiO₂ (Figura 4.7C) e Ru/CeSiO₂ (Figura 4.7D) foi de 40, 55, 37 e 45%, respectivamente. Valores ligeiramente maiores para a porcentagem de Ce^{3+} foram verificados ao final de 1 hora de reação de reforma de propano a 600 °C: 44% para Ni/CeSiO₂, 58% para Pt/CeSiO₂, 39% para Rh/CeSiO₂ e 50% para Ru/CeSiO₂.

Figura 4.7 - Combinação linear com os espectros de referência de Ce^{4+} e Ce^{3+} para os processos de redução e reação. Legenda: (A) Ni/CeSiO₂; (B) Pt/CeSiO₂; (C) Rh/CeSiO₂; (D) Ru/CeSiO₂.



4.2. Atividade dos Catalisadores –Taxa de Reação

A taxa de reação dos catalisadores foi obtida a partir de teste de reação de reforma a vapor do GLP com conversões inferiores a 15%. Para que fosse possível a obtenção da taxa de reação à baixa conversão, as massas dos catalisadores e a temperatura de reação foram ajustadas e determinadas por meio de testes preliminares. A alimentação dos reagentes foi mantida a mesma utilizada nos testes de estabilidade. As reações foram realizadas na temperatura de 400 °C com uma razão molar dos reagentes propano:butano:água igual a 1:1:14 e os resultados de conversão foram obtidos após 0,55 horas de reação. O número de moles de GLP convertido foi obtido pela soma do número de moles de propano e butano convertidos. A taxa de reação foi expressa em termos de número de moles de metal, uma vez que a reforma dos hidrocarbonetos ocorre nos sítios metálicos e os teores dos metais são diferentes para cada catalisador. A Tabela 4.3, a seguir, apresenta os resultados obtidos para a taxa de reação dos catalisadores para a reforma a vapor do GLP a 400 °C.

Tabela 4.3 - Taxa de reação dos catalisadores de níquel, platina, ródio e rutênio suportados em céria-silica a temperatura reacional de 400 °C dada em mols de GLP convertido por grama de metal por segundo.

Amostra	Massa de catalisador (g)	Teor de metal (% em peso)	Moles de metal (mol _{metal})	Moles de GPL convertidos por segundo	Taxa de reação (mol/mol _{metal} *s)
Ni/CeSiO ₂	0,0101	10	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-6}$	0,063
Pt/CeSiO ₂	0,0156	1	$8,00 \cdot 10^{-7}$	$6,58 \cdot 10^{-7}$	0,823
Rh/CeSiO ₂	0,0022	1	$2,14 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	9,363
Ru/CeSiO ₂	0,0053	5	$2,62 \cdot 10^{-6}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	0,462

Os resultados obtidos mostram que os catalisadores apresentam a seguinte ordem de atividade para a reforma a vapor do GLP: Rh/CeSiO₂ > Pt/CeSiO₂ > Ru/CeSiO₂ > Ni/CeSiO₂. Liguras, Kondarides e Verykios (2003) estudaram a reforma a vapor do etanol dos catalisadores de Pd, Ru, Pt e Rh suportados em γ -Al₂O₃. A temperatura de reação variou de 600 – 850 °C e o teor de metal no catalisador foi de 1%, em peso, para todos os metais. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o Rh foi muito mais ativo na reação de reforma a vapor do etanol que os outros metais. A ordem de conversão do etanol foi: Rh >> Pt > Pd > Ru. A menor

atividade para o catalisador de Ru foi parcialmente atribuída a sua menor dispersão na amostra (14%), se comparado as dispersões obtidas para as amostras com Pt (98%), Pd (39%) e Rh (45%). Hou *et al.* (2006) avaliaram o desempenho de diferentes metais (Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Ni, Co) suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reforma seca de metano a 800 °C. Os metais nobres foram suportados com teores de 5%, em peso, enquanto Ni e Co foram suportados com teores de 10%, em peso. Os autores avaliaram a diferença na atividade dos metais através da determinação da frequência de reação (do inglês *turn-over frequency* - *TOF*) do CO_2 que foi definida como (mols de CO_2 reagido por segundo)/(mols de metal no catalisador). Os resultados mostraram que a ordem do TOF obtido foi: Rh > Pt > Ru > Ni.

O cálculo do TOF é uma medida usual na literatura quando se trata de comparar catalisadores com sítios ativos metálicos diferentes. Porém, para sua determinação é necessário que se conheça a dispersão dos metais. Devido ao abaixo teor dos metais de Pt e Rh nos catalisadores não foi possível determinar a dispersão desses metais, sendo assim a comparação da atividade destes metais ficou em termos da taxa de reação determinada pelo número de moles de GLP reagido por moles de metal por segundo.

4.3. Reação de Reforma a Vapor do GPL

As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam os resultados de conversão de propano e butano, respectivamente, para os catalisadores de metais nobres e níquel frente à reforma a vapor do GPL. Os testes foram realizados a temperatura reacional de 600 °C por um período de 24 h com alimentação de propano:butano:água igual a 1:1:14. Para todos os testes foram utilizados 5 mg de catalisadores e uma vazão de alimentação de 200 mL·min⁻¹ obtendo-se uma razão W/F igual a 0,025 mg·min/L.

Figura 4.8 - Conversão de propano em função do tempo para a reforma a vapor do GLP usando catalisadores de metais nobres e níquel. Condições reacionais: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O} = 1/7$; $\text{W}/\text{F} = 0,025\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$.

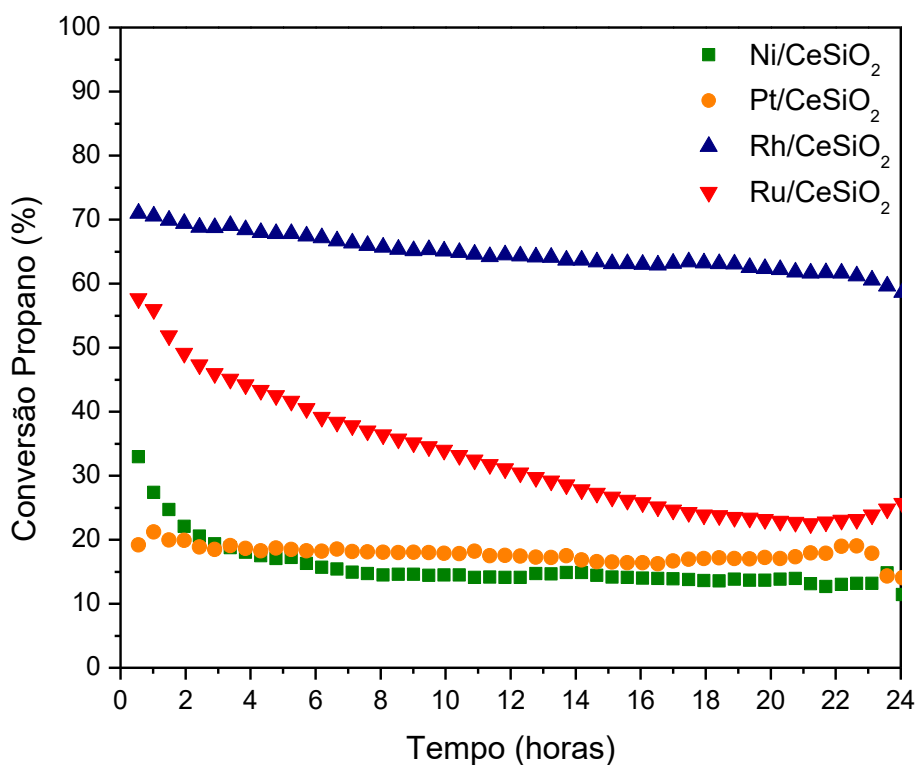
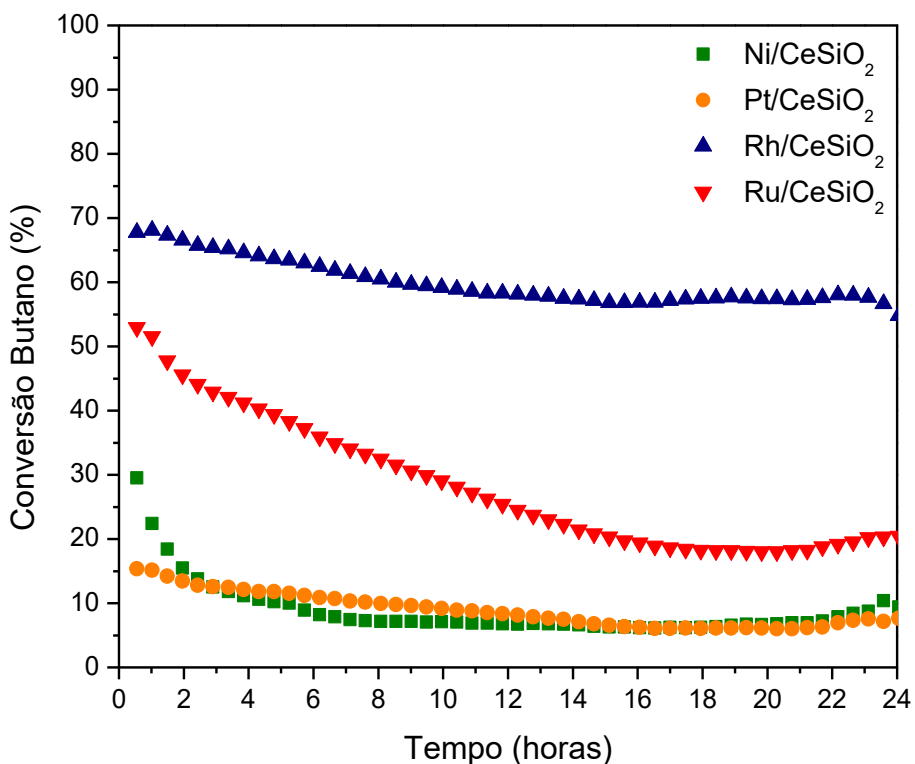


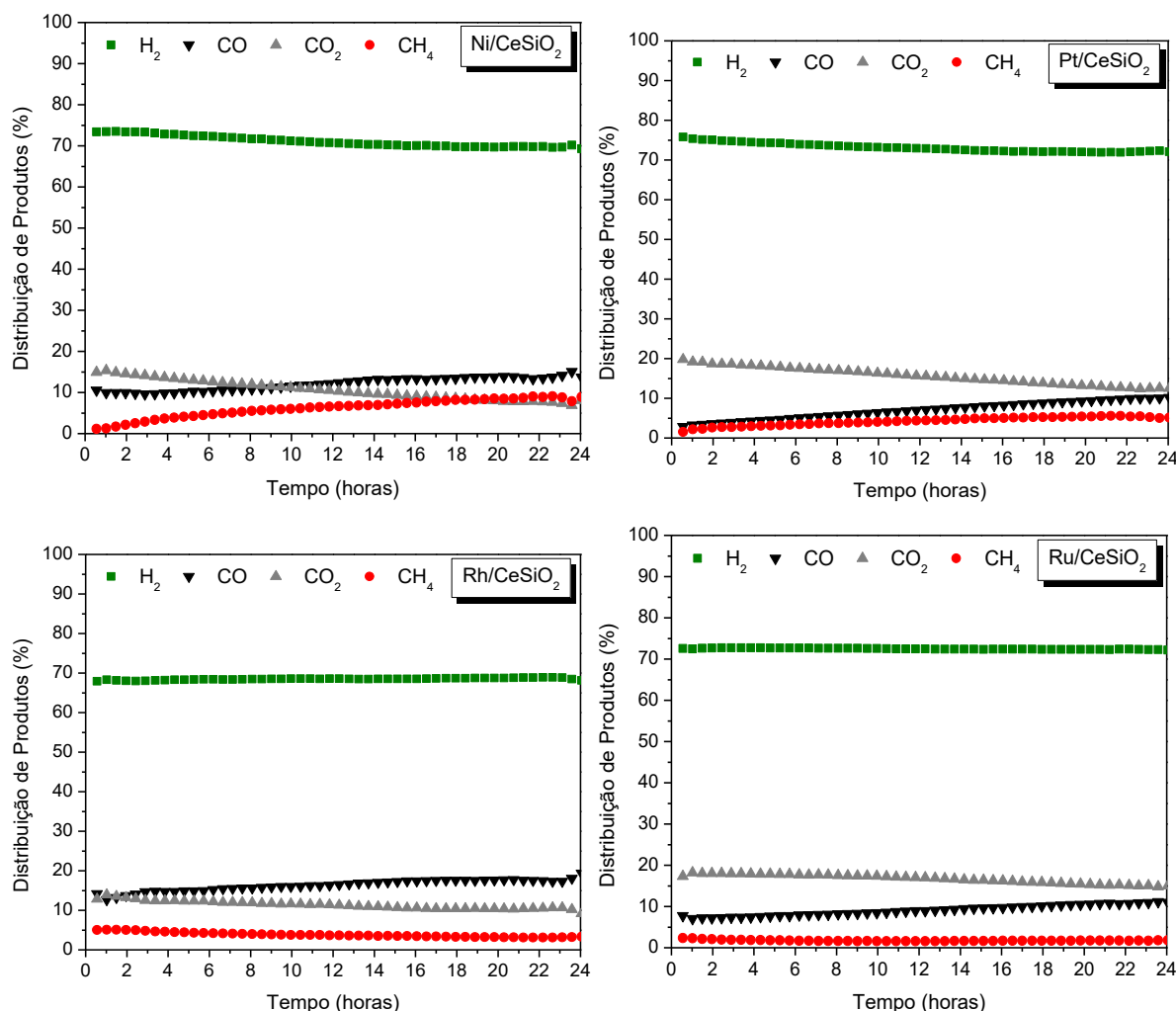
Figura 4.9 - Conversão de butano em função do tempo para a reforma a vapor do GLP usando catalisadores de metais nobres e níquel. Condições reacionais: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O} = 1/7$; $\text{W}/\text{F} = 0,025\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$.



Os resultados apresentados mostram conversões iniciais de 32, 19, 71 e 57% de propano e 29, 15, 68 e 53% de butano para os catalisadores de níquel, platina, ródio e rutênio, respectivamente. O catalisador de Rh, mesmo possuindo um teor de metal de 1% que é menor que os teores de Ni e Ru, apresentou uma conversão superior aos outros catalisadores. O catalisador de Pt apresentou uma conversão inferior que os outros catalisadores. Observa-se que apesar dos catalisadores de Rh e Pt possuírem uma mesma massa de metal eles apresentam uma grande diferença na atividade catalítica. Esses resultados eram esperados e corroboram com os obtidos na determinação da taxa de reação para a reforma a vapor do GLP a 400 °C. É possível observar nesses testes uma queda na atividade dos catalisadores durante o tempo. As discussões sobre as possíveis causas de desativação serão feitas no decorrer dessa seção.

A Figura 4.10 apresenta os dados de distribuição de produtos para a reação de reforma a vapor do GLP a 600 °C como uma razão $W/F = 0,025 \text{ mg} \cdot \text{min}/\text{L}$ para todas as amostras.

Figura 4.10 - Distribuição de produtos na reforma a vapor do GLP para as amostras de Ni/CeSiO₂, Pt/CeSiO₂, Rh/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂. Condições reacionais: T = 600 °C; GLP/H₂O = 1/7; W/F = 0,025 mg·min/L.



Os principais produtos formados na reforma de GLP para todas as amostras foram o H₂, seguido do CO e CO₂ e pequenos traços de CH₄ e C₃H₆. Em todos os catalisadores foi possível observar uma variação na seletividade para CO e CO₂ durante o tempo de reação. A seletividade para CO apresenta um aumento durante o tempo reacional enquanto a seletividade de CO₂ apresenta uma queda. Pode-se observar, principalmente nos catalisadores de Ni/CeSiO₂ e Pt/CeSiO₂, que as mudanças na distribuição de produtos para CO e CO₂ são acompanhadas pela queda na distribuição para H₂. Sabendo-se que a reação de deslocamento gás água (WGS) (Equação 4.1), onde H₂O e CO reagem formando H₂ e CO₂, pode ocorrer paralelamente às reações de reforma e observando os dados de seletividade apresentados, tem-se um indício que essa reação pode estar sendo mais favorecida no início da reação e que com passar do tempo a atividade dos catalisadores para reação de WGS diminui.



É possível observar que o catalisador de Pt favorece mais a reação de WGS, uma vez que no início da reação a seletividade para CO é muito baixa e é visivelmente inferior a seletividade para CO₂. Por outro lado, o catalisador de Rh apresenta seletividade iniciais para CO e CO₂ muito próximas, além disso, as seletividades para CO₂ e H₂ desse catalisador são inferiores aos outros. Comparando esses resultados com os apresentados nos espectros de XANES na borda L₃ do Ce (Figuras 4.5, 4.6 e 4.7) nota-se que a seletividade CO₂ e H₂ é maior nos catalisadores que apresentam maior grau de redução do CeO₂, indicando que quando maior o grau de redução do suporte maior é a atividade do catalisador para a WGS.

Uma vez que os testes apresentaram conversões muito baixas de propano e butano para os catalisadores de Ni e Pt, buscou-se uma condição reacional onde a massa de catalisador fosse o suficiente para que todos catalisadores tivessem conversões iniciais próximas. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os resultados de conversão de propano e butano, respectivamente, para os catalisadores de metais nobres e níquel frente à reforma a vapor do GLP. Os testes foram realizados a temperatura reacional de 600 °C por um período de 24 horas com alimentação de propano:butano:água igual a 0,5:0,5:7. Foi utilizada uma vazão de alimentação de 200 mL·min⁻¹ e massas de 5 mg para os catalisadores de ródio e rutênio (W/F = 0,025 g·min/L), 10 mg para o catalisador de níquel (W/F = 0,05 mg·min/L) e 50 mg para o catalisador de platina (W/F = 0,25 mg·min/L).

Figura 4.11 - Conversão de propano em função do tempo para a reforma a vapor do GLP usando catalisadores de metais nobres e níquel. Condições reacionais: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O} = 1/7$; $W/F = 0,025\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Rh/CeSiO_2 e Ru/CeSiO_2), $0,05\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Ni/CeSiO_2) e $0,25\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Pt/CeSiO_2).

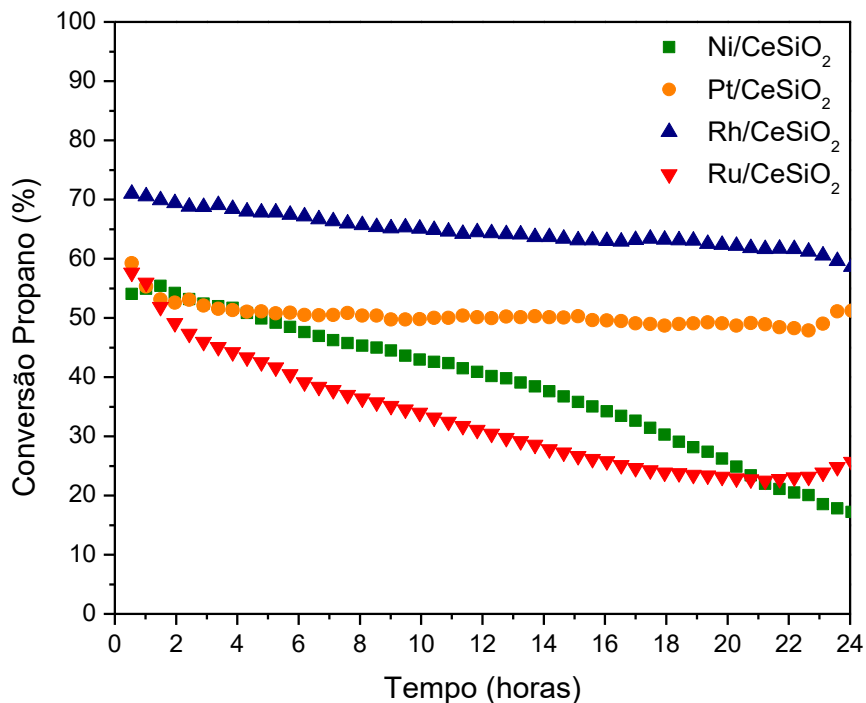
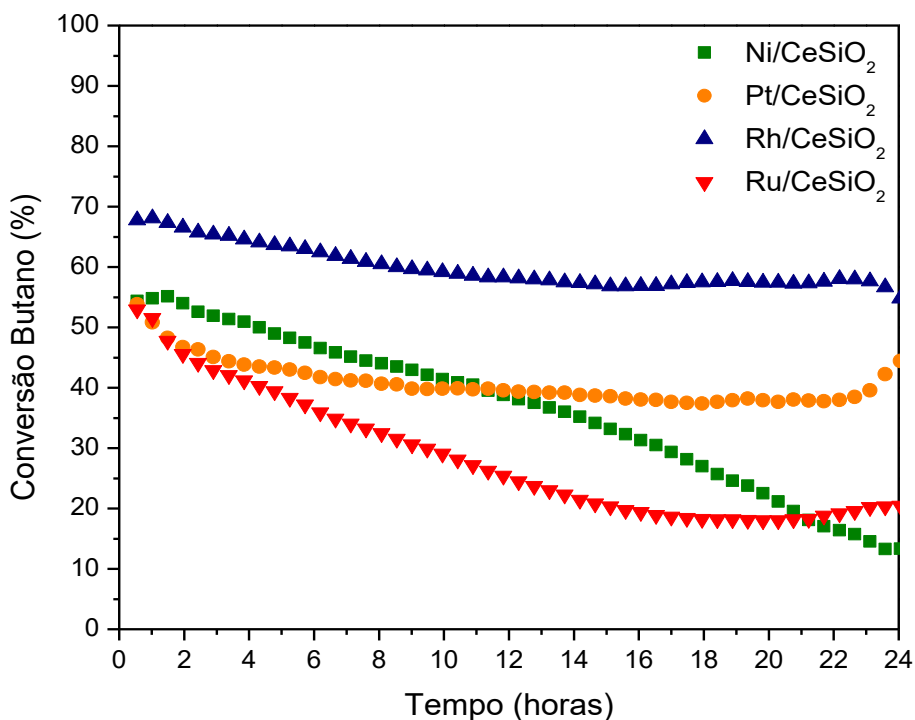


Figura 4.12 - Conversão de butano em função do tempo para a reforma a vapor do GLP usando catalisadores de metais nobres e níquel. Condições reacionais: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O} = 1/7$; $W/F = 0,025\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Rh/CeSiO_2 e Ru/CeSiO_2), $0,05\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Ni/CeSiO_2) e $0,25\text{ mg}\cdot\text{min}/\text{L}$ (Pt/CeSiO_2).



Os dados apresentados para a reforma a vapor do GLP mostram as conversões de propano e butano durante as 24 horas de reação. Observa-se que o catalisador de Rh/CeSiO₂ apresentou as maiores conversões iniciais de propano e butano, atingindo aproximadamente 71 e 68%, respectivamente. Em seguida, os catalisadores de Ni/CeSiO₂, Pt/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂ apresentaram conversões iniciais bem próximas, sendo de aproximadamente 55% de propano e 53% de butano. Deve-se salientar que para obter conversões iniciais de propano e butano foi necessário utilizar diferentes massas para cada catalisador, não só pelos diferentes teores de metais usados, mas também pela diferença nas atividades dos metais. Para o catalisador de Rh, que atingiu a maior conversão inicial, foi necessário utilizar nos testes uma menor massa de catalisador. O catalisador de Pt foi o que necessitou de uma maior massa, 50 mg, para que fosse possível obter conversões próximas aos outros catalisadores. Porém, em termos de massa de metal, que é considerado o sítio ativo para a reação de reforma, foi necessária uma menor massa de platina, 0,5 mg. Para o catalisador de Ni (10%Ni/CeSiO₂), foi necessária uma massa de metal de 1,0 mg, duas vezes maior que o usado para Pt. Esses dados referentes à atividade dos catalisadores corroboram os obtidos nos testes de taxa de reação apresentados na seção anterior (seção 4.2).

Outra análise que pode ser feita com os resultados dos testes de reforma a vapor do GLP é com consideração a estabilidade do catalisador. Essa análise é referente a perda ou não na atividade do catalisador durante o tempo de reação, que é expressa pela variação na conversão de propano e butano, sendo que essa queda na conversão dos catalisadores está ligada a desativação dos mesmos. Dentre os catalisadores estudados, o Ni/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂ foram os que apresentaram a maior queda de conversão de propano e butano. As conversões dos catalisadores caíram aproximadamente de 55% para 24% (Ródio) e 17 % (Níquel) para propano e de 53% para 20% (Ródio) e 13 % (Níquel) para butano. Por outro lado, os catalisadores de Pt/CeSiO₂ e Rh/CeSiO₂ mostraram-se muito mais estáveis, com pequenos declínios na conversão dos produtos.

A desativação dos catalisadores pode ter como prováveis causas a sinterização das partículas metálicas e a formação e deposição de carbono (coque) na superfície do catalisador. Em ambos os cenários a queda na atividade catalítica é causada pela perda de sítios ativos metálicos. Os testes de DRX *in situ* apresentados identificam um pequeno aumento nos diâmetros das partículas de níquel e rutênio após os testes de reforma a vapor do propano. O tamanho médio das partículas de Ni⁰ e Ru⁰ aumentaram de 61,5 e 10,5 nm, após redução a 500 °C, para 70,7 e 16,2 nm, após reforma a vapor do propano a 600 °C, respectivamente. Esses resultados

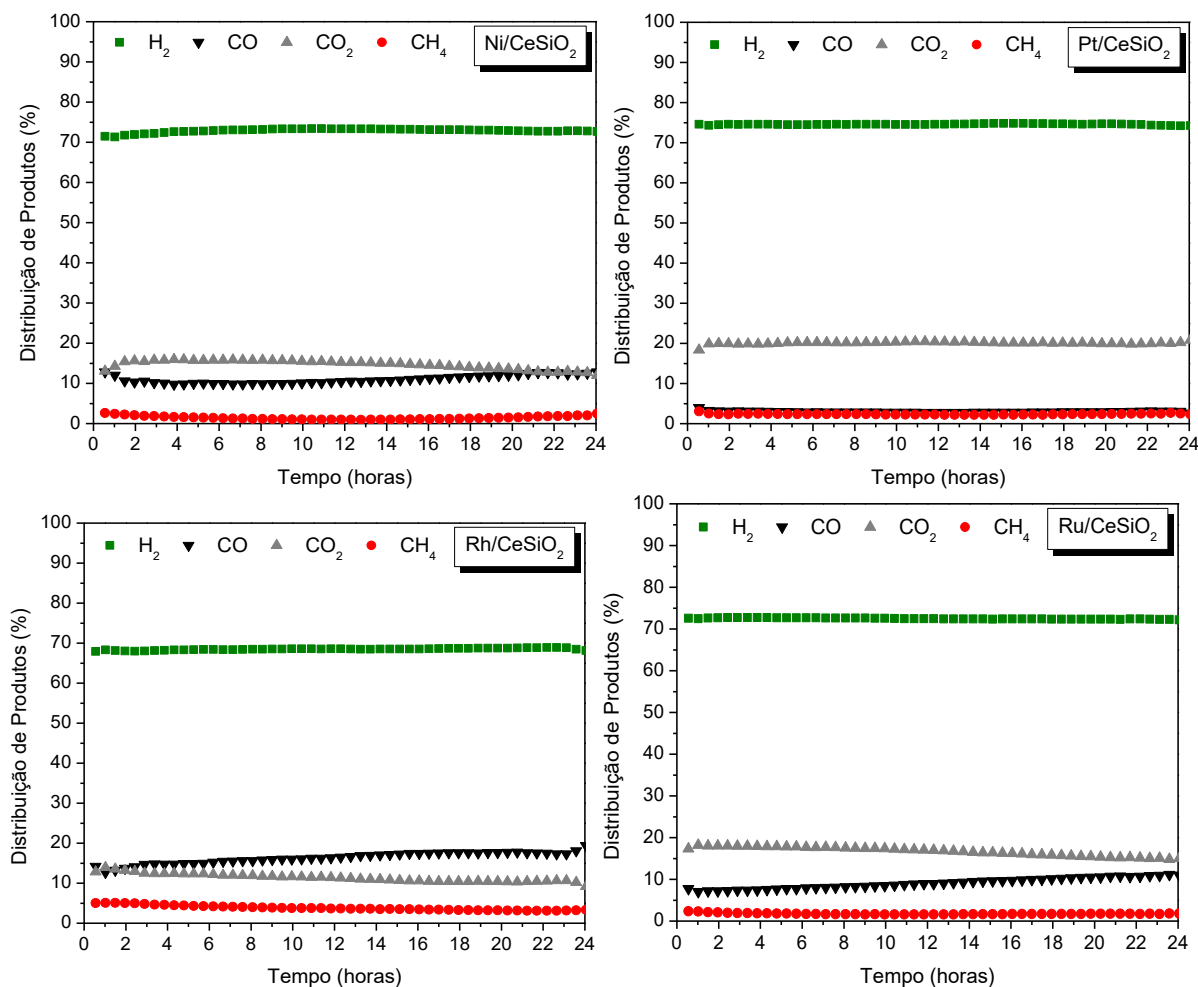
apontam que a desativação observada nos testes catalíticos apresentados pode ser correlacionada com perda de sítios ativos, causada pela sinterização das partículas de Ni e Ru. Porém, para os catalisadores de Pt e Rh essa análise não é conclusiva, uma vez que os difratogramas destas amostras não apresentaram picos de difração referentes a esses metais. Dessa forma, não foi possível determinar nem avaliar o diâmetro de partícula desses metais.

Entretanto, levando em consideração que as reações de reforma de hidrocarbonetos de cadeias maiores, como propano e butano, podem levar a formação do carbono como produto, a desativação por formação de coque não pode ser desconsiderada. Testes catalíticos realizados por Moon (2008) para a reforma a vapor do GLP com catalisadores de *spc*-Ni/MgAl dopados com 0,3% de Rh e Ru foram realizados na temperatura de 700 °C, GHSV = 20.000 h⁻¹ e H₂O/C = 1,0. Os resultados da análise termogravimétrica e da microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores após 53 horas de reação mostraram uma grande quantidade de carbono depositado no catalisador dopado com Ru. Segundo os autores, o rutênio não é eficaz na inibição da formação de coque, por outro lado, a dopagem com Rh além de aumentar a atividade catalítica do *spc*-Ni/MgAl para reforma de GLP, restringiu a deposição de carbono. Nos testes preliminares, aqui não apresentados, para a reforma a vapor do GLP não foi possível observar a deposição de carbono, para catalisadores de metal nobre, por análise termogravimétrica. Todavia, para que seja possível correlacionar a formação de coque com a desativação dos catalisadores é necessário aplicar outras técnicas para detectar carbono depositado, como por exemplo, análise de espectroscopia Raman.

Tomishige *et al.* (2003) avaliaram a performance dos catalisadores de Rh, Pt, Pd, Ru e Ni suportados em CeO₂-SiO₂ na reforma do alcatrão na faixa de temperatura de 823 – 923 K. Os principais produtos de reação identificados pelos autores foram CO, CO₂, CH₄, H₂ e C_(s). Os resultados apresentados mostraram que o catalisador de Rh-CeO₂-SiO₂ foi o mais ativo, apresentando alta atividade catalítica em toda faixa de temperatura estudada. A ordem obtida nos testes de atividade dos catalisadores na reforma do alcatrão foi: Rh > Pt > Pd > Ni = Ru. A baixa atividade do catalisador de Ru foi atribuída a perda de sítios ativos, provocada pela oxidação do metal. Também observou-se que o rendimento de coque formado no catalisador de Rh foi menor que nos outros catalisadores.

A Figura 4.13 apresenta a distribuição de produtos da reforma a vapor de GLP para os catalisadores de Ni/CeSiO₂, Pt/CeSiO₂, Rh/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂.

Figura 4.13 - Distribuição de produtos na reforma a vapor do GLP para as amostras de Ni/CeSiO₂, Pt/CeSiO₂, Rh/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂. Condições reacionais: T = 600 °C; GLP/H₂O = 1/7; W/F = 0,025 mg·min/L (Rh/CeSiO₂ e Ru/CeSiO₂), 0,05 mg·min/L (Ni/CeSiO₂) e 0,25 mg·min/L (Pt/CeSiO₂).



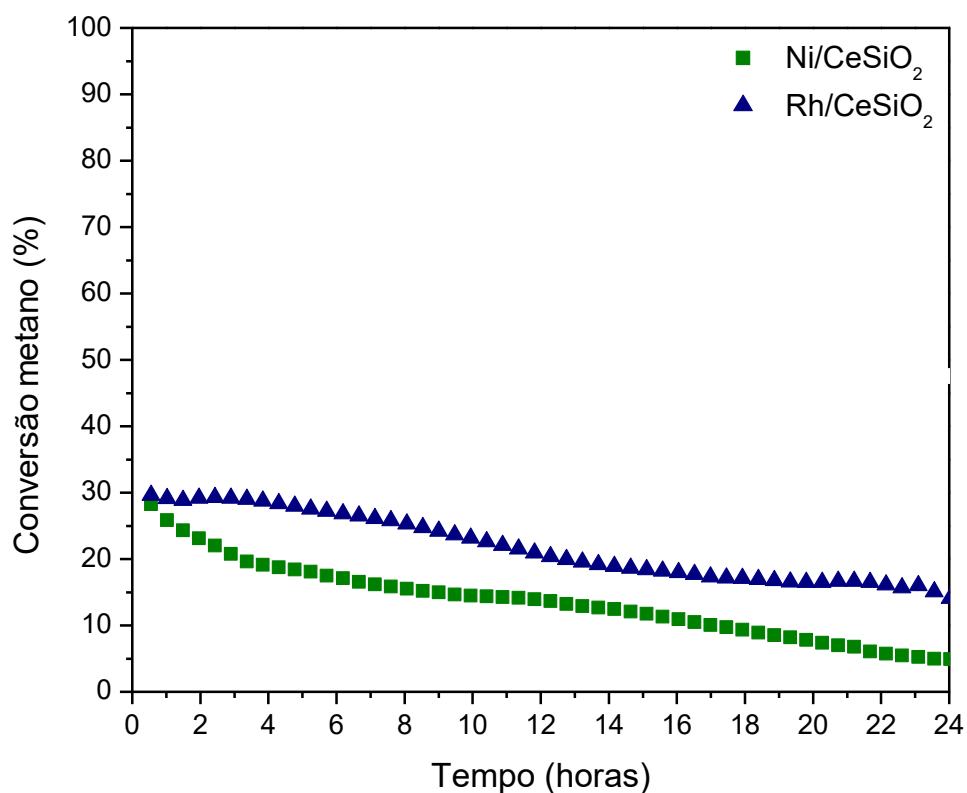
Os resultados mostram que o principal produto obtido na reforma de GLP é o hidrogênio, seguido por pequenas quantidades de CO e CO₂ e quantidades irrisórias de CH₄ e C₃H₆. A porcentagem de H₂ no produto é bem próxima para todos os catalisadores e se manteve estável durante todo o tempo de reação. As distribuições para H₂ foram aproximadamente de 74% para platina, 72% para rutênio, 71% para níquel e 68% para ródio. A seletividade de H₂ para o ródio foi levemente menor que a dos outros catalisadores, isso pode ser consequente da maior seletividade para CH₄ (5%) desse catalisador em comparação aos outros. A seletividade para CO e CO₂ mantém em concentrações relativamente próximas durante o tempo de reação, com exceção da platina que apresentou uma concentração de CO₂ aproximadamente 20 vezes maior que a de CO. A distribuição dos produtos obtidos pode ser correlacionada com mecanismos propostos na literatura. O favorecimento de certas rotas de reação está ligado a diferentes fatores como temperatura de reação, razão molar de vapor/carbono na alimentação,

propriedades do suporte, natureza do sítio metálico, entre outros (MOON, 2008; MALAIBARI *et al.*, 2014).

4.4. Reação de Reforma a Vapor do Metano

A Figura 4.14 apresenta os resultados obtidos para reforma a vapor do metano na temperatura de 600 °C e razão molar de H₂O/C alimentada igual a 2, mesma que na reforma a vapor do GLP. Para esses testes foram escolhidos os catalisadores de Rh, que apresentou boa atividade e estabilidade, e o catalisador de Ni por ser o metal mais comumente usado.

Figura 4.14 - Conversão de metano em função do tempo para a reforma a vapor do metano usando catalisadores de níquel e ródio. Condições reacionais: T = 600 °C, C:H₂O = 1:7.



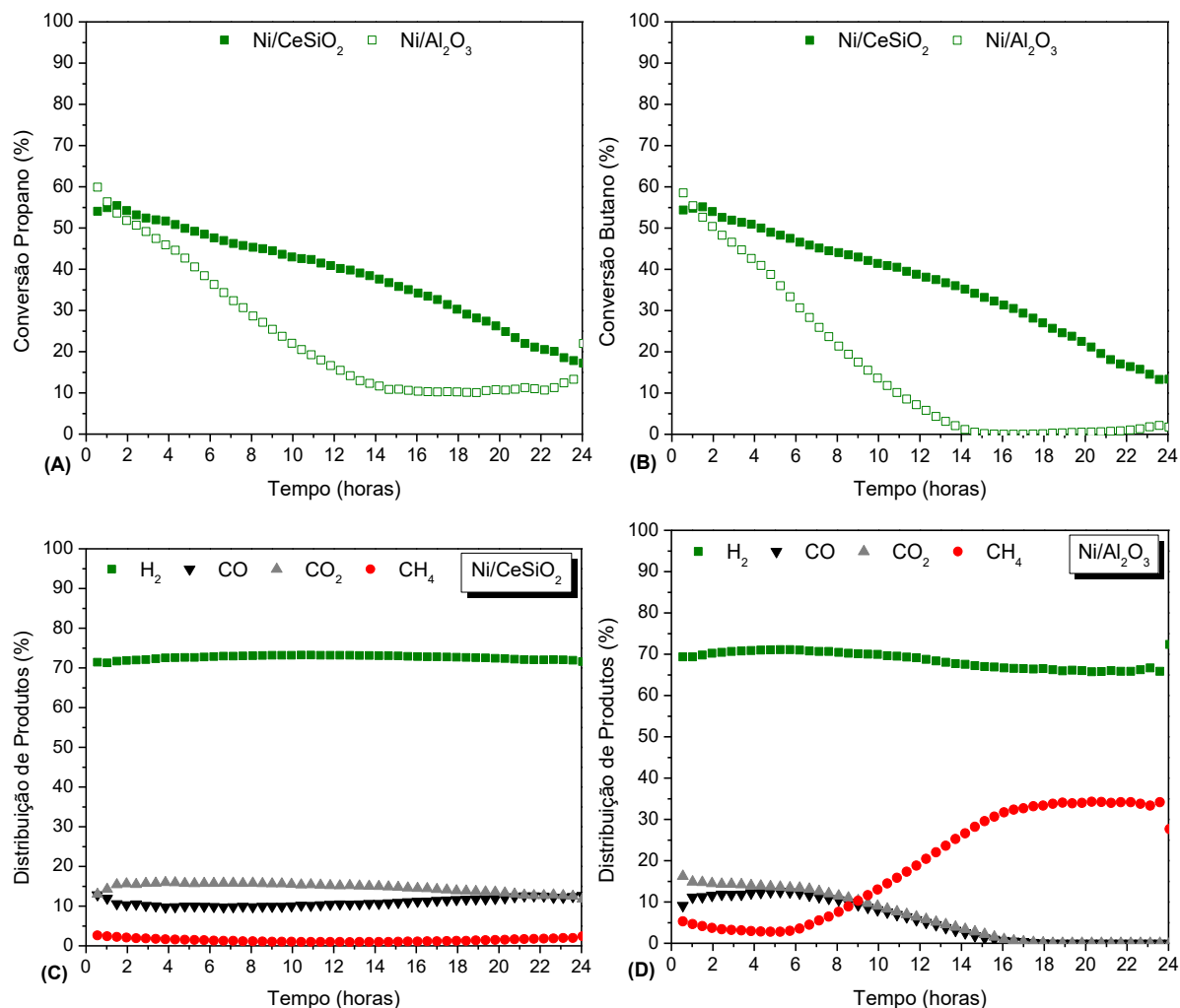
Os dados apresentados mostram que os catalisadores de Rh e Ni apresentaram conversões iniciais de metano inferior às obtidas para propano e butano. As espécies CH_x formadas da decomposição dos hidrocarbonetos de cadeia maior, como discutido no mecanismo apresentado, podem reagir com as espécies H adsorvidas e produzir CH₄ ou serem desidrogenadas a H e C. Assim como observado por Faria *et al.* (2016), se o mecanismo de reforma a vapor do GLP estivesse levando à formação de CH₄, seria observado nos produtos

uma grande quantidade de metano, uma vez que nestas condições reacionais, como apresentado nesse teste catalítico, a reforma a vapor do metano não é favorecida. Sendo assim, como observado nas Figuras 4.13 A e B a formação de CH_4 não é significativa, o que sugere que as espécies CH_x formadas se decompõem em H e C, e podem reagir com a água formando H_2 , CO e CO_2 .

4.5. Reação de Reforma a vapor do GLP – Efeito do Suporte

Como uma tentativa de avaliar a influência do suporte CeSiO_2 que possui um mecanismo que promove a remoção do carbono formado realizou-se teste de reforma a vapor do GLP a 600 °C utilizando catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A alumina é um óxido irredutível e que não possui a mesma capacidade de transporte e oxigênio que a céria, mesmo assim a alumina é utilizada como suporte devido sua grande área superficial (WANG; RUCKENSTEIN, 2000; LAOSIRIPOJANA *et al.*, 2011). O catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi preparado pelo método de impregnação seca de forma a se obter um teor, em peso, de 10% de Ni. A Figura 4.15 apresenta resultados de conversão de propano e butano e seletividade para produtos para a reação de reforma a vapor do GLP a 600 °C utilizando catalisadores de Ni/CeSiO_2 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esses testes foram realizados utilizando 10 mg de catalisadores e uma vazão de alimentação de 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ obtendo-se uma razão W/F igual a 0,05 $\text{mg}\cdot\text{min}/\text{L}$.

Figura 4.15 - Conversão de propano (A) e butano (B) e a distribuição de produtos para os catalisadores de Ni/CeSiO₂ (C) e Ni/Al₂O₃ (D) em função do tempo para a reforma a vapor do GLP usando catalisadores de metais nobres e níquel. Condições reacionais: T = 600 °C; GLP/H₂O = 1/7; W/F = 0,05 mg·min/L.



Os resultados apresentados mostram que as conversões iniciais para Ni/Al₂O₃ são ligeiramente superiores às de Ni/CeSiO₂. As conversões iniciais obtidas para os catalisadores de Ni suportados em Al₂O₃ e CeSiO₂ foram, respectivamente, de 60 e 54% para propano e 58 e 54% para butano. Essa diferença nas conversões pode ser entendida uma vez que a amostra de Ni/Al₂O₃ apresenta uma dispersão de Ni metálico de 27% enquanto para a amostras de Ni/CeSiO₂ esse valor é de apenas 2%. Esse resultado é coerente com o observado por Wang e Ruckenstein (2000). Os autores avaliaram a reforma seca do metano a 800 °C utilizando catalisadores com 0,5% de Rh suportados em diferentes óxidos, entre eles o CeO₂ e o Al₂O₃. Os testes catalíticos mostraram que os catalisadores suportados em óxidos redutíveis (CeO₂) apresentaram conversões de CH₄ e CO₂ menores que os suportados em óxidos irredutíveis (Al₂O₃).

Os resultados de reforma a vapor do GLP a 600 °C também mostram que a queda na atividade catalítica foi mais expressiva para o catalisador de Ni/Al₂O₃. Levando em conta que nessas condições reacionais a decomposição do propano e butano pode levar à geração de carbono e que a alumina não possui o mesmo mecanismo de limpeza do carbono que a céria, essa desativação rápida do catalisador pode ser devido a deposição de coque. A análise termogravimétrica do catalisador de Ni/Al₂O₃ após as 24 horas de reação evidenciou a formação e deposição de coque. Considerando que os sítios metálicos nos dois catalisadores são os mesmos e a única diferença entre eles é o suporte, esses resultados reafirmam a importância que o CeO₂ tem na supressão da deposição do coque, que é um problema para esse tipo de reação, contribuindo para uma maior estabilidade para os catalisadores.

A Figura 4.15 (C e D) apresenta a distribuição de produtos dos catalisadores suportados em CeSiO₂ e Al₂O₃, respectivamente. Observa-se inicialmente que a mudança do suporte não alterou os produtos formados e que inicialmente a seletividade para H₂ é um pouco maior na Ni/CeSiO₂. Além disso, a distribuição de produtos formados usando a amostra Ni/CeSiO₂ não difere muito da observada para o catalisador Ni/Al₂O₃. No entanto, observa-se que a amostra Ni/Al₂O₃ tende a ser mais seletiva para produtos intermediários, tais como CH₄ e C₃H₈, após a queda na conversão. Isso indica que devido a perda de sítios ativos o catalisador não consegue mais decompor totalmente as cadeias carbônicas de propano e butano.

4.6. Mecanismo geral de reação para reforma a vapor do GLP utilizando CeSiO₂ como suporte

O mecanismo discutido aqui é proposto por ROSTRUP-NIELSEN, SEHESTED e NØRSKOV (2002). Primeiramente ocorre a adsorção dos hidrocarbonetos na superfície do catalisador, preferencialmente, no sítio ativo metálico, formando espécies C_nH_m*. As espécies adsorvidas sofrem quebras consecutivas resultando na formação de C e liberação de H₂. As Equações 4.2 – 4.5 a seguir descrevem as sucessivas decomposições dos hidrocarbonetos.



As espécies C provenientes da decomposição dos hidrocarbonetos podem reagir com o oxigênio formando compostos como CO e CO₂ ou podem continuar adsorvidas no sítio ativo o que consequentemente causa a desativação do catalisador. Para a reforma a vapor do GLP o oxigênio necessário para eliminação do C na superfície tem que ser proveniente da água. Portanto, a adição da água em quantidades maiores que a estequiométrica é usualmente utilizada para inibição da deposição de coque (AHMED; GAMMAN; FÖGER, 2002). Devido à temperatura relativamente baixa de reação a dissociação da água é limitada, o que gera problemas de falta de oxigênio para reagir com o carbono formado na decomposição dos hidrocarbonetos, resultando na maior deposição de coque (SILVA *et al.*, 2017). Entretendo, o suporte CeSiO₂ tem um papel importante de suprir o oxigênio necessário, que só é possível graças a capacidade do CeO₂ em doar e receber facilmente o oxigênio de sua rede cristalina. O oxigênio doado pelo suporte para converter o C depositado no catalisador e formar CO e/ou CO₂ pode ser regenerado pelo oxigênio da água como mostra a Equação 4.6 (LAOSIRIPOJANA *et al.*, 2011).

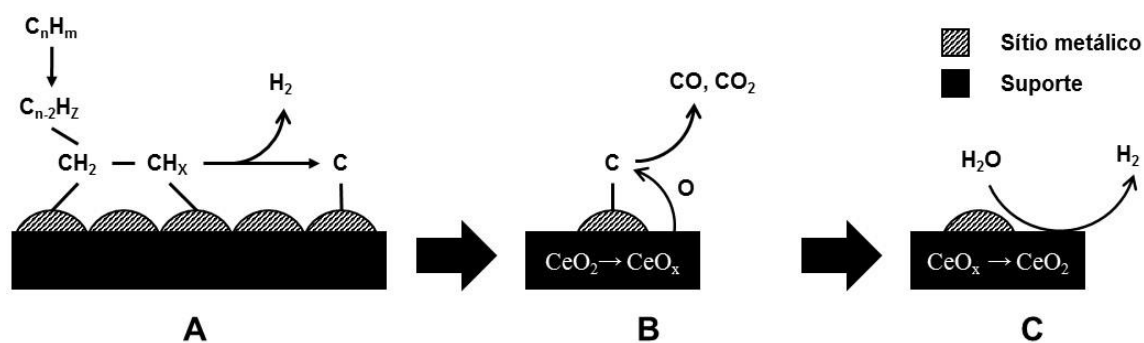


Na qual, O_O^x é o oxigênio da rede cristalina do CeO₂ e é a V_O^{••} vacância da rede cristalina do CeO₂. As vacâncias na rede cristalina do CeO₂ formadas no decorrer da reação são preenchidas com o oxigênio da água. Outras reações que também devem ser consideradas no sistema reacional são a reação de deslocamento gás água (WGS) (Equação 4.1), que é bastante favorecida em catalisadores de platina, isso explicaria uma seletividade de CO₂ muito maior que para CO para esse catalisador. Outra reação a ser considerada é a reação de Boudouard (Equação 4.8) que favorece a formação de carbono.



A Figura 4.16 apresenta um esquema das rotas reacionais da reforma a vapor que foi discutida com a participação do CeO_2 . (A) Adsorção e decomposição das espécies C_nH_m em H_2 e C. (B) Reação do C com o oxigênio da rede cristalina do CeO_2 e formação de CO e/ou CO_2 . (C) Regeneração do oxigênio da rede cristalina do CeO_x com o oxigênio proveniente da água.

Figura 4.16 - Esquema do mecanismo complementar que ocorre com a participação do CeO_2 durante a reação da reforma a vapor do GLP.



CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

- A adição do SiO_2 no suporte mostrou-se importante para formação de CeO_2 com tamanhos de cristalito menores e assim facilitando sua redução.
- A formação de CeO_2 com tamanhos de cristalito menores favoreceu a interação metal-suporte facilitando a redução do CeO_2 com a adição do metal ao suporte.
- A maior redução do CeO_2 mostrou-se essencial para a ativação do mecanismo de remoção do carbono formado na reação de reforma a vapor do GLP, resultando numa menor desativação por formação de coque dos catalisadores suportados em CeSiO_2 .
- Os dados de taxa de reação de reforma a vapor do GLP a 400 °C mostraram que o catalisador de Rh/CeSiO_2 apresentou maior atividade entre os catalisadores.
- Baixa estabilidade térmica foi observada para os catalisadores de Ni/CeSiO_2 e Ru/CeSiO_2 que sofreram grande desativação pela sinterização das partículas metálicas durante a reforma a vapor do GLP a 600 °C.
- Os resultados apresentados apontam o catalisador de Rh/CeSiO_2 como promissor para aplicação na reação de reforma a vapor do GLP. O catalisador de Pt/CeSiO_2 , apesar de ser menos ativo, apresentou boa estabilidade tornando-o interessante para ser utilizado na reforma do GLP.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o objetivo de encontrar melhores condições reacionais, propõe-se avaliar a atividade e estabilidade catalítica e a seletividade para produtos dos catalisadores de Rh que obteve resultados mais promissores e para o de Ni que é o mais usual. Podem ser avaliadas as seguintes condições:

- Variar a relação Vapor/Carbono, visando aumentar a quantidade de produtos oxigenados no sistema;
- Variar a temperatura de reação, favorecendo a quebra da água e a liberação do oxigênio no sistema, visando diminuir a desativação por formação de carbono;
- Promover a reforma oxidativa pela adição do oxigênio na corrente de alimentação, com o objetivo de aumentar a estabilidade dos catalisadores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, K.; GAMMAN, J.; FÖGER, K. **Demonstration of LPG-fueled solid oxide fuel cell systems.** Solid State Ionics, v. 152, p. 485-492, 2002.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00377-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00377-6)

AHMED, S.; KRUMPELT, M. **Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells.** International journal of hydrogen energy, v. 26, n. 4, p. 291-301, 2001.
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00097-5](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00097-5)

ALBERTON, A. L.; SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. **Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts.** Catalysis Today, v. 123, n. 1-4, p. 257-264, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.062>

AVCI, A. K. et al. **Hydrogen production by steam reforming of n-butane over supported Ni and Pt-Ni catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 258, n. 2, p. 235-240, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.09.016>

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.

BITTER, J. H.; SESHAN, K.; LERCHER, J. A. **The State of Zirconia Supported Platinum Catalysts for CO₂/CH₄ Reforming.** Journal of Catalysis, v. 171, n. 1, p. 279-286, 1997.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1792>

CAI, W. et al. **Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO₂ catalyst.** Catalysis Today, v. 138, n. 3, p. 152-156, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.05.019>

ÇAĞLAYAN, B. S. et al. **Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/δ-Al₂O₃: I. Indirect partial oxidation of propane.** Applied Catalysis A: General, v. 280, n. 2, p. 181-188, 2005a.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.10.046>

ÇAĞLAYAN, B. S.; ÖNSAN, Z. İ.; AKSOYLU, A. E. **Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/δ-Al₂O₃: II. Indirect partial oxidation of LPG.** Catalysis letters, v. 102, n. 1-2, p. 63-67, 2005b.
<https://doi.org/10.1007/s10562-005-5204-8>

COPAGAZ, **GLP no Brasil: Perguntas frequentes,** 2007:
http://www.copagaz.com.br/sobre_copagaz/. Acessado em: 23 de agosto de 2017.

CORBO, P.; MIGLIARDINI, F. **Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, n. 1, p. 55-66, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.032>

DA SILVA, A. G. M. et al. **Efficient ceria-silica catalysts for BTX oxidation: Probing the catalytic performance and oxygen storage**. Chemical Engineering Journal, v. 286, p. 369-376, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.097>

FARIA, E. C. et al. **Steam Reforming of LPG over Ni/Al₂O₃ and Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ Catalysts**. Catalysis Letters, v. 146, n. 11, p. 2229-2241, 2016.
<https://doi.org/10.1007/s10562-016-1833-3>

FARIA, W. L. S.; DIEGUEZ, L. C.; SCHMAL, M. **Autothermal reforming of propane for hydrogen production over Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 85, n. 1, p. 77-85, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.031>

GHENCIU, A. F. **Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems**. Current opinion in solid state and materials science, v. 6, n. 5, p. 389-399, 2002.
[https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00108-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00108-0)

HARYANTO, A. et al. **Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: a review**. Energy & Fuels, v. 19, n. 5, p. 2098-2106, 2005.
<https://doi.org/10.1021/ef0500538>

HOLLADAY, J. D. et al. **An overview of hydrogen production technologies**. Catalysis today, v. 139, n. 4, p. 244-260, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.039>

HOU, Z. et al. **Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, n. 5, p. 555-561, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010>

IGARASHI, A.; OHTAKA, T.; MOTOKI, S. **Low-temperature steam reforming of n-butane over Rh and Ru catalysts supported on ZrO₂**. Catalysis letters, v. 13, n. 3, p. 189-194, 1992.
<https://doi.org/10.1007/BF00770990>

JACOBS, G.; KEOGH, R. A.; DAVIS, B. H. **Steam reforming of ethanol over Pt/ceria with co-fed hydrogen**. Journal of Catalysis, v. 245, n. 2, p. 326-337, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.10.018>

KACIMI, S. et al. **Oxygen storage capacity of promoted Rh/CeC₂ catalysts**. Exceptional

behavior of RhCu/CeO₂. Catalysis letters, v. 22, n. 4, p. 343-350, 1993.
<https://doi.org/10.1007/BF00807243>

LAOSIRIPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. **Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria.** Journal of Power Sources, v. 158, n. 2, p. 1348-1357, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.058>

LAOSIRIPOJANA, N. et al. **Steam reforming of LPG over Ni and Rh supported on Gd-CeO₂ and Al₂O₃: Effect of support and feed composition.** Fuel, v. 90, n. 1, p. 136-141, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.053>

LEE, C. H. et al. **XANES study of rare-earth valency in LRu₄P₁₂ (L= Ce and Pr).** Physical Review B, v. 60, n. 19, p. 13253, 1999.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13253>

LIGURAS, D. K.; KONARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. **Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 43, n. 4, p. 345-354, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00327-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00327-2)

LIN, L. I. et al. **Highly efficient Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst for pre-reforming of liquefied petroleum gas under a low molar ratio of steam to carbon.** Chinese Journal of Catalysis, v. 31, n. 5, p. 525-527, 2010.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(09\)60066-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(09)60066-8)

MALAIBARI, Z. O. et al. **Performance characteristics of Mo-Ni/Al₂O₃ catalysts in LPG oxidative steam reforming for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 39, n. 19, p. 10061-10073, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.169>

MAZALI, I. O. **Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: Fundamentos Teóricos e Aplicações.** Monografia, Laboratório de Química do Estado Sólido-Instituto de Química-UNICAMP, 1998.

MARBÁN, G.; VALDÉS-SOLÍS, T. **Towards the hydrogen economy?.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, n. 12, p. 1625-1637, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.12.017>

MATTOS, L. V. et al. **Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce-ZrO₂ catalysts.** Fuel Processing Technology, v. 83, n. 1, p. 147-161, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00063-8)

MOON, D. J. **Hydrogen production by catalytic reforming of gaseous hydrocarbons (methane & LPG).** Catalysis surveys from Asia, v. 12, n. 3, p. 188-202, 2008.

<https://doi.org/10.1007/s10563-008-9051-7>

NAGAOKA, K. et al. **Influence of support on catalytic behavior of nickel catalysts in oxidative steam pre reforming of n-butane for fuel cell applications.** Applied Catalysis A: General, v. 327, n. 2, p. 139-146, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.05.004>

NAGAOKA, K.; SATO, K.; TAKITA, Y. **Effect of the nature of rhodium catalyst supports on initiation of H₂ production during n-butane oxidative reforming at room temperature.** Journal of catalysis, v. 287, p. 86-92, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.12.007>

NATESAKHAWAT, S.; OKTAR, O.; OZKAN, U. S. **Effect of lanthanide promotion on catalytic performance of sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in steam reforming of propane.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 241, n. 1, p. 133-146, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.017>

NURUNNABI, M. et al. **Performance and characterization of Ru/Al₂O₃ and Ru/SiO₂ catalysts modified with Mn for Fischer-Tropsch synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 340, n. 2, p. 203-211, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.013>

OHASHI, T. et al. **EXAFS study of Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2}.** Solid State Ionics, v. 113, p. 559-564, 1998.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00322-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00322-1)

OJEDA, M. et al. **Manganese-promoted Rh/Al₂O₃ for C₂-oxygenates synthesis from syngas: Effect of manganese loading.** Applied Catalysis A: General, v. 261, n. 1, p. 47-55, 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.10.033>

PAULIS, M.; PEYRARD, H.; MONTES, M. **Influence of chlorine on the activity and stability of Pt/Al₂O₃ catalysts in the complete oxidation of toluene.** Journal of Catalysis, v. 199, n. 1, p. 30-40, 2001.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3146>

PETROBRAS, **Gás Liquefeito de Petróleo - Informações Técnicas**, 2013:
<http://www.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/>. Acessado em: 23 de agosto de 2017.

PINO, L. et al. **Catalytic performance of Ce_{1-x}Ni_xO₂ catalysts for propane oxidative steam reforming.** Catalysis Letters, v. 122, n. 1-2, p. 121-130, 2008.
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9357-5>

PINO, L. et al. **Performance of Pt/CeO₂ catalyst for propane oxidative steam reforming.** Applied Catalysis A: General, v. 306, p. 68-77, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.031>

REDDY, B. M.; KHAN, A. **Nanosized CeO₂-SiO₂, CeO₂-TiO₂, and CeO₂-ZrO₂ mixed oxides: influence of supporting oxide on thermal stability and oxygen storage properties of ceria.** Catalysis Surveys from Asia, v. 9, n. 3, p. 155-171, 2005.
<https://doi.org/10.1007/s10563-005-7552-1>

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.
<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.
<https://doi.org/10.1021/ja00014a001>

RIBEIRO, M. C. et al. **A Relationship between the Production of Oxygenates from Ethanol/Steam Mixtures and the Oxygen Mobility in Transition Metal Oxide Doped CeO₂·SiO₂ Catalysts.** The Journal of Physical Chemistry C, v. 118, n. 48, p. 28007-28016, 2014.
<https://doi.org/10.1021/jp509533g>

RIBEIRO, M. C. et al. **Ethanol Steam Reforming: Higher Dehydrogenation Selectivities Observed by Tuning Oxygen-Mobility and Acid/Base Properties with Mn in CeO₂·MnO_x·SiO₂ Catalysts.** Topics in Catalysis, v. 56, n. 18-20, p. 1634-1643, 2013.
<https://doi.org/10.1007/s11244-013-0098-y>

RODRIGUES, C. P. et al. **Structured Reactors as an Alternative to Fixed-bed Reactors: Influence of catalyst preparation methodology on the partial oxidation of ethanol.** Catalysis Today, v. 273, p. 12-24, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.061>

ROH, H. S.; JUN, K. W.; PARK, S. E. **Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 251, n. 2, p. 275-283, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00359-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00359-4)

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J. K. **Hydrogen and synthesis gas by steam-and CO₂ reforming.** Advances in catalysis, v. 47, p. 65-139, 2002.
[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47006-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47006-X)

SHEN, K. et al. **Pre-reforming of liquefied petroleum gas over nickel catalysts supported on magnesium aluminum mixed oxides.** International journal of hydrogen energy, v. 36, n. 8, p. 4908-4916, 2011.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.065>

SILBEROVA, B. et al. **Small-scale hydrogen production from propane.** Catalysis today, v. 100, n. 3, p. 457-462, 2005a.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.078>

SILBEROVA, B.; VENVIK, H. J.; HOLMEN, A. **Production of hydrogen by short contact time partial oxidation and oxidative steam reforming of propane.** Catalysis today, v. 99, n. 1, p. 69-76, 2005b.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.025>

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.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.003>

SUZUKI, T. et al. **Pre-reforming of liquefied petroleum gas on supported ruthenium catalyst.** International journal of hydrogen energy, v. 26, n. 9, p. 935-940, 2001.
[https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(01\)00036-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(01)00036-2)

TAKENAKA, S. et al. **High resistance to carbon deposition of silica-coated Ni catalysts in propane stream reforming.** Applied Catalysis A: General, v. 351, n. 2, p. 189-194, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.09.017>

TAN, M. et al. **Influence of reduction temperature on properties for pre-reforming of liquefied petroleum gas over mesoporous g-alumina supported Ni-MgO catalyst by one-pot template-free route.** International journal of hydrogen energy, v. 40, n. 16202, p. e16214, 2015.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.084>

TELES, C. A. et al. **The effect of metal type on hydrodeoxygenation of phenol over silica supported catalysts.** Catalysis Letters, v. 146, n. 10, p. 1848-1857, 2016.
<https://doi.org/10.1007/s10562-016-1815-5>

TOMISHIGE, K. et al. **Catalyst performance in reforming of tar derived from biomass over noble metal catalysts.** Green chemistry, v. 5, n. 4, p. 399-403, 2003.
<https://doi.org/10.1039/b303371f>

WANG, H. Y.; RUCKENSTEIN, E. **Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support.** Applied Catalysis A: General, v. 204, n. 1, p. 143-152, 2000.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00547-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00547-0)

WANG, X.; GORTE, R. J. **A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria.** Applied Catalysis A: General, v. 224, n. 1, p. 209-218, 2002.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00783-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00783-9)

ZOU, X. et al. **Development of highly effective supported nickel catalysts for pre-reforming of liquefied petroleum gas under low steam to carbon molar ratios.** International journal of hydrogen energy, v. 35, n. 22, p. 12191-12200, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.080>