



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



**Produção de hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol
em catalisadores de níquel com suportes a base de CeO_2 e CeZrO_2**

Sandra Cristina Dantas

Uberlândia - MG

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



Produção de hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol em catalisadores de níquel com suportes a base de CeO_2 e CeZrO_2

Sandra Cristina Dantas

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Carla Eponina Hori

Co-orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

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

Uberlândia - MG

2011

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

D192p Dantas, Sandra Cristina, 1981-
Produção de hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol em
catalisadores de níquel com suportes a base de CeO₂ e CeZrO₂
[manuscrito] / Sandra Cristina Dantas. - 2011.
176 f. : il.

Orientadora: Carla Eponina Hori.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Pro-
grama de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

.. Hidrogênio - Teses. 2. Metano - Teses. 3. Álcool – Teses. 4. Processos
químicos – Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III.
Título.

CDU: 66.074.36

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE SANDRA CRISTINA DANTAS, APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM 22/02/2011.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Dr^a. Carla Eponina Hori
(Orientadora – PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
(Co-orientador – PPG-EQ/UFSCar)

Prof^ª. Dr^a. Lisiane Veiga Mattos
DEQ/Universidade Federal Fluminense

Prof^ª. Dr^a. Lucienne Lobato Romanielo
FEQ/Universidade Federal de Uberlândia

Dr^a. Silvia Fernanda Moya
Laboratório Nacional de Luz Síncotron

“Eu acredito demais na sorte, e tenho constatado que
quanto mais duro eu trabalho, mais sorte tenho”

Thomas Jefferson.

Este trabalho é dedicado à minha família, meus pais Juvenal e Lourdes, aos meus irmãos e ao meu marido Francis. Pelo amor incondicional, pelo apoio incansável e pela presença constante.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pela graça de realizar este trabalho.

Aos meus orientadores Prof^a. Dra. Carla Eponina Hori e Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno por não pouparem esforços em me ensinar. Agradeço pelo respeito, companheirismo e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho. Pelo incentivo nos momentos de desânimo: dando-me forças para buscar sempre o meu melhor.

Aos meus pais e aos meus irmãos que sempre estiveram presentes, com muito carinho, amor e amizade, para me incentivar e apoiar em todos os momentos.

Ao meu marido Francis pelo apoio e presença constante, por não me deixar desanimar pela distância e pela saudade e possibilitar um fim de doutorado tranquilo e concentrado. Ahhh, agradeço também, por ter se tornado um aluno de IC dedicado e presente mesmo nos finais de semana e feriado.

Aos colegas do GCat/UFU, Fabiano, Karen, Danilo, Rogério, Cíntia, Alice, Cícero, Thiago e José Alberto, que muito ajudaram e colaboraram para a realização deste trabalho. Agradeço a compreensão e dedicação de cada um, em todos os momentos, dentro e fora do laboratório.

Aos colegas da UFSCar, Cícero, Débora e André, pelo auxílio nos testes de XANES realizados no LNLS.

Ao pessoal do INT, Dr. Fábio Bellot Noronha, Dr. André L. M. da Silva e Dra. Adriana da Silva, pelo auxílio nos testes de reforma do etanol na fase final do trabalho.

Aos amigos “guerreiros” de longa data Ricardo Pires, Ricardo Côrrea, Davi, Adriene, Marcos, Fabiano e Vanessa que compartilharam comigo mais esta vitória.

Aos colegas e amigos da UFRRJ pelo apoio e compreensão durante o último ano deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro.

E, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	vi
Resumo.....	viii
Abstract.....	ix
CAPÍTULO 1	1
Introdução.....	1
CAPÍTULO 2	5
Revisão Bibliográfica.....	5
2.1 – Processos de Produção de Hidrogênio.....	5
2.1.1 – Reações de Reforma do Metano.....	5
2.1.1.1 – Reforma a Vapor do Metano	5
2.1.1.2 – Oxidação Parcial do Metano.....	7
2.1.1.3 – Reforma Autotérmica do Metano	8
2.1.2 – Reações de Reforma do Etanol.....	10
2.1.2.1 – Reforma a Vapor do Etanol.....	12
2.1.2.2 – Oxidação Parcial do Etanol	13
2.1.2.3 – Reforma Autotérmica do Etanol.....	14
2.2 – Catalisadores Ativos para os Processos de Produção de Hidrogênio	15
2.2.1 – Catalisadores Ativos para as Reações de Reforma do Metano	15
2.2.2 – Catalisadores Ativos para as Reações de Reforma do Etanol	16
2.2.3 – Suportes	20
2.2.4 – Mecanismo das reações de reforma.....	31
2.2.4.1 – Mecanismo das reações de reforma do metano	31
2.2.4.2 – Mecanismo das reações de reforma do etanol	33
2.3 – Desativação de catalisadores de níquel.....	37
2.4 – Modelagem Matemática dos processos de reforma do metano e do etanol.....	45
2.4.1 – Cinética Química	45
2.4.2 – Modelo Matemático.....	49
CAPÍTULO 3	54
Materiais e Métodos	54
3.1 – Matéria Prima e Equipamentos	54
3.2 - Preparação dos catalisadores	55
3.2.1 – Preparação dos suportes.....	55
3.2.2 – Impregnação do níquel	56
3.2.3 – Impregnação Sucessiva.....	57
3.3 – Caracterização dos Catalisadores.....	57
3.3.1 – Área Específica BET	58
3.3.2 - Difração de Raios X (DRX)	58
3.3.3 - Redução à Temperatura Programada (TPR)	59
3.3.4 – Espectroscopia de Reflectância Difusa nas Regiões do Ultravioleta e Visível (DRS UV-Vis)	60

3.3.5 – Dessorção de CO à Temperatura Programada (TPD-CO).....	60
3.3.6 – Oxidação à Temperatura Programada (TPO)	60
3.3.7 – Dessorção de Etanol à Temperatura Programada (TPD-Etanol).....	61
3.3.8 – Desidrogenação do Cicloexano	61
3.3.9 – Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES)	62
3.3.10 – Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)	64
3.3.11 – Análise Termogravimétrica	64
3.4 - Testes Catalíticos.....	65
3.4.1 – Etapas preliminares ao teste catalítico	65
3.4.2 – Condições Cromatográficas.....	65
3.4.3 – Reações de Reforma do Metano	66
3.4.4 – Reações de Reforma do Etanol.....	67
3.4.4.1 – Teste Catalítico em função da Temperatura (“Light-off”)	67
3.4.4.2 – Teste Catalítico de Estabilidade	68
3.5 – Avaliação cinética para reator diferencial.....	68
3.5.1 – Reforma autotérmica do metano.....	68
3.5.2 – Reforma a vapor do etanol.....	72
CAPÍTULO 4	75
Reforma Autotérmica do Metano.....	75
4.1 – Caracterização dos catalisadores.....	75
4.1.1 – Área Específica (BET).....	75
4.1.2 – Difração de Raios X (DRX)	76
4.1.3 – Desidrogenação do Cicloexano	79
4.1.4 – Redução à Temperatura Programada (TPR).....	79
4.1.5 – Espectroscopia de Reflectância Difusa nas Regiões do Ultravioleta e Visível (DRS UV-Vis)	83
4.1.6 – Dessorção de CO à Temperatura Programada (TPD-CO).....	84
4.2 – Reação de Estabilidade para a Reforma Autotérmica do Metano	87
4.2.1 – Análise Termogravimétrica (ATG)	89
4.3 – Avaliação Cinética para Reator Diferencial	91
4.3.1 – Validação experimental do modelo	91
4.3.2 - Otimização das condições reacionais.....	92
4.3.3 – Análise na condição reacional experimental	95
CAPÍTULO 5	98
Reações de Reforma do Etanol	98
5.1 – Influência de diferentes suportes em catalisadores de níquel	98
5.1.1 – Caracterização dos catalisadores	98
5.1.1.1 – Dessorção de Etanol à Temperatura Programada (TPD- Etanol).....	98
5.1.1.2 – Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES)	102
5.1.1.3 – Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)	108
5.1.1.4 – Análise de Formação de Aluminato de Níquel.....	109
5.1.2 – Reações de reforma do etanol e análise de formação de carbono	110
a) Reforma a Vapor do Etanol em Função da Temperatura de Reação	Erro! Indicador não definido.
a.1) Modelagem matemática da Reforma a Vapor do Etanol.....	Erro! Indicador não definido.

b) Reforma Autotérmica do Etanol em Função da Temperatura de Reação	Erro! Indicador não definido.
b.1) Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES) para a Reforma Autotérmica do Etanol.....	Erro! Indicador não definido.
c) Teste de Estabilidade para a Reforma a Vapor do Etanol	Erro! Indicador não definido.
d) Teste de Estabilidade para a Reforma Autotérmica do Etanol.....	Erro! Indicador não definido.
5.2 – Influência da adição de cério durante a preparação de catalisadores Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ para a reforma autotérmica do etanol.....	Erro! Indicador não definido.
5.3 – Influência do teor de níquel em catalisadores Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ para a reforma autotérmica do etanol	Erro! Indicador não definido.
CAPÍTULO 6	Erro! Indicador não definido.
Conclusões	Erro! Indicador não definido.
Referências Bibliográficas	Erro! Indicador não definido.
Apêndice 1	Erro! Indicador não definido.
Apêndice 2.....	Erro! Indicador não definido.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea e reforma heterogênea (AASBERG-PETERSEN e colaboradores, 2003).	9
Figura 2.2 – Reações básicas que podem ocorrer durante a reação de reforma do etanol (VIZCAÍNO e colaboradores, 2007).	11
Figura 2.3 – Efeito da temperatura do reator nas seletividades de equilíbrio para os produtos da reação para a reforma autotérmica do etanol ($O_2/EtOH=0,68$ e $H_2O/EtOH=1,6$; 1 atm). (FIERRO e colaboradores, 2005).	15
Figura 2.4 – Conversão do metano em função da temperatura de reação para diferentes catalisadores perante a reforma autotérmica do metano. Condição reacional: 16,7% de CH_4 , 1,7% de O_2 , 41,6% de H_2O e 40% N_2 (AYABE e colaboradores, 2003).	16
Figura 2.5 – Seletividades para os produtos da reforma oxidativa do etanol para 11% Ni (símbolos preenchidos) e 20% Ni (símbolos abertos) em diferentes temperaturas de reação: (a) (■) H_2 , (●) CO , (▲) CO_2 , (◆) CH_4 ; (b) (■) C_2H_4 , (●) C_2H_6 , (▲) C_2H_4O (FIERRO e colaboradores, 2005).	18
Figura 2.6 – (a) Conversão de etanol e (b) seletividade para H_2 com a temperatura de reação em catalisadores de $Ni/Ce_{0,74}Zr_{0,26}O_2$ com diferentes teores de metal (BISWAS e KUNZRU, 2007).	19
Figura 2.7 – Conversão do metano em função da temperatura para catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 e SiO_2 (AYABE e colaboradores, 2003).	21
Figura 2.8 – Fração molar para os catalisadores (a) 16%Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ e (b) 16%Ni/ $\alpha-Al_2O_3$ (ALBERTON e colaboradores, 2007).	22
Figura 2.9 – Conversão do metano para as reações de reforma a vapor (RVM), oxidação parcial (OPM) e reforma autotérmica do metano (RAM) em catalisadores de níquel suportado (ROH e colaboradores, 2001).	23
Figura 2.10 – Esquema da produção de gás de síntese em catalisadores $Ni/CeZrO_2$ (ROH e colaboradores, 2001).	24
Figura 2.11 – Atividades dos catalisadores em função do tipo de reação, oxidação parcial (OPM), reforma autotérmica (RAM) e reforma a vapor do metano (RVM), para catalisadores de níquel suportados (3% de níquel em peso). Condições de reação: $CH_4 = 30$ mL/min, 50 mg de catalisador, OPM: $CH_4/O_2 = 2$, RVM: $CH_4/H_2O = 1$, RAM: $CH_4/H_2O/O_2 = 2:2:1$, $T = 1023$ K, $P = 1$ atm, tempo de reação: 10 h (ROH e colaboradores, 2003).	25
Figura 2.12 – Conversão de metano em função do tempo de reação para catalisadores de $Ni/CeZrO_2/\theta-Al_2O_3$, com diferentes teores nominais de níquel, na reforma a vapor do metano. Condições de reação: $P = 1$ atm, $T = 1023$ K, $H_2O/CH_4 = 1$, GHSV = 72000 mL/gcat*h ((ROH e colaboradores, 2003).	25
Figura 2.13 – Mecanismo da reação de reforma autotérmica do metano em catalisadores $Ni/CeZrO_2$ (DONG e colaboradores, 2002).	33
Figura 2.14 – Esquema para as reações de reforma do etanol com água na superfície de Ni com o aumento da temperatura (LIBERATORI e colaboradores, 2007).	36

Figura 2.15 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de carbono pirolítico sobre o suporte MgAl_2O_4 (A), carbono encapsulante (B) e carbono do tipo filamentososo (C) sobre catalisador de reforma $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ (SEHESTED, 2006).	40
Figura 2.16 – Esquema de como ocorre a formação do carbono filamentososo em catalisadores de níquel frente a reforma a vapor do metano (SEHESTED, 2006).	41
Figura 2.17 – Microscopia eletrônica de varredura para catalisador NiAl após ativação do metano.	41
Figura 2.18 – Efeito do tamanho das partículas de níquel na taxa inicial de formação de carbono (A) e no rendimento final de formação de carbono (B) (CHEN e colaboradores, 2005).	42
Figura 2.19 – Mecanismo de formação de filamentos de carbono em níquel (JEONG e LEE, 2008).	44
Figura 2.20: Vazões dos reagentes ao longo do reator para o modelo e para o experimento (BARRIO e colaboradores, 2007).	50
Figura 2.21: Vazões dos produtos ao longo do reator para o modelo e para o experimento (BARRIO e colaboradores, 2007).	50
Figura 2.22: Conversão de metano e fração molar dos produtos em base seca para a reforma autotérmica do metano em diferentes temperaturas do reator. (*) Conversão de CH_4 , (◆) H_2 , (■) CO , (▲) CO_2 , (△) CH_4 , (○) $\text{CO} + \text{CO}_2$ (HALABI e colaboradores, 2008).	51
Figura 2.23: Perfis de composição em base seca em estado estacionário para reforma autotérmica ao longo do reator. (◆) H_2 , (*) CO , (▲) CO_2 , (○) CH_4 , (-) O_2 (HALABI e colaboradores, 2008).	52
Figura 4.1 – Difrátogramas dos catalisadores (A) NiAl ; (B) NiCA ; (C) NiCZA e (D) NiCZ . As principais linhas das diferentes fases encontradas estão marcadas de acordo com a seguinte legenda: (*) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (■) NiO , (●) CeO_2 e (▲) CeZrO_2 . As linhas pontilhadas são referentes aos picos de NiO .	77
Figura 4.2 – Redução à temperatura programada para (A) NiO e os suportes (B) $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (C) $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (D) CeZrO_2 .	80
Figura 4.3 – Redução à temperatura programada para os catalisadores: (A) NiAl ; (B) NiCA ; (C) NiCZA e (D) NiCZ .	81
Figura 4.4 – Espectros de UV-vis para os catalisadores: (A) NiAl , (B) NiCA , (C) NiCZA e (D) NiCZ .	84
Figura 4.5 – Perfil de TPD- CO das amostras: (A) NiAl , (B) NiCA , (C) NiCZA e (D) NiCZ .	85
Figura 4.6 – Comparativo entre os perfis de dessorção de CO_2 durante o TPD- CO .	86
Figura 4.7 – Conversão do metano em função do tempo de reação de reforma autotérmica do metano a 1073 K.	88
Figura 4.8 – Rendimento para formação de hidrogênio em função do tempo de reação de reforma autotérmica do metano a 1073 K.	89
Figura 4.9 – ATG das amostras de níquel após a reação de reforma autotérmica do metano.	90

Figura 4.10 – Conversão de CH ₄ simulada, no equilíbrio e experimental (AYABE e colaboradores, 2003), em função da temperatura, no final do reator (z = L).....	92
Figura 4.11 – Fração molar em base seca dos produtos da reforma autotérmica do metano em diferentes temperaturas.	93
Figura 4.12 – Rendimento para produção de hidrogênio na reação de reforma autotérmica do metano em diferentes temperaturas.....	94
Figura 4.13 – Seletividade H ₂ /CO em diferentes temperaturas para reforma autotérmica do metano.	94
Figura 4.14 - Conversão de metano e frações molares em base seca dos diferentes produtos em diferentes temperaturas para o modelo de reforma autotérmica do metano.....	96
Figura 5.1 – Perfil de TPD-Etanol para os suportes: (A) Al ₂ O ₃ , (B) CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , (C) CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃ e (D) CeZrO ₂	99
Figura 5.2 – Perfil de TPD-Etanol para os catalisadores: (A) NiAl, (B) NiCA, (C) NiCZA e (D) NiCZ.	101
Figura 5.3 – Espectros XANES coletados à temperatura ambiente no modo de transmissão para a borda K-Ni das amostras: (a) padrão de NiO, (b) NiAl, (c) NiCA, (d) NiCZA, (e) NiCZ e (f) padrão de Ni ⁰	103
Figura 5.4 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante redução sob fluxo de hidrogênio para a amostra NiAl.....	104
Figura 5.5 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante redução sob fluxo de hidrogênio para a amostra NiCA.	104
Figura 5.6 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante redução sob fluxo de hidrogênio para a amostra NiCZA.....	105
Figura 5.7 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante redução sob fluxo de hidrogênio para a amostra NiCZ.....	105
Figura 5.8 – Espectros XANES coletados após a redução no modo de transmissão para a borda K-Ni das amostras: (a) padrão de NiO, (b) NiAl, (c) NiCA, (d) NiCZA, (e) NiCZ e (f) padrão de Ni ⁰	106
Figura 5.9 – Porcentagem de Ni ⁰ presente nas amostras ■ NiAl, ● NiCA, ▼ NiCZA e ▲ NiCZ em função da temperatura de redução.....	107
Figura 5.10 – Porcentagem de NiO presente nas amostras ■ NiAl, ● NiCA, ▼ NiCZA e ▲ NiCZ em função da temperatura de redução.....	107
Figura 5.11 – Difrátogramas de raios X do catalisador NiAl após (A) tratamento com H ₂ O e (B) após tratamento com H ₂ O e O ₂	110
Figura 5.12 – Conversão do etanol para catalisadores de níquel frente a reação de reforma a vapor do etanol, na razão 1Etanol:3H ₂ O, em função da temperatura de reação.....	Erro!
Indicador não definido.	
Figura 5.13 – Seletividade para formação de hidrogênio em função da temperatura de reação da reforma a vapor do etano, na razão 1 Etanol: 3 H ₂ O.....	Erro! Indicador não definido.

Figura 5.14 – Conversão de etanol e seletividade para formação dos produtos em função da temperatura de reação da reforma a vapor do etanol para os catalisadores: (a) NiAl, (b) NiCA, (c) NiCZA e (d) NiCZ, onde os símbolos representam: ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ◀ C₂H₄, ▶ C₂H₄O. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.15 – Conversão do etanol para catalisadores de níquel frente a reação de reforma autotérmica do etanol em função da temperatura de reação, W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL, 1Etanol:3H₂O:0,5O₂. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.16 – Conversão de etanol e seletividade para formação dos produtos em função da temperatura de reação da reforma autotérmica do etanol para os catalisadores: (a) NiAl, (b) NiCA, (c) NiCZA e (d) NiCZ, onde os símbolos representam: ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ◀ C₂H₄, ▶ C₂H₄O, W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL, 1Etanol:3H₂O:0,5O₂. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.17 – Espectro de XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante a reforma autotérmica do etanol em função da temperatura de reação para o catalisador NiAl. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.18 – Espectro de XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante a reforma autotérmica do etanol em função da temperatura de reação para o catalisador NiCA. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.19 – Espectro de XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante a reforma autotérmica do etanol em função da temperatura de reação para o catalisador NiCZA. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.20 – Espectro de XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante a reforma autotérmica do etanol em função da temperatura de reação para o catalisador NiCZ. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.21 – Comparação dos espectros de XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, ao final da redução ((A) NiAl, (C) NiCA, (E) NiCZA e (G) NiCZ) e no início da reação de reforma autotérmica do etanol ((B) NiAl, (D) NiCA, (F) NiCZA e (H) NiCZ). **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.22 – Porcentagem de níquel metálico durante a reação de reforma autotérmica do etanol. Onde: ■ NiAl, ● NiCA, ▼ NiCZA e ▲ NiCZ. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.23 – Porcentagem de óxido de níquel durante a reação de reforma autotérmica do etanol. Onde: ■ NiAl, ● NiCA, ▼ NiCZA e ▲ NiCZ. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.24 – Conversão do etanol para catalisadores de níquel frente a reação de reforma a vapor do etanol a 773 K em função do tempo de reação. Na razão 1Etanol:3H₂O e W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.25 – Análise termo-gravimétrica das amostras de níquel após a reação de reforma a vapor do etanol na temperatura de 773 K, razão 1Etanol:3H₂O e W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.26 – Análise termo-gravimétrica (derivada do peso em função da temperatura) das amostras de níquel após a reação de reforma a vapor do etanol. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.27 – Conversão de etanol e seletividade para formação dos produtos em função do tempo de reação da reforma a vapor do etanol para os catalisadores: (a) NiAl, (b) NiCA, (c) NiCZA e (d) NiCZ, onde os símbolos representam: ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ◀ C₂H₄, ▶ C₂H₄O, W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL, 1Etanol:3H₂O. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.28 – Conversão do etanol para catalisadores de níquel frente a reação de reforma autotérmica do etanol em função do tempo de reação. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.29 – Análise termo-gravimétrica das amostras de níquel após a reação de reforma autotérmica do etanol, a 773 K, razão 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂ e W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.30 – Análise termo-gravimétrica (Derivada do peso em função da temperatura) das amostras de níquel após a reação de reforma autotérmica do etanol, a 773 K, razão 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂ e W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.31 – Conversão de etanol e seletividade para formação dos produtos em função do tempo de reação da reforma autotérmica do etanol para os catalisadores: (a) NiAl, (b) NiCA, (c) NiCZA e (d) NiCZ, onde os símbolos representam: ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ◀ C₂H₄, ▶ C₂H₄O, W/F_{etanol} = 2,5 mg.min/mL, 1Etanol:3H₂O:0,5O₂. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.32 – Difrátogramas de raios X das amostras (A) NiAl, (B) NiCA e (C) CeNiAl entre as posições de 2θ = 25 a 70°. Onde ● representa CeO₂, ★ γ-Al₂O₃ e ■ representa o NiO.. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.33 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores: (A) NiAl; (B) NiCA e (C) CeNiAl. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.34 – Perfis de dessorção à temperatura programada das amostras (A) NiAl, (B) NiCA e (C) CeNiAl. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.35 – Conversão de etanol para o catalisador NiCA em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para as relações W/F_{etanol} de 1,6; 3,2 e 6,4 mg.min/mL. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.36 – Conversão de etanol e seletividade para formação dos produtos em função do tempo de reação da reforma autotérmica do etanol para o catalisador NiCA na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para as relações W/F_{etanol}: (A) 1,6; (B) 3,2 e (C) 6,4 mg.min/mL. ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ◀ C₂H₄, ▶ C₂H₄O. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.37 – Conversão de etanol para os catalisadores NiAl, NiCA e CeNiAl em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para W/F_{etanol} de 1,6 mg.min/mL. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.38 – Conversão do etanol e seletividades para a formação dos produtos para (A) NiAl, (B) NiCA e (C) CeNiAl em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para W/F_{etanol} de 1,6 mg.min/mL. ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ◀ C₂H₄, ▶ C₂H₄O. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.39 – Difrátogramas de raios X das amostras (A) 5NiCA, (B) 10NiCA e (C) NiCA entre as posições de $2\theta = 25$ a 70° . Onde ● representa CeO_2 , ★ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ■ representa o NiO.

..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.40 – Perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores: (A) 5NiCA, (B) 10NiCA e (C) NiCA. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.41 – Perfis de dessorção de etanol à temperatura programada das amostras (A) 5NiCA, (B) 10NiCA e (C) NiCA. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.42 – Conversão de etanol para o catalisador 10NiCA na reação de reforma autotérmica do etanol em função do tempo na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para as relações W/F_{etanol} de 1,6 e 3,2 mg.min/mL.

..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.43 – Conversão do etanol e seletividades para a formação dos produtos para o catalisador 10NiCA em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para as relações W/F_{etanol}: (A) 1,6 e (B) 3,2 mg.min/mL. Onde: ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ◀ C₂H₄, ▶ C₂H₄O.

..... **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.44 – Conversão de etanol para os catalisadores 5NiCA, 10NiCA e NiCA em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para W/F_{etanol} de 3,2 mg.min/mL. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 5.45 – Conversão do etanol e seletividades para a formação dos produtos para os catalisadores (A) 5NiCA, (B) 10NiCA e (C) NiCA em função do tempo de reação na temperatura de 773 K e razão molar de alimentação de 1Etanol: 3H₂O: 0,5O₂, para W/F_{etanol} de 3,2 mg.min/mL. Onde: ■ Conversão de etanol, ● H₂, ▲ CO, ▼ CH₄, ◆ CO₂, ◀ C₂H₄, ▶ C₂H₄O. **Erro! Indicador não definido.**

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Reforma a vapor do etanol a 973 K sob condições de reação estequiométricas ($n(\text{H}_2\text{O}) = 3$, $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1$) para diferentes catalisadores (AUPRÊTRE e colaboradores, 2002).	18
Tabela 2.2 – Comparação entre as atividades na oxidação parcial (OPM), reforma a vapor (RVM) e reforma autotérmica do metano (RAM) das amostras 12%Ni/CeZrO ₂ /θ-Al ₂ O ₃ (A) e Ni/CeZrO ₂ (B), conforme o tipo de reação (ROH e colaboradores, 2003).	26
Tabela 2.3 – Efeito do suporte na conversão e distribuição dos produtos para os catalisadores 30%Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ (BISWAS e KUNZRU, 2007).	28
Tabela 2.4 – Reforma a vapor do etanol a 600 °C sob condições de reação estequiométricas ($n(\text{H}_2\text{O}) = 3$, $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1$) para catalisadores de níquel (AUPRÊTRE e colaboradores, 2002).	29
Tabela 2.5 – Taxa de acúmulo de carbono em diferentes razões de alimentação Vapor/Etanol (S/EtOH) após de 6 horas de reação a 873 K (LIBERATORI e colaboradores, 2007).	30
Tabela 2.6 – Venenos para catalisadores em importantes reações (BARTHOLOMEW, 2001).	38
Tabela 2.7 – Exemplos de reações de gases com o sólido catalítico para produzir fase inativa (BARTHOLOMEW, 2001).	39
Tabela 3.1: Teor nominal dos catalisadores preparados com porcentagem em peso e nomenclatura utilizada.	57
Tabela 3.2 – Reação cinética do modelo de reforma autotérmica do metano.	70
Tabela 3.3 – Constantes de equilíbrio e da equação de Arrhenius para o modelo cinético.	70
Tabela 3.4 – Parâmetros da equação de Van't Hoff para espécies adsorvidas	70
Tabela 3.5 – Reação cinética da reforma a vapor do etanol.	73
Tabela 4.1 – Valores de área específica obtidas pelo método de BET.	75
Tabela 4.2 – Tamanhos de cristalito determinados por DRX.	78
Tabela 4.3: Valores de taxa de reação e dispersão aparente obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano a 533 K.	79
Tabela 4.4 - Quantidade dessorvida de H ₂ , CO e CO ₂ em μmol/g _{cat} durante o TPD-CO.	86
Tabela 4.5 – Comparação entre os dados experimentais e os dados obtidos através do modelo matemático.	96
Tabela 5.1 – Quantidade normalizada produzida e dessorvida durante o TPD.	102
Tabela 5.2 – Consumos de oxigênio para o níquel e os suportes durante a análise de capacidade de armazenamento de oxigênio.	108
Tabela 5.3 – Valores de área específica obtidas pelo método de BET. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 5.4 – Tamanhos de partículas determinados por DRX. Erro! Indicador não definido.	

Tabela 5.5 – Resultados de área BET e tamanhos de partículas determinados por DRX...**Erro! Indicador não definido.**

Resumo

No presente trabalho, o comportamento de catalisadores de níquel frente às reações de reforma do metano e do etanol foi avaliado. Para tanto, foram utilizadas amostras contendo 15% de níquel suportadas em Al_2O_3 , $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e CeZrO_2 , uma amostra com adição de cério ao catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e catalisadores com teores de 5, 10 e 15% de níquel suportados em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores foram caracterizados por medida de área específica (BET), difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR), dessorção de CO à temperatura programada (TPD-CO), dessorção de etanol à temperatura programada (TPD-etanol), espectroscopia de absorção de raios X na região de XANES, capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) e análise termogravimétrica (ATG). Os resultados de caracterização mostraram que, para os catalisadores com 15% de níquel em diferentes suportes, as amostras que contêm alumina apresentaram maiores áreas BET, que proporcionaram menor tamanho de partículas de NiO e maior dispersão aparente do níquel metálico. Através das técnicas de TPR, DRS e XANES, foram detectadas interações distintas entre os diferentes suportes e o níquel. Os resultados de redução observadas através do XANES indicam a seguinte ordem de grau de redução $\text{Ni}/\text{CeZrO}_2 > \text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A partir da técnica de TPD-CO, notou-se uma maior capacidade redox para as amostras que contêm cério. Os resultados de TPD-etanol permitiram verificar uma formação de hidrogênio mais intensa para os catalisadores do que para os suportes, o que sugere que a presença de metal promove a reação de decomposição do etanol. Para a reação de reforma autotérmica do metano, as amostras suportadas em alumina mostraram similaridade nos resultados da conversão de metano, que podem estar relacionadas com os valores semelhantes de dispersão do níquel. Os testes de light-off indicaram que para a reação de reforma a vapor do etanol, as amostras que contêm alumina apresentaram formação de etileno em competição à formação de hidrogênio. Ao comparar as conversões de etanol para as reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do etanol, nota-se que quando se adiciona oxigênio na alimentação dos reagentes, a conversão de etanol é maior em toda a faixa de temperatura estudada. Os resultados de estabilidade da reação de reforma a vapor do etanol para catalisadores com diferentes suportes indicaram que a propriedade catalítica que mais influenciou nos resultados de atividade, foi o menor tamanho de partícula de níquel e que, a capacidade redox que os suportes CeO_2 e CeZrO_2 fornecem ao catalisador, não foi suficiente para manter a superfície catalítica livre de carbono. Ao analisar a reforma autotérmica do etanol, nota-se que a adição de oxigênio na alimentação dos reagentes, resulta em uma maior conversão do etanol, menor acúmulo de carbono e maior seletividade para formação de hidrogênio. A adição sucessiva de cério ao catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ não resultou em uma maior atividade, seletividade e estabilidade para a reação de reforma autotérmica do etanol. Entre as amostras com diferentes teores de níquel, nota-se que a amostra 10%Ni/12% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior conversão do etanol, maior estabilidade para esta condição reacional com maior seletividade para formação de hidrogênio. Este resultado pode estar relacionado ao fato que, o teor de 10% de níquel contribui para um maior equilíbrio entre a fase ativa e a capacidade redox que o suporte CeO_2 fornece ao catalisador, o que resulta em um melhor desempenho do catalisador durante a reforma autotérmica do etanol.

Palavras-Chave: Reforma autotérmica; metano; etanol; CeO_2 e CeZrO_2 .

Abstract

In the present study, the behavior of nickel catalysts was investigated for the autothermal reforming and steam reforming of methane and ethanol. Nickel samples (15 wt%) supported on Al_2O_3 , $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and CeZrO_2 , a sample with ceria addition on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and samples with 5, 10 and 15 wt% nickel supported on $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ were analyzed. The catalysts were characterized by BET surface area, X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), CO temperature-programmed desorption (CO-TPD), ethanol temperature-programmed desorption (Ethanol-TPD), X-ray absorption near edge structure spectroscopy (XANES), oxygen storage capacity (OSC) and thermo-gravimetric analysis (TGA). Characterization results showed that for the series of samples with 15 wt% Ni, the ones containing alumina presented higher values of surface area, smaller NiO particle sizes and higher nickel dispersion. TPR, DRS and XANES analysis indicated distinct levels of interaction between nickel and different supports. XANES results indicated the following order of Ni reduction degrees: $\text{Ni}/\text{CeZrO}_2 > \text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. CO-TPD results showed higher redox capacity for the cerium containing samples. Ethanol-TPD presented a more intense hydrogen formation for the catalysts than for the supports, which suggests that the metal promotes the ethanol decomposition reaction. For autothermal reforming of methane, samples supported on alumina presented very similar methane conversions, which can be related with similar values of nickel dispersion. Light-off reaction for steam reforming of ethanol indicated ethylene formation in competition with hydrogen formation for samples supported on alumina. Light-off tests for the autothermal reforming of ethanol reaction showed higher ethanol conversions than the ones obtained during steam reforming in all range of temperature studied. The stability tests during the steam reforming of ethanol indicated that the average size of nickel particles was the propriety that most influenced the activity. In addition, the redox capacity that CeO_2 or CeZrO_2 supplies to the catalyst was not enough to maintain the catalytic surface free of carbon deposits. The autothermal reforming showed higher ethanol conversions, smaller carbon accumulation and higher hydrogen formation than the ones observed during steam reforming of ethanol. The successive addition of cerium to $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst did not result in higher activity, selectivity and stability for autothermal reforming of ethanol reaction. Among samples with different content of nickel, the 10%Ni/12% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst showed higher ethanol conversion, higher stability, and higher selectivity for hydrogen formation than the others samples. This result can be related to a good balance between active phase and redox capacity, which probably resulted on better performance during autothermal reforming of ethanol.

Keywords: Autothermal reforming; methane; ethanol; CeO_2 ; CeZrO_2 .

CAPÍTULO 1

Introdução

O contínuo crescimento da demanda energética mundial associado à maior consciência a respeito dos problemas ambientais vem trazendo grande interesse no desenvolvimento de rotas alternativas de energia. As células a combustível de hidrogênio são sistemas bastante promissores para a produção de energia, uma vez que elas são reconhecidas como fontes de geração de energia altamente eficientes e ecologicamente corretas (ALBERTON e colaboradores, 2007). Assim, uma parte do foco dos grupos de pesquisa tem se voltado para a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma de alcoóis e hidrocarbonetos (KUGAI e colaboradores, 2006).

Atualmente, a maior parte da produção de hidrogênio em escala industrial se deve ao processo de reforma de metano, que é o principal constituinte do gás natural (TRIMM, 1999). O gás natural é um combustível de origem fóssil, assim como o petróleo e o carvão, abundante na natureza, composto por hidrocarbonetos leves e normalmente apresenta baixos teores de contaminantes (alto grau de pureza). Por este motivo, é considerado um combustível menos poluente, além de ser mais econômico e eficiente do que outros tipos de combustíveis fósseis.

No entanto, o desenvolvimento de rotas alternativas para a produção de hidrogênio, empregando fontes renováveis, é desejável por razões econômicas e ambientais. A utilização de etanol para a produção de hidrogênio é muito atrativa devido ao alto teor de átomos de hidrogênio nesta molécula (VERÓNICA e colaboradores, 2008). Além disso, a produção de hidrogênio pela reforma do etanol apresenta as seguintes vantagens: (i) as propriedades termodinâmicas permitem alta conversão de etanol em temperaturas relativamente baixas; (ii) este processo representa uma fonte renovável e neutra de CO₂ que pode ser obtida facilmente pela fermentação da biomassa; (iii) o futuro econômico da produção de etanol parece mais favorável quando se considera um crescente aumento no preço do petróleo e outros combustíveis fósseis, a medida que suas reservas no mundo vão decrescendo; (iv) etanol é significativamente menos tóxico que metanol e gasolina; (v) a infra-estrutura requerida para a produção de etanol e distribuição já é estabelecida em países como o Brasil; (vi) o etanol pode ser uma fonte de energia particularmente atraente e matéria-prima para hidrogênio em países

que faltam recursos de combustível fóssil mas que apresentam uma significativa economia agrícola (LIBERATORI e colaboradores, 2007).

O hidrogênio pode ser obtido a partir do metano ou do etanol através das reações de reforma a vapor, oxidação parcial ou reforma a vapor oxidativa, também chamada de reforma autotérmica. As reações de reforma a vapor de metano e etanol geram uma alta razão H_2/CO , mas apresentam a desvantagem de serem altamente endotérmicas e desativarem os catalisadores pelo acúmulo de depósitos de coque. Por outro lado, a oxidação parcial é exotérmica, mas gera menor quantidade de H_2 que a reforma a vapor. A reforma autotérmica é um acoplamento das reações de oxidação parcial e reforma a vapor, e pode produzir uma satisfatória quantidade de H_2 com menor consumo de energia externa que a reforma a vapor (AYABE e colaboradores, 2003). Sendo assim, a reforma autotérmica parece ser uma alternativa promissora cujas características são redução na taxa de acúmulo de depósitos de carbono e equilíbrio térmico mais favorável do que as demais reações de reforma. Estas características podem ser variadas em função da quantidade de oxigênio alimentado (BISWAS e KUNZRU, 2008). SEO e colaboradores (2002), analisando os processos de reforma para a produção de H_2 a partir do metano através de simulações computacionais, verificaram que as reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano são mais atrativas que a reação de reforma a vapor, pois requerem menor energia para produzir a mesma quantidade de H_2 .

Um sistema de reforma para a produção de hidrogênio a partir do metano é geralmente compreendido por duas etapas. Na primeira etapa, ocorre a reação de reforma, produzindo gás de síntese (mistura de H_2 e CO) contendo uma quantidade apreciável de CO . Esta etapa exige catalisadores que possam operar a elevadas temperaturas, uma vez que, termodinamicamente, as reações de reforma são favoráveis a partir de 973 K. Na segunda etapa, ocorre a reação de deslocamento de gás-água (water gas-shift), na qual, o CO , produzido nas reações de reforma, reage com a água e é convertido em hidrogênio e CO_2 através da reação com água.

Para que a produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos seja um processo competitivo será necessário o desenvolvimento de catalisadores. Catalisadores de níquel suportado em alumina são tradicionalmente usados em processos de reforma do metano para a produção de H_2 (DIAS e ASSAF, 2004; DONG e colaboradores, 2002; TOMISHIGE e colaboradores, 2002) e também têm sido estudados na reação de reforma a vapor do etanol

(ALBERTON e colaboradores, 2007). No entanto, estes catalisadores apresentam a desvantagem de sofrer desativação pela formação de coque. Assim, para que o uso do hidrogênio como vetor energético se torne amplamente difundido, torna-se indispensável o desenvolvimento de catalisadores que tenham uma alta atividade, seletividade e que possuam estabilidade, mesmo quando submetidos a condições adversas como altas temperaturas.

Para as reações de reforma a vapor de metano e reforma autotérmica do metano, diversos trabalhos encontrados na literatura relatam que óxidos redutíveis, como o óxido de cério e/ou os óxidos mistos, como o CeZrO_2 , melhoram a performance dos metais de transição e fornecem maior estabilidade quando os catalisadores são submetidos a altas temperaturas (ISHIHARA e colaboradores, 2005; WANG e ZHANG, 2005). Além disso, estes materiais possuem um alto poder de redução e capacidade de trocar oxigênio.

Assim, como nas reações de reforma de metano, nas reações de reforma a vapor de etanol e reforma autotérmica de etanol, muitos trabalhos indicam que a natureza do suporte influencia fortemente o desempenho dos catalisadores de níquel suportados, já que estes suportes afetam a dispersão e a estabilidade do metal, e também, podem participar da reação (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ e colaboradores, 2007). Na tentativa de obter maior estabilidade para os catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nas reações de reforma de etanol, alguns autores relatam a adição de aditivos básicos que neutralizem a alumina, como MgO e CaO , ou promotores que promovam a estabilidade do catalisador, como ZrO_2 e CeO_2 (AUPRÊTRE e colaboradores, 2002).

Em estudos recentes, ROH e colaboradores (2001) estudaram catalisadores de níquel suportados em CeZrO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO e verificaram que a amostra suportada no óxido misto de cério e zircônio apresentou melhor atividade, seletividade e estabilidade para as reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do metano. Já o trabalho apresentado por AUPRÊTRE e colaboradores (2002) analisou a influência do suporte em catalisadores de Ni e Rh frente à reação de reforma a vapor do etanol. Os autores observaram que, entre os suportes Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e ZrO_2 , o suporte $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ apresentou maior rendimento para a formação de hidrogênio.

LIBERTORI e colaboradores (2007) estudaram catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos com Ag e La na reação de reforma a vapor do etanol. Os autores verificaram que, com a adição de La no catalisador de níquel, há um decréscimo na formação de coque, enquanto que, a adição de Ag apresenta um efeito negativo no controle de formação de

carbono. A adição de La também promove a seletividade para formação de hidrogênio na reforma a vapor do etanol.

Catalisadores de níquel suportados em óxido misto de cério e zircônio já vêm sendo estudados pelo Grupo de Catálise da Universidade Federal de Uberlândia desde o ano de 2005. ESCRITORI e colaboradores (2009), utilizando catalisadores de $\text{Ni/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com teor de 10% de níquel, mostraram que o uso de CeO_2 e CeZrO_2 teve um importante papel na estabilidade das amostras frente a reação de reforma autotérmica do metano ajudando na regeneração da superfície catalítica, devido as suas propriedades redox. Os autores observaram também que a amostra $\text{Ni/CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ exibiu a melhor atividade frente a reforma autotérmica do metano, a maior redutibilidade, além de uma boa dispersão. Trabalhos anteriores reportam uma boa atividade para catalisadores de níquel em suportes a base de $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para teores de 10% em peso de níquel frente as reações de reforma. Entretanto, DONG e colaboradores (2002) avaliaram o efeito do teor de níquel em catalisadores Ni/CeZrO_2 frente a reação de reforma autotérmica do metano e observaram uma melhor atividade associada a maior estabilidade para a amostra com 15% de níquel. A boa eficiência dos catalisadores de níquel nas reações de reforma revela que esse pode ser um metal adequado para tais processos. Contudo, para evitar a formação de carbono com conseqüente desativação do catalisador, verifica-se a necessidade do desenvolvimento de melhores catalisadores para os processos de reforma de metano e de etanol.

Em vista disto, esta tese de doutorado tem como objetivo estudar o comportamento de catalisadores de níquel suportados em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e CeZrO_2 frente às reações de reforma a vapor e autotérmica do metano e do etanol, buscando-se entender estes processos e tentar maximizar a produção de hidrogênio.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, serão apresentadas algumas informações da literatura importantes na realização e análise deste trabalho.

2.1 – Processos de Produção de Hidrogênio

Nos últimos anos, grande interesse tem sido voltado à produção de hidrogênio, pois este combustível é considerado como sendo o mais indicado para células a combustível. As células a combustível têm sido reconhecidas como fontes de geração de energia altamente eficientes e ecologicamente corretas (AYABE e colaboradores, 2003; OGDEN e colaboradores, 2001). Dentre todas as fontes de hidrogênio, o gás natural, composto principalmente por metano, se apresenta como o mais utilizado, devido à sua abundância e relativa facilidade de conversão em hidrogênio (DICKS, 1996). No entanto, devido à necessidade do desenvolvimento de rotas alternativas empregando fontes renováveis na produção de hidrogênio, o etanol apresenta-se como sendo uma boa opção, pois é menos tóxico que outros combustíveis líquidos e é abundante em países como o Brasil. Entre os processos de produção de hidrogênio a partir de metano e etanol se destacam as reações de reforma.

2.1.1 – Reações de Reforma do Metano

O metano pode ser convertido a hidrogênio através das reações de oxidação parcial (REQUIES e colaboradores, 2006), reforma seca (HOU e colaboradores, 2006), reforma a vapor (CRACIUN e colaboradores, 2002) ou de um acoplamento entre essas reações.

2.1.1.1 – Reforma a Vapor do Metano

A reação de reforma a vapor do metano é o principal processo industrial de produção de hidrogênio e gás de síntese (CRACIUN e colaboradores, 2002; KUSAKABE e colaboradores, 2004; TRIMM, 1999). Este processo consiste na reação entre vapor de água e

metano, gerando o gás de síntese, conforme apresentado na Equação 2.1. A razão H₂/CO produzida neste processo é igual a 3, sendo, portanto, mais adequada à produção de hidrogênio. No entanto, ocorre paralelamente à reação de deslocamento gás-água (shift), representada pela Equação 2.2.



A estequiometria da reação sugere que é necessário somente um mol de H₂O por mol de metano. Contudo, um excesso de vapor deve ser usado para evitar a formação e deposição de carbono sobre o catalisador. Para as plantas industriais alimentadas com gás natural uma razão H₂O/CH₄ = 2,5-3,0 é utilizada (ARMOR, 1999; ROH e colaboradores, 2002).

Apesar de esta rota ser a mais empregada industrialmente, ela possui a desvantagem de apresentar grandes despesas com energia, pois é um conjunto de reações globalmente endotérmico. Sendo assim, são necessárias altas temperaturas e pressões para se obter altos graus de conversão de metano. Além disso, a necessidade de operar nestas condições severas leva à desativação do catalisador pela sinterização (queda da atividade catalítica devido à perda de área superficial ativa) ou pela formação de coque (carbono depositado sobre a superfície do catalisador), pois o catalisador passa a promover reações paralelas de formação de carbono, como a reação de decomposição do metano (Equações 2.3), o qual se deposita na superfície do catalisador (TRIMM, 1997).



Para evitar a desativação pela formação de coque, deve-se usar catalisadores de alta estabilidade. Embora catalisadores a base de metais nobres como Pt e Pd sejam menos suscetíveis às reações de formação de carbono, eles apresentam alto custo (HOU e colaboradores, 2006; LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2005). Por isso, existem vários grupos que buscam melhorar as propriedades do catalisador de Ni (que é usado como catalisador comercial), que é ativo e de custo reduzido.

Apesar da reação de reforma a vapor do metano ser a mais usada industrialmente, outras reações de reforma têm sido amplamente estudadas como alternativa para diminuir os custos energéticos, como a oxidação parcial do metano e a reforma autotérmica.

2.1.1.2 – Oxidação Parcial do Metano

Uma alternativa para diminuir os custos energéticos para a produção de hidrogênio é o processo de oxidação parcial do metano, que tem recebido considerável atenção por ser um processo mais econômico energeticamente para a geração de H₂, se comparado com a reação de reforma a vapor do metano (CORBO e MIGLIARDINI, 2007). Neste processo, o metano é oxidado para a produção de CO e H₂ de acordo com a Equação 2.4. A oxidação parcial do metano é uma reação moderadamente exotérmica. Entretanto, a reação de reforma a vapor do metano produz uma razão H₂/CO superior à oxidação parcial, favorecendo a produção de hidrogênio.



Os catalisadores utilizados no processo de oxidação parcial do metano, assim como na reforma a vapor do metano, são, normalmente, a base de metais nobres como Pt, Rh, Ru e Pd, mas catalisadores suportados a base de Ni também podem ser utilizados na oxidação parcial catalítica (CORBO e MIGLIARDINI, 2007; FRENI e colaboradores, 2000). Os catalisadores utilizados no processo de oxidação parcial do metano, assim como na reforma a vapor do metano, são, normalmente, a base de metais nobres como Pt, Rh, Ru e Pd, mas catalisadores suportados a base de Ni também podem ser utilizados na oxidação parcial catalítica (CORBO e MIGLIARDINI, 2007; FRENI e colaboradores, 2000). Alguns trabalhos da literatura indicam que a platina e o níquel são os metais mais indicados para a reação de oxidação parcial do metano, pois eles aumentam a atividade dos catalisadores em temperaturas menores (DONG e colaboradores, 2002).

O Grupo de Catálise da Universidade Federal de Uberlândia tem estudado catalisadores de platina para a reação de oxidação parcial do metano desde o ano de 2003. Ao longo dos últimos anos, o grupo desenvolveu catalisadores de platina altamente ativos, estáveis e seletivos para a produção de hidrogênio. SILVA (2004) estudou o efeito do método de preparação e da razão Ce/Zr no comportamento de catalisadores Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃,

frente à reação de oxidação parcial do metano. Os catalisadores preparados por impregnação apresentaram melhor capacidade de armazenar oxigênio sendo que o maior valor foi observado para o catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Um estudo dos efeitos da temperatura de calcinação no desempenho do catalisador $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi realizado por MORTOLA (2006). O autor observou que as amostras calcinadas na temperatura de 1073 e 1173 K apresentaram melhores resultados durante a oxidação parcial do metano. SILVA (2007) analisou a influência do teor de platina em catalisadores $\text{Pt/Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e o efeito da adição de óxido de cério como elemento dopante à alumina. O autor observou que a adição de óxido de cério como dopante resultou em um melhor desempenho durante os testes catalíticos e um melhor resultado foi obtido para as amostras com teor de platina de 1,5%.

2.1.1.3 – Reforma Autotérmica do Metano

Outra alternativa para minimizar os custos energéticos para a produção de hidrogênio é uma combinação da reforma a vapor do metano com a oxidação parcial, na qual, a reforma do metano com vapor é realizada em presença de oxigênio (AYABE e colaboradores, 2003; HAGH, 2003; ROSTRUP-NIELSEN, 2000). O termo autotérmico é utilizado porque neste processo são realizadas reações exotérmicas e endotérmicas, e sua principal vantagem é que o calor gerado no processo pela oxidação parcial do metano pode ser aproveitado como fonte de energia para as reações endotérmicas, conforme apresentado nas reações a seguir (ROSTRUP-NIELSEN, 2000):



Além dessa vantagem, a reforma autotérmica pode promover a redução de pontos quentes (*hot spots*) provenientes da reação de oxidação parcial, evitando a desativação do catalisador por sinterização ou deposição de carbono (SOUZA e SCHMAL, 2005).

Os processos de reforma autotérmica do metano podem ser de dois tipos: o que envolve a reação exotérmica homogênea, ou seja, sem a presença de catalisador, e a endotérmica heterogênea, na qual há a presença de catalisador, e o outro em que ambas as reações são ocorrem na presença de catalisador, sendo que o primeiro tipo é o mais utilizado

industrialmente hoje. Este processo foi desenvolvido por Haldor Topsoe no final dos anos 50 e é usado desde então para a produção de gás de síntese. Entretanto, algumas inovações foram implementadas nos anos 90, incluindo a operação em baixas razões vapor/carbono e o desenvolvimento de novos projetos de queimadores, estabelecendo uma operação mais segura (AASBERG-PETERSEN e colaboradores, 2001). Neste processo, o metano é alimentado juntamente com água e oxigênio. Primeiramente o metano reage com o oxigênio em um grande vaso refratário, e sofre combustão não catalítica. Abaixo da região de combustão, no reator, um leito de catalisador de Ni realiza a reforma do metano que não foi queimado. As pressões de operação variam de 20 a 70 atm. As grandes vantagens deste processo são: a flexibilidade na alimentação e o fato de ser desnecessário o uso de combustível externo para a geração do calor, necessário para a reação (ARMOR, 1999). Em resumo, um reformador autotérmico deste tipo consiste em um vaso refratário compacto com um queimador, uma câmara de combustão e uma zona catalítica. A Figura 2.1 mostra um esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea (AASBERG-PETERSEN e colaboradores, 2003).

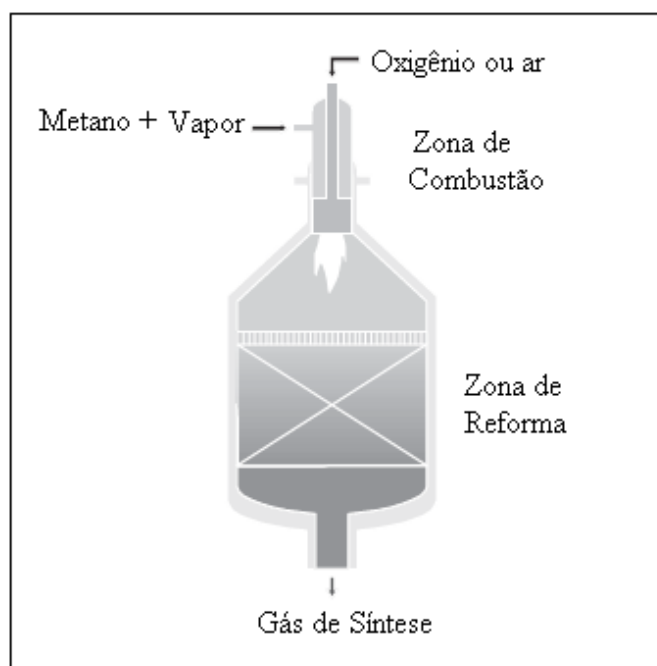


Figura 2.1 – Esquema de um reator autotérmico com combustão homogênea e reforma heterogênea (AASBERG-PETERSEN e colaboradores, 2003).

O processo de reforma autotérmica no qual ambas as reações são heterogêneas, ainda não é aplicado industrialmente por não ser totalmente compreendido. Não existem muitos

estudos sobre este processo, sendo que a grande parte dos que existem são teóricos e ainda não trazem muitos dados experimentais. Além disso, não existe consenso sobre o mecanismo do processo, eficiência de catalisadores e possibilidade de formação de coque. Este processo ocorre na presença de um catalisador, o qual controla o caminho da reação e, portanto, determina a extensão da oxidação parcial e da reforma do metano. A reforma absorve o calor gerado pela oxidação, limitando a temperatura máxima do reator. Os mesmos catalisadores ativos para a oxidação parcial e para a reforma a vapor do metano são os estudados para aplicação em reforma autotérmica do metano.

2.1.2 – Reações de Reforma do Etanol

Atualmente, existem muitos grupos de pesquisas interessados na reforma do etanol. Este pode se tornar um importante processo industrial, principalmente em países produtores de cana-de-açúcar, como é o caso do Brasil. O etanol pode ser convertido a hidrogênio através das reações de oxidação parcial (SILVA e colaboradores, 2008), reforma a vapor (LIBERATORI e colaboradores, 2007) ou da reforma autotérmica (BISWAS e KUNZRU, 2008). Como já mencionado no Capítulo 1, o etanol produz uma fonte de energia ambientalmente correta que pode reduzir significativamente a emissão de gases que provocam o efeito estufa. Sabe-se também, que o hidrogênio produzido a partir de etanol pode ser considerado como um vetor energético “neutro” em termos de emissão de CO₂. Além disso, como o etanol não contém heteroátomos e metais, o uso deste como fonte de energia não resulta na emissão de SO_x, material particulado e outras substâncias tóxicas. Em adição, o etanol é um hidrocarboneto oxigenado, o qual leva a uma combustão completa durante sua aplicação para a produção de energia. Como tal, pouco ou nenhum CO é produzido. Estas qualidades fazem com que o hidrogênio produzido pela reforma do etanol possa vir a ser um excelente vetor energético (ABOUDHEIR e colaboradores, 2006).

As condições reacionais e o catalisador utilizado durante a reação de reforma do etanol podem favorecer rotas específicas deste processo. Independente do tipo de reação de reforma do etanol utilizada (reforma a vapor, oxidação parcial ou reforma autotérmica do etanol), as reações representadas na Figura 2.2 podem ocorrer durante este processo.

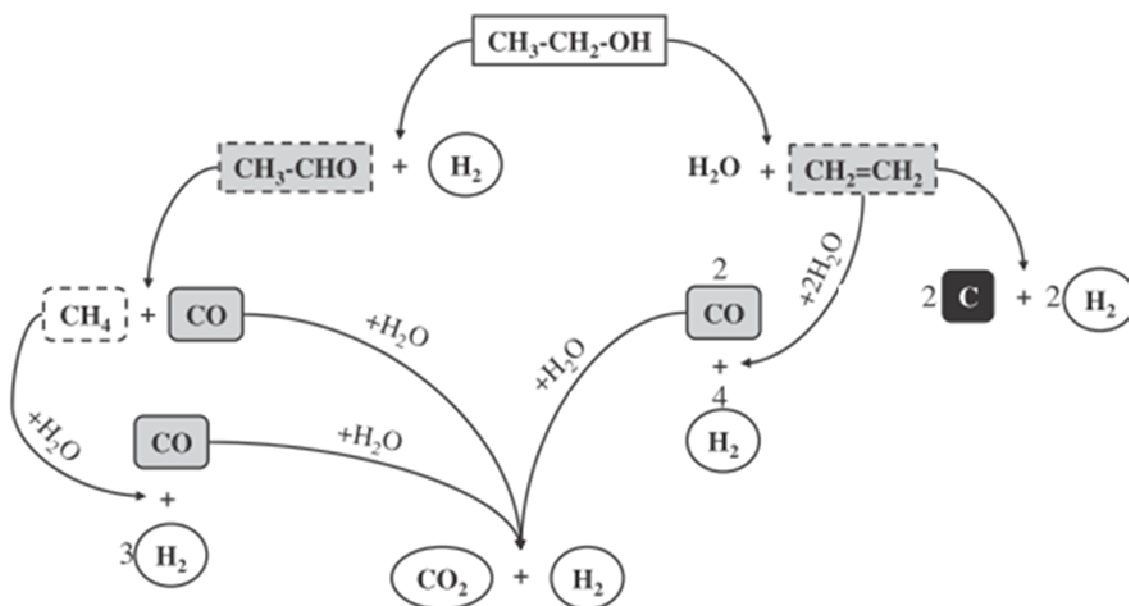


Figura 2.2 – Reações básicas que podem ocorrer durante a reação de reforma do etanol (VIZCAÍNO e colaboradores, 2007).

A reação de desidrogenação produz acetaldeído como produto intermediário (Equação 2.6), o qual pode sofrer decarbonização para formar metano e monóxido de carbono (Equação 2.7). Metano pode reagir através da reforma a vapor gerando hidrogênio e monóxido de carbono (Equação 2.1).



Por outro lado, a reação de desidratação do etanol produz etileno como produto intermediário (Equação 2.8), o qual pode ser facilmente transformado em carbono que é depositado na fase ativa do catalisador (Equação 2.9). O etileno também pode reagir com água na reação de reforma a vapor, produzindo hidrogênio e CO (Equação 2.10).



O monóxido de carbono gerado nos passos mencionados acima pode ser subsequente transformado em CO₂ através da reação de deslocamento gás-água (Equação 2.2), o qual pode produzir mais hidrogênio.



2.1.2.1 – Reforma a Vapor do Etanol

Entre os processos de reforma de etanol para a produção de hidrogênio, a reação de reforma a vapor é o processo que tem recebido maior atenção. A reação global da reforma a vapor do etanol pode ser representada pela Equação 2.11, na qual pode haver um rendimento teórico de 6 mols de hidrogênio por mol de etanol (IOANNIDES, 2001).

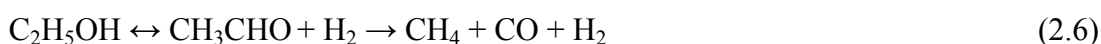


Porém, este processo não forma apenas os produtos desejados, CO₂ e H₂. A reação de reforma geralmente ocorre em duas etapas: (i) uma etapa endotérmica a alta temperatura (reforma a vapor), na qual etanol é convertido em uma mistura de gases de H₂, CO, CO₂, CH₄ e H₂O não reagida e (ii) uma etapa subsequente, a baixa temperatura, que corresponde à reação de deslocamento gás-água (shift), na qual CO é reagido com H₂O e forma H₂ e CO₂ (IOANNIDES, 2001). No entanto, o interesse deste trabalho se concentra na primeira etapa deste processo, ou seja, na reação de reforma a vapor propriamente dita.

A reforma a vapor do etanol, assim como essa reação para outros combustíveis, é um processo endotérmico, e calor tem que ser fornecido ao sistema. Este fornecimento de calor pode ser de um modo externo ou de um modo interno. Na reforma em que o calor é fornecido externamente, o combustível é queimado com o intuito de fornecer o calor necessário. Quando este combustível é proveniente de gases não convertidos no processo de reforma, o processo é considerado economicamente viável. No caso da reforma em que o calor é fornecido internamente, o ar é co-alimentado com etanol e água e o calor é fornecido por combustão de uma fração de etanol (IOANNIDES, 2001). IOANNIDES e NEOPHYTIDES (2000) observaram que as condições de trabalho mais favoráveis para a produção de hidrogênio, para ambas as maneiras de fornecimento de calor, residem em trabalhar a uma

pressão próxima a pressão atmosférica, temperatura de aproximadamente 900 K e razão de alimentação água/etanol estequiométrica (3/1).

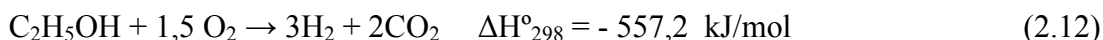
A reação de reforma a vapor do etanol em fase homogênea, isto é, sem a presença de um catalisador, foi realizada em função da temperatura por LIBERATORI e colaboradores (2007). Os resultados revelaram que a taxa de reação na fase homogênea se torna significativa em temperaturas maiores que 890 K. A formação de acetaldeído se inicia a temperaturas mais baixas, e a seletividade máxima para acetaldeído é atingida a aproximadamente 900 K. Acima desta temperatura, as seletividades para CO, metano, e etileno aumentam. O CO e o metano são formados em quantidades equimolares. Estes resultados sugerem que os produtos principais na fase homogênea são formados pela desidratação do etanol à etileno, Equação 2.8, e pela desidrogenação do etanol em acetaldeído, Equação 2.6, o qual se decompõe em CO e CH₄.



Os autores observaram ainda que, para experimentos variando a razão molar H₂O/Etanol entre 2 e 6, as taxas de reação na fase homogênea são independentes desta razão molar H₂O/Etanol.

2.1.2.2 – Oxidação Parcial do Etanol

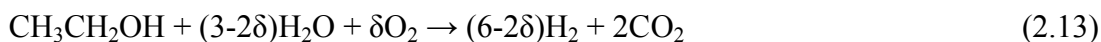
Entre os processos de produção de hidrogênio a partir de etanol, a reação de oxidação parcial do etanol tem recebido menor atenção, apesar de ser considerada uma reação interessante por alguns autores (MATTOS e NORONHA, 2005). Esta reação pode ser representada pela Equação 2.12 como apresentado por BI e colaboradores (2007).



Dentre as vantagens desta reação sobre a reação de reforma a vapor, se destaca o fato de o reator de oxidação parcial ser mais compacto que o reformador a vapor, visto que não precisa de adição indireta de calor via um trocador de calor (MATTOS e NORONHA, 2005).

2.1.2.3 – Reforma Autotérmica do Etanol

A reforma autotérmica do etanol ou reforma a vapor oxidativa, que pode ser representada pela Equação 2.13, é uma combinação das reações de reforma a vapor e oxidação parcial do etanol. Este processo é mais efetivo e de maior eficiência energética que a reação de reforma a vapor do etanol convencional (KUGAI e colaboradores, 2006).



para $\delta=0,6$; $\Delta H^\circ_{298} = +4,4 \text{ kJ/mol}$

O termo reforma autotérmica também é usado em processos nos quais as reações de reforma a vapor e oxidação parcial do etanol não ocorrem de forma acoplada. CASANOVAS e colaboradores (2008) estudaram a reforma autotérmica do etanol em um micro-reator de “dois-lados”. Os micro-canais de um lado do reator foram recobertos com catalisador de Co/ZnO para conduzir a reação de reforma a vapor do etanol a baixa temperatura, enquanto que os micro-canais do outro lado do reator foram recobertos com catalisador de CuMnO_x para que ocorresse oxidação completa do etanol. O processo foi denominado autotérmico porque o calor formado durante a combustão do etanol foi usado para manter a demanda de calor da reação endotérmica.

Uma análise termodinâmica para a reação de reforma autotérmica do etanol, com a reforma a vapor e a oxidação parcial do etanol acopladas, foi realizada por FIERRO e colaboradores (2005). Como pode ser observado na Figura 2.3, os autores analisaram o efeito da temperatura de reação nas frações molares de produtos e reagentes no equilíbrio termodinâmico. Os autores observaram que a temperatura tem um efeito significativo nas concentrações de equilíbrio dos produtos. Etanol e oxigênio foram completamente convertidos na faixa de temperatura estudada. Com o aumento da temperatura de reação, a seletividade para hidrogênio aumenta e atinge um máximo igual a 1 a partir de 1023 K, temperatura esta que coincide com a temperatura de desaparecimento total do metano. A seletividade para formação de CO_2 é constante antes de 573 K, com um máximo a uma temperatura próxima a 773 K e um decréscimo a altas temperaturas. A seletividade para metano diminui com a temperatura, enquanto que a seletividade para CO aumenta. Não foi observada a formação de produtos do tipo C_2 , já que estes não são termodinamicamente favorecidos.

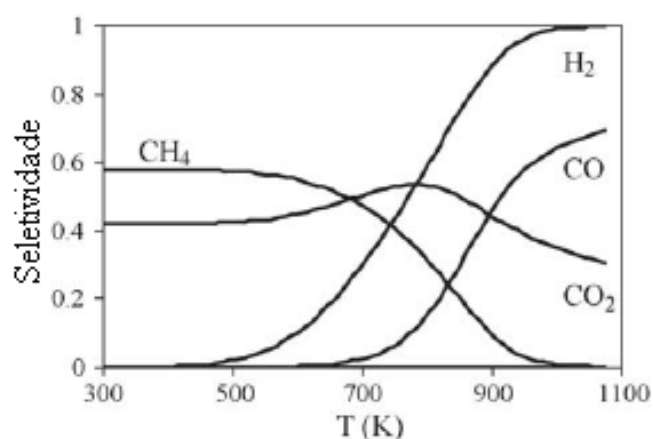


Figura 2.3 – Efeito da temperatura do reator nas seletividades de equilíbrio para os produtos da reação para a reforma autotérmica do etanol ($O_2/EtOH=0,68$ e $H_2O/EtOH=1,6$; 1 atm). (FIERRO e colaboradores, 2005).

2.2 – Catalisadores Ativos para os Processos de Produção de Hidrogênio

A escolha do catalisador é de fundamental importância para a tecnologia de reforma, pois a ele cabe o papel de maximizar a formação de hidrogênio e minimizar a formação de subprodutos e coque. O catalisador deve ser estável em altas temperaturas e pressões, e ter resistência mecânica sem que haja sinterização (LISBOA, 2005).

2.2.1 – Catalisadores Ativos para as Reações de Reforma do Metano

Para que as reações de reforma a vapor e oxidação parcial do metano ocorram, um dos passos fundamentais consiste na adsorção e dissociação do metano. Estudos mostram que a ligação metano-catalisador é muito fraca, uma vez que a molécula saturada é bastante estável. LIAO e ZHANG (1998) analisaram os valores da entalpia de dissociação do metano para diferentes metais e observaram que a dissociação do metano no níquel e no ródio é termodinamicamente mais favorável nestes metais que em outros metais, como ouro, paládio e platina. Além disso, eles verificaram que os átomos metálicos da parte superior de uma partícula são levemente mais favoráveis à adsorção desta molécula do que os átomos dos vales. A ligação pode ocorrer via metal-H ou metal-C.

Industrialmente, catalisadores a base de níquel são amplamente utilizados nos processos de produção de hidrogênio através da reação de reforma a vapor do metano, uma

vez que oferecem uma atividade catalítica apreciável, uma boa estabilidade e um baixo preço (CORBO e MIGLIARDINI, 2007; FRENI e colaboradores, 2000; LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2005).

AYABE e colaboradores (2003) no estudo da atividade catalítica de 2% em peso de diferentes metais suportados em alumina na reação de reforma autotérmica do metano, verificaram uma sequência de atividade em que o $Rh > Pd > Ni > Pt > Co$. As condições de reação foram 16,7% de CH_4 , 1,7% de O_2 , 41,6% de H_2O e 40% N_2 . Os autores analisaram também a atividade do catalisador 10%Ni/ Al_2O_3 e observaram que este catalisador apresentou maior atividade que o catalisador 2%Rh/ Al_2O_3 , conforme apresentado na Figura 2.4. Este resultado indica que o catalisador de níquel apresentou uma boa relação atividade/custo, sendo muito eficaz para a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma do metano.

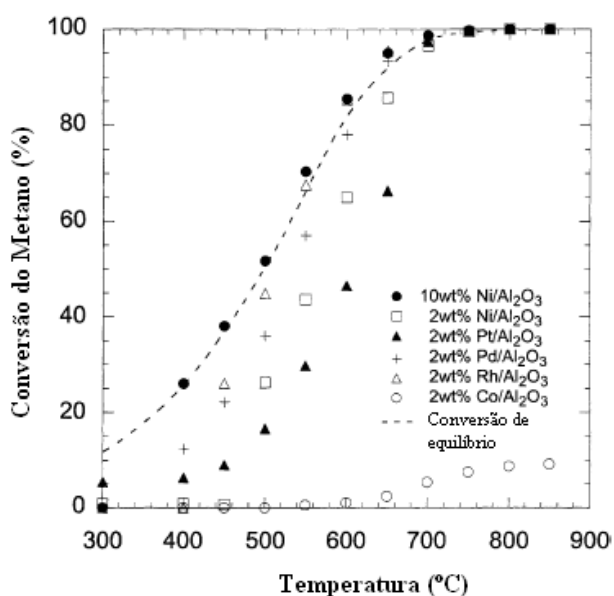


Figura 2.4 – Conversão do metano em função da temperatura de reação para diferentes catalisadores perante a reforma autotérmica do metano. Condição reacional: 16,7% de CH_4 , 1,7% de O_2 , 41,6% de H_2O e 40% N_2 (AYABE e colaboradores, 2003).

2.2.2 – Catalisadores Ativos para as Reações de Reforma do Etanol

As reações de reforma do etanol incluem diversos passos catalíticos como: (i) desidrogenação do etanol, (ii) quebra da ligação carbono-carbono por intermédio da superfície para produzir CO e CH_4 e, (iii) reforma a vapor dos produtos intermediários C_1 para gerar

hidrogênio. A influência da natureza de ambos, metal e suporte, nas características do catalisador de metal suportado e a escolha destes elementos são os fatores chave para o desenvolvimento de catalisadores suportados que satisfazem os requisitos acima (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ e colaboradores, 2007). De acordo com a literatura, diferentes metais (Ni, Co, Rh) depositados em suportes óxidos (Al_2O_3 , La_2O_3) têm sido apresentados como sendo ativos na reação de reforma do etanol. Entre os metais de transição, a alta atividade na quebra das ligações C-C e o custo relativamente baixo do níquel faz com que este seja uma fase ativa apropriada para as reações de reforma do etanol (SÁNCHEZ-SÁNCHEZ e colaboradores, 2007). Como já pode ser observado, cada catalisador induz diferentes etapas e, mais ainda, a seleção de um catalisador apropriado tem um papel fundamental nos processos de reforma tanto do metano quanto do etanol para a produção de hidrogênio e inibição da formação de coque (NI e colaboradores, 2007).

Assim como para os processos de reforma do metano, catalisadores de níquel suportados em alumina também têm recebido grande atenção nos processos de reforma do etanol, visto que o níquel favorece a ruptura da ligação C-C (NI e colaboradores, 2007).

AUPRÊTRE e colaboradores (2002) analisaram a atividade catalítica de diferentes metais suportados em alumina frente à reação de reforma a vapor do etanol (Tabela 2.1). Os autores observaram que a 973 K e sob pressão atmosférica, catalisadores de Rh e Ni suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentaram claramente como sendo os catalisadores mais ativos e seletivos na reação de reforma a vapor do etanol.

FIERRO e colaboradores (2005) estudaram catalisadores a base de níquel, com teores de 11 e 20% em peso deste metal, suportados em alumina. A Figura 2.5 apresenta as seletividades para os produtos na reação de reforma oxidativa do etanol para os dois catalisadores. Os autores observaram que o teor de níquel influencia fortemente as seletividades para a formação dos produtos. Para o catalisador com 20% de Ni, as seletividades para formação de H_2 e CO aumentam enquanto as seletividades para CH_4 e CO_2 diminuem com o aumento da temperatura. O catalisador com 11% de Ni apresentou menor seletividade para H_2 devido à maior seletividade para formação de produtos do tipo C_2 .

Tabela 2.1 – Reforma a vapor do etanol a 973 K sob condições de reação estequiométricas ($n(\text{H}_2\text{O}) = 3$, $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1$) para diferentes catalisadores (AUPRÊTRE e colaboradores, 2002).

	Composição da Fase Gasosa (%)						Rendimento	Seletividade
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	para H ₂ (g h ⁻¹ g ⁻¹ _{cat})	para CO ₂ (%)
Equilíbrio	69,2	10	20	0,8	0	0	-	33
Termodinâmico								
1%Rh/ γ -Al ₂ O ₃	72	21	7	0	0	0	2,3	75
1%Pt/ γ -Al ₂ O ₃	46	7	13	12	21	1	0,6	35
0,75%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	55	2	18	15	9	1	1,1	10
0,67%Ru/ γ -Al ₂ O ₃	38	2	9	12	38	1	0,3	18
9,7%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	70,5	18	11	0,5	0	0	3,1	62
9,1%Cu/ γ -Al ₂ O ₃	40	1	12	21	23	1	0,4	8
9,8%Zn/ γ -Al ₂ O ₃	42	0	16	21	20	1	0,4	0
8,7%Fe/ γ -Al ₂ O ₃	44	5	10	20	20	1	0,3	33

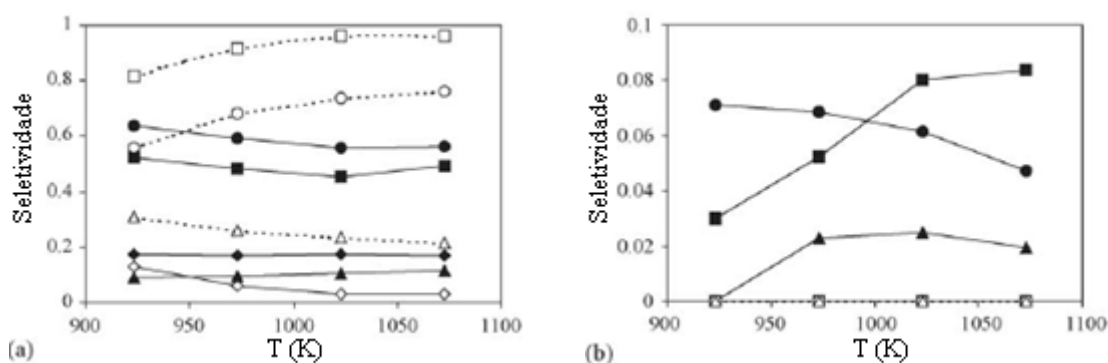


Figura 2.5 – Seletividades para os produtos da reforma oxidativa do etanol para 11% Ni (símbolos preenchidos) e 20% Ni (símbolos abertos) em diferentes temperaturas de reação: (a) (■) H₂, (●) CO, (▲) CO₂, (◆) CH₄; (b) (■) C₂H₄, (●) C₂H₆, (▲) C₂H₄O (FIERRO e colaboradores, 2005).

O trabalho apresentado por BISWAS e KUNZRU (2007) mostra a influência do teor de Ni em suportes CeZrO₂ na reação de reforma a vapor de etanol. Os autores utilizaram

teores de níquel de 10, 20, 30 e 40% em peso em diferentes temperaturas de reação como pode ser visto na Figura 2.6.

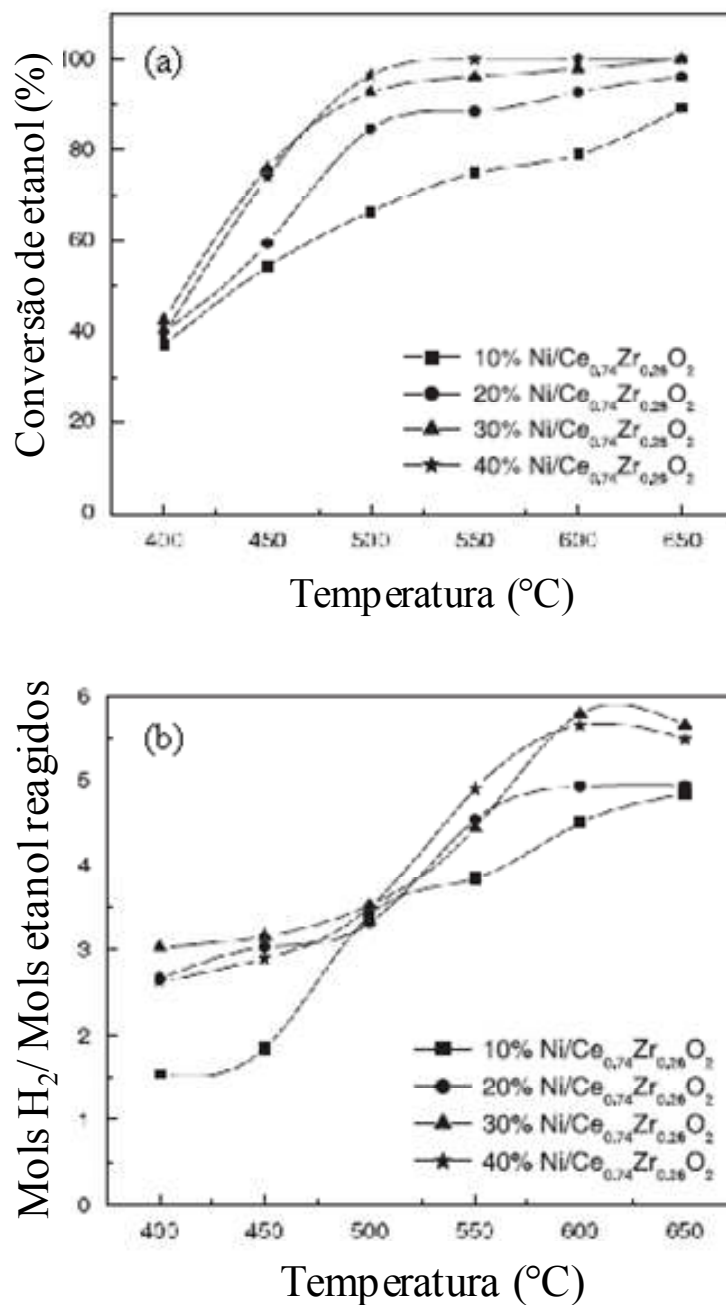


Figura 2.6 – (a) Conversão de etanol e (b) seletividade para H₂ com a temperatura de reação em catalisadores de Ni/Ce_{0.74}Zr_{0.26}O₂ com diferentes teores de metal (BISWAS e KUNZRU, 2007).

Os autores notaram uma maior conversão de etanol em temperaturas mais elevadas. Acima de 600°C, os catalisadores com 30 e 40% de Ni apresentaram conversões de etanol próximas. Para todos os teores de metal, a seletividade para H₂ foi baixa para temperaturas inferiores a 500°C e aumentou significativamente para temperaturas acima de 550°C. As seletividades para H₂ obtidas para 30 e 40% de Ni foram similares acima de 550°C e próximas a 5,5 mols de hidrogênio por mols de etanol reagidos. Este resultado é oposto ao obtido por outros trabalhos encontrados na literatura, que reportam que para catalisadores de Ni/Al₂O₃, um aumento no teor de níquel resulta em uma redução na seletividade para H₂ (AKANDE e colaboradores, 2005).

Estes resultados indicam mais uma vez, que os catalisadores de níquel são muito eficazes para a produção de hidrogênio a partir das reações de reforma do metano e do etanol. Entretanto, eles são insatisfatórios com respeito à formação de coque, que é a principal causa de desativação de catalisadores (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2005; WANG e LU, 1998). Desta forma, outras propriedades além da fase metálica devem ser analisadas para se obter catalisadores com boa atividade, mas também com uma alta estabilidade frente às condições reacionais que serão submetidos.

2.2.3 – Suportes

Estudos recentes demonstraram que o suporte tem um papel muito importante na reação de reforma do metano e do etanol, e que ele pode influenciar de maneira significativa na atividade e estabilidade do catalisador (ROH e colaboradores, 2001; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ e colaboradores, 2007). Muitos catalisadores comerciais são preparados com suportes que apresentam uma interação com a fase metálica. Estudos mostraram que esse fator pode ser responsável por uma inibição na sinterização da fase metálica (LISBOA, 2005). Suportes como alumina (Al₂O₃), que são considerados relativamente mais baratos do que outros sistemas, são empregados em catalisadores de níquel a fim de minimizar custos com promotores. Além disso, a alumina proporciona alta área superficial ao catalisador, o que vem a melhorar a dispersão do metal.

Como dito antes, em alguns catalisadores existem interações metal-suporte. No caso de catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃, é comum ocorrer reações concorrentes na superfície da alumina quando esta é impregnada com íons Ni²⁺ e aquecido a temperaturas acima de 600 °C. Uma das

reações produz o composto NiAl_2O_4 , denominado aluminato de níquel (Equação 2.14). A outra reação leva à segregação de óxido de níquel livre (DIAS, 2005). A formação de aluminato de níquel faz com que a redução do óxido de níquel presente na amostra seja difícil de ocorrer em baixas e moderadas temperaturas.



AYABE e colaboradores (2003) estudaram o efeito do suporte em catalisadores de níquel para a reação de reforma autotérmica do metano (Figura 2.7). Os autores observaram que as amostras 10wt%Ni/ Al_2O_3 e 10wt%Ni/ ZrO_2 apresentaram atividades catalíticas semelhantes. Já a amostra 10wt%Ni/ SiO_2 apresentou uma conversão de metano mais baixa. Os autores atribuíram a baixa atividade do catalisador 10wt%Ni/ SiO_2 a uma dissolução do óxido de níquel na matriz da sílica durante o processo de preparação.

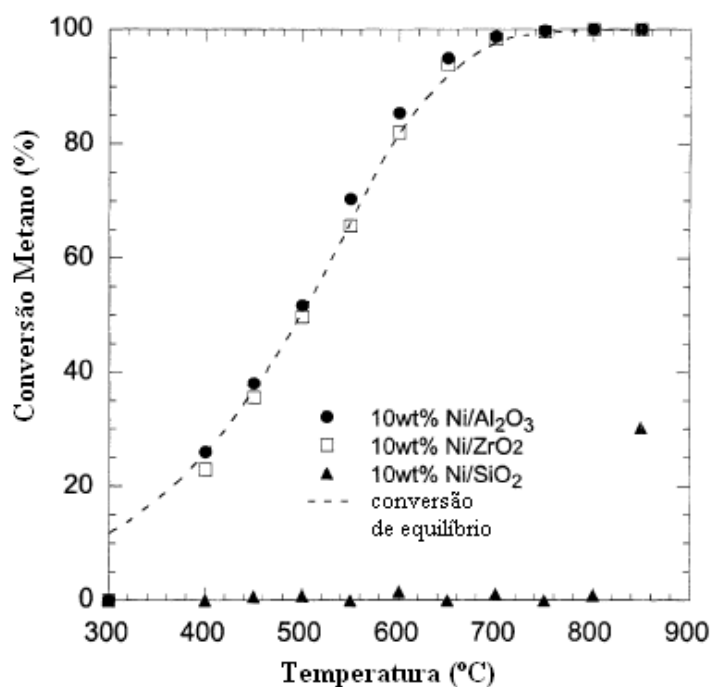


Figura 2.7 – Conversão do metano em função da temperatura para catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 e SiO_2 (AYABE e colaboradores, 2003).

ALBERTON e colaboradores (2007) estudaram catalisadores com diferentes teores de níquel em dois tipos de alumina. A Figura 2.8 apresenta as frações molares durante a

reação de reforma a vapor de etanol para os catalisadores (a) 16%Ni/ γ -Al₂O₃ e (b) 16%Ni/ α -Al₂O₃ nas mesmas condições reacionais. Os autores observaram que os catalisadores preparados em γ -Al₂O₃, com alta área superficial de 190 m²/g, apresentaram maior atividade catalítica que as amostras preparadas em α -Al₂O₃, com área superficial de aproximadamente 10 m²/g. Esse resultado foi atribuído à menor dispersão de níquel nos catalisadores suportados em α -Al₂O₃. Os autores notaram também, que os catalisadores com teores de 8 e 16% de níquel apresentaram desempenhos semelhantes, não justificando o uso de uma maior quantidade de metal.

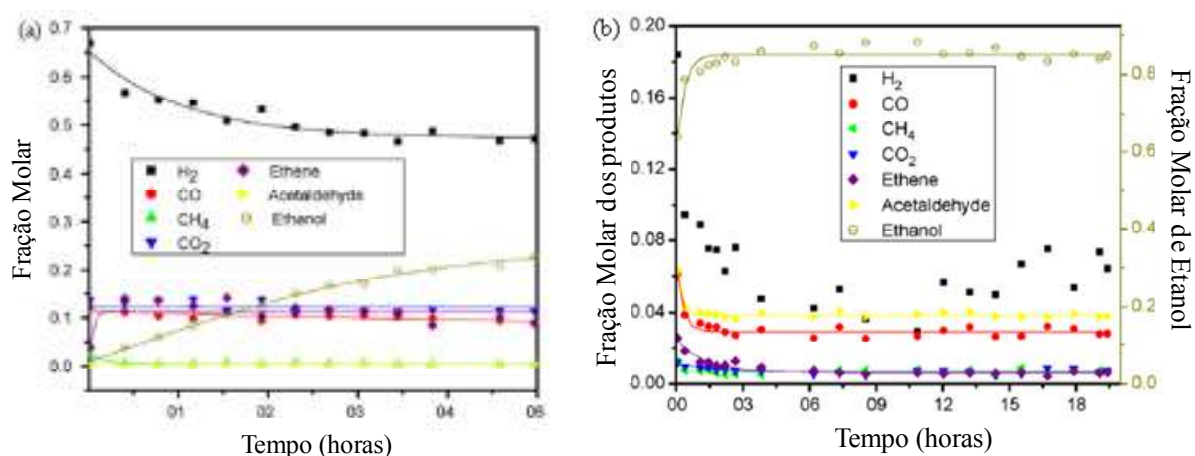


Figura 2.8 – Fração molar para os catalisadores (a) 16%Ni/γ-Al₂O₃ e (b) 16%Ni/α-Al₂O₃ (ALBERTON e colaboradores, 2007).

O uso de óxidos redutíveis como o CeO₂ e o CeZrO₂ também tem sido estudados frente as reações de reforma do metano e do etanol na tentativa de minimizar a formação de carbono (ROH e colaboradores, 2001; BISWAS e KUNZRU, 2007). O CeO₂ foi estudado primeiramente em catalisadores automotivos para controle de emissões, devido a sua alta capacidade de armazenamento e liberação de oxigênio em sua rede cristalina. A capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) é crucial para o controle da razão entre oxidantes e redutores na exaustão (ESCRITORI, 2007). A facilidade de armazenar e doar oxigênio para a superfície catalítica é atribuída à estrutura do óxido de cério, que permite uma rápida formação de óxido não estequiométrico entre CeO₂ e Ce₂O₃. Em atmosferas redutoras, o oxigênio é retirado da rede cristalina gerando vacâncias e formando Ce₂O₃.

Alguns trabalhos encontrados na literatura (HORI e colaboradores, 1998; ESCRITORI e colaboradores, 2008) mostraram que a adição de ZrO₂ ao CeO₂ proporciona um aumento na

redutibilidade e conseqüentemente, na capacidade de armazenamento de oxigênio da céria. Este resultado foi relacionado à substituição parcial do Ce^{4+} pelo Zr^{4+} na estrutura cristalina do CeO_2 . Como o zircônio apresenta menor tamanho de cristal que o cério, houve a formação de defeitos na rede cristalina, resultando na formação de uma solução sólida. A formação ou não de uma solução sólida em catalisadores contendo o óxido misto de cério e zircônio é um fator altamente relevante, pois as propriedades de armazenamento de oxigênio são funções da formação de uma solução sólida (HORI e colaboradores, 1998).

ROH e colaboradores (2001) analisando catalisadores de níquel suportados em diferentes materiais observaram que, para as reações de reforma do metano, o catalisador $15\%\text{Ni}/\text{CeZrO}_2$ apresentou maior atividade catalítica nas condições reacionais estequiométricas, conforme é apresentado na Figura 2.9. Os autores observaram que as maiores conversões foram para a reação de reforma autotérmica do metano, mas, independente da reação, o catalisador suportado em óxido misto de cério e zircônio apresentou maiores valores de conversão do metano. Os autores esquematizaram o efeito do suporte nas reações de reforma, como apresentado na Figura 2.10.

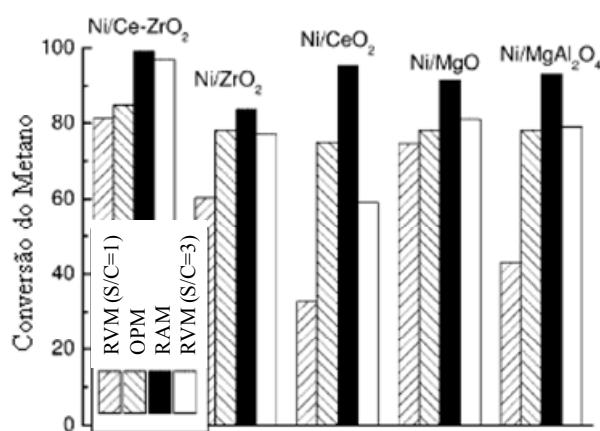


Figura 2.9 – Conversão do metano para as reações de reforma a vapor (RVM), oxidação parcial (OPM) e reforma autotérmica do metano (RAM) em catalisadores de níquel suportado (ROH e colaboradores, 2001).

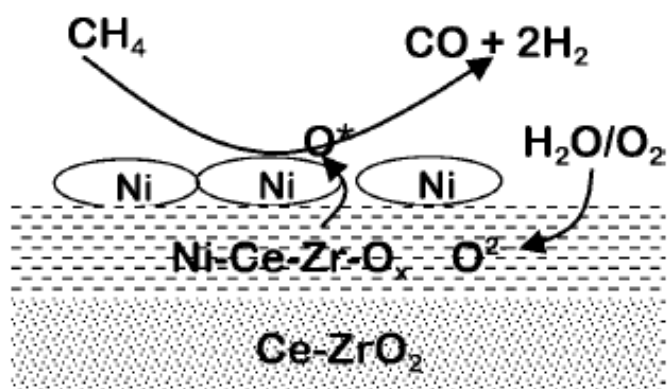


Figura 2.10 – Esquema da produção de gás de síntese em catalisadores Ni/CeZrO₂ (ROH e colaboradores, 2001).

A Figura 2.10 representa as várias camadas do catalisador. A camada superior representa o níquel em partículas relativamente livres, em uma camada intermediária estão as partículas de níquel com forte interação com o suporte, representada por Ni-Ce-Zr-O_x, tudo isto sustentado pelo suporte CeZrO₂. A alta capacidade de armazenamento de oxigênio do cério é baseada na habilidade de estocar e liberar, reversivelmente, uma grande quantidade de oxigênio, respondendo às condições da reação. Em condições redutíveis, o cério é parcialmente reduzido e produz espécies ativas de oxigênio a partir da água, o qual reage com depósitos de carbono.

Em continuidade a este trabalho, ROH e colaboradores (2003) avaliaram o efeito de suportes contendo alumina em catalisadores de níquel frente às reações de oxidação parcial, reforma a vapor e reforma autotérmica do metano (Figura 2.11). O catalisador contendo CeZrO₂ mostrou-se altamente ativo para todos os processos, e os autores atribuíram à mínima conversão observada para os catalisadores suportados em alumina à formação de aluminato de níquel. Os autores avaliaram ainda o efeito do teor de níquel em catalisadores suportados em CeZrO₂/θ-Al₂O₃ frente a reação de reforma a vapor do metano, conforme está apresentado na Figura 2.12.

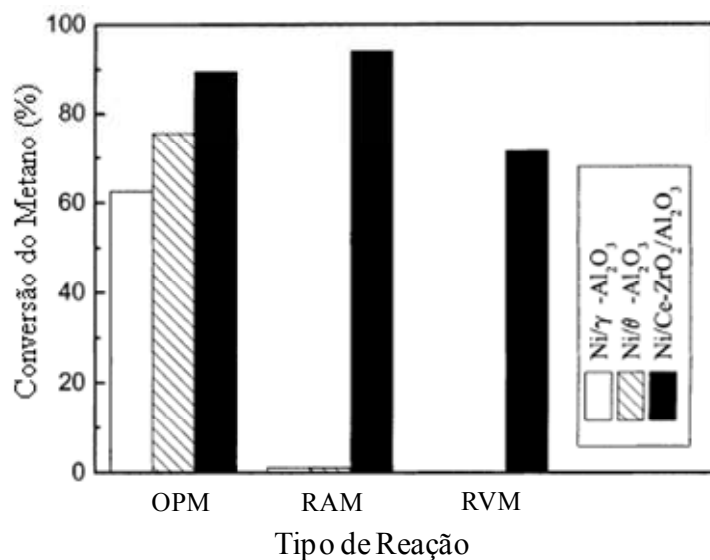


Figura 2.11 – Atividades dos catalisadores em função do tipo de reação, oxidação parcial (OPM), reforma autotérmica (RAM) e reforma a vapor do metano (RVM), para catalisadores de níquel suportados (3% de níquel em peso). Condições de reação: CH₄ = 30 mL/min, 50 mg de catalisador, OPM: CH₄/O₂ = 2, RVM: CH₄/H₂O = 1, RAM: CH₄/H₂O/O₂ = 2:2:1, T = 1023 K, P = 1 atm, tempo de reação: 10 h (ROH e colaboradores, 2003).

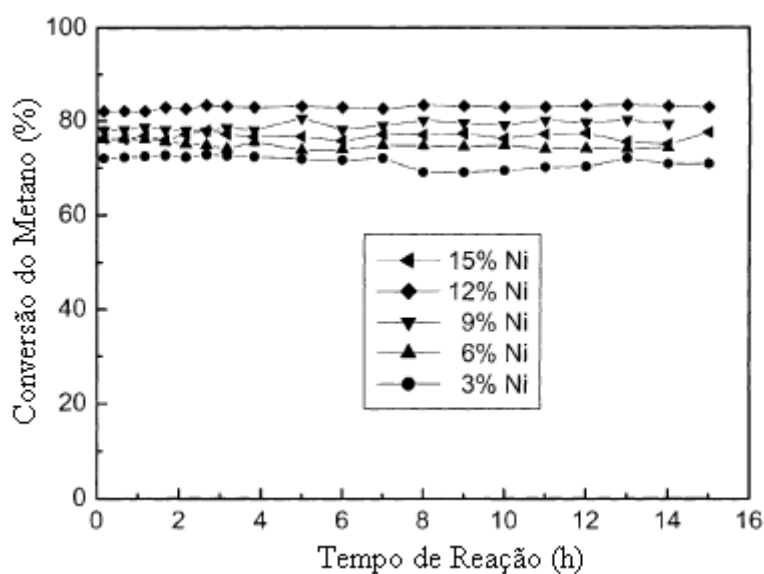


Figura 2.12 – Conversão de metano em função do tempo de reação para catalisadores de Ni/CeZrO₂/θ-Al₂O₃, com diferentes teores nominais de níquel, na reforma a vapor do metano. Condições de reação: P = 1 atm, T = 1023 K, H₂O/CH₄ = 1, GHSV = 72000 mL/gcat*h ((ROH e colaboradores, 2003).

De acordo com os resultados apresentados pela Figura 2.12, o catalisador contendo 12% em peso de níquel foi o mais ativo, com conversão de metano de 83%, e a mais alta seletividade para hidrogênio entre eles: 85%. Por fim, as reações de oxidação parcial, reforma a vapor e reforma autotérmica do metano, foram estudadas utilizando os catalisadores 12% Ni/CeZrO₂/θ-Al₂O₃ e Ni/CeZrO₂. A Tabela 2.2 apresenta valores médios de atividade, seletividades e Razão H₂/CO encontradas para estas amostras. Os autores concluíram que a interação entre níquel e CeZrO₂ teve um efeito preventivo na formação de espécies NiAl₂O₄, que são inativas nas reações de reforma do metano, e ainda, que o óxido forneceu mobilidade de oxigênio para a reação. A não formação de espécies de NiO de alta interação com o suporte foi favorável aos sistemas Ni/CeZrO₂/θ-Al₂O₃, resultando em alta estabilidade e atividade nas reações testadas. O melhor catalisador foi aquele que teve o teor de 12% em peso de níquel, e a combinação entre as reações oxidação parcial e reforma a vapor do metano resultou em vantagens, como alta eficiência energética, aumentando a conversão de metano.

Tabela 2.2 – Comparação entre as atividades na oxidação parcial (OPM), reforma a vapor (RVM) e reforma autotérmica do metano (RAM) das amostras 12%Ni/CeZrO₂/θ-Al₂O₃ (A) e Ni/CeZrO₂ (B), conforme o tipo de reação (ROH e colaboradores, 2003).

Reação	Conversão CH ₄ (%)		Seletividade para CO (%)		H ₂ /CO	
	A	B	A	B	A	B
OPM	92	85	86	76	2	2,1
RVM	83	81	78	78	3	3,3
RAM	99	99	71	68	3	3,4

Catalisadores de níquel suportados em óxidos a base de cério e cério-zircônio já vêm sendo estudados pelo Grupo de Catálise da Universidade Federal de Uberlândia desde o ano de 2005. ESCRITORI e colaboradores (2009), utilizando catalisadores de Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ com teor de 10% de níquel, mostraram que o uso de CeO₂ e CeZrO₂ teve um importante papel na estabilidade das amostras frente a reação de reforma autotérmica do metano, ajudando na regeneração da superfície catalítica, devido as suas propriedades redox. Os autores observaram também que a amostra Ni/CeZrO₂/Al₂O₃ exibiu a melhor atividade frente a reação de reforma autotérmica do metano entre os catalisadores estudados, e esta melhor

atividade foi coerente com os resultados de redução à temperatura programada, já que este catalisador apresentou uma maior redutibilidade, além de uma boa dispersão.

Na literatura, existem também outros trabalhos que relataram o comportamento do sistema cério-zircônio em reações de reforma do metano. Em todos eles observa-se que o sistema CeZrO_2 é eficiente tanto na manutenção da área metálica superficial como na retirada de depósitos carbonáceos da superfície catalítica (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2005; ROH e colaboradores, 2004; XU e WANG, 2005).

Alguns trabalhos encontrados na literatura, também apresentam o uso de óxidos redutíveis como CeO_2 e CeZrO_2 nas reações de reforma do etanol (BISWAS e KUNZRU, 2007). BISWAS e KUNZRU (2007) analisaram os catalisadores $30\%\text{Ni/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, com $x = 0; 0,26; 0,59; 0,84$ e 1 , frente à reação de reforma a vapor do etanol. Os autores utilizaram 100 mg de catalisador diluídos com 150 mg de quartzo para a realização dos testes catalíticos. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Os autores utilizaram uma razão $\text{EtOH/H}_2\text{O}$ de $1/8$, com uma alimentação total de líquido de $0,08\text{ mL/min}$ diluído com 50 mL/min de N_2 . A temperatura de reação foi variada de 400 a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

BISWAS e KUNZRU (2007) observaram a atividade catalítica dos catalisadores $\text{Ni-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ em 25 horas de reação de reforma a vapor do etanol. Inicialmente, a atividade teve uma queda considerável, mas depois de 4 horas, a taxa de desativação foi menor. Desta forma, os autores reportaram os dados para diferentes temperaturas depois de um tempo de 4 horas de reação (Tabela 2.3). Para a maioria dos catalisadores, os principais produtos foram H_2 , CO , CH_4 e CO_2 . Estes são produtos das reações de reforma a vapor e deslocamento gás-água que ocorrem simultaneamente no reator. Menores quantidades de subprodutos, como CH_3CHO , C_2H_4 , C_2H_6 e CH_3COCH_3 , também foram observadas em alguns catalisadores; suas concentrações mostraram uma forte dependência da temperatura de reação. Os melhores resultados foram obtidos para o catalisador $30\%\text{Ni/Ce}_{0,74}\text{Zr}_{0,26}\text{O}_2$. A maior seletividade para formação de hidrogênio ($5,8\text{ mol/mol}$ de etanol reagido) foi obtida em uma temperatura relativamente menor (próxima a $600\text{ }^\circ\text{C}$) o qual pode ser comparável com a seletividade teórica de $6,0\text{ mol}$ de hidrogênio por mol de etanol reagido. Nesta temperatura a conversão de etanol foi próxima a 100% e as seletividades de CO , CH_4 e CO_2 foram $0,47$; $0,35$ e $1,15\text{ mol/mol}$ de etanol reagido, respectivamente.

Tabela 2.3 – Efeito do suporte na conversão e distribuição dos produtos para os catalisadores 30%Ni/CeO₂-ZrO₂ (BISWAS e KUNZRU, 2007).

Catalisador	T (°C)	Conv. (%)	S= (mol de produto)/(mol de etanol reagido)							
			CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ CHO	CH ₃ COCH ₃	H ₂
Ni/CeO ₂	400	40,6	0,48	0,36	0,24	0,02	0,01	0,21	0,18	0,8
	450	56,0	0,44	0,40	0,41	0,02	0,01	0,19	0,12	2,0
	500	76,2	0,42	0,46	0,86	0,01	0,01	0,09	0,04	3,5
	550	91,1	0,40	0,41	1,07	0,01	0,01	0,03	0,01	3,7
	600	92,5	0,42	0,36	1,07	0,02	0,01	0,03	0,01	3,9
	650	93,1	0,44	0,35	0,99	0,05	0,01	0,04	0,0	4,4
Ni/Ce _{0,74} Zr _{0,26} O ₂	400	42,6	0,58	0,54	0,21	-	-	0,38	-	3,0
	450	76,0	0,48	0,50	0,78	-	-	0,11	-	3,2
	500	92,6	0,34	0,44	0,98	-	-	0,07	-	3,5
	550	96,0	0,42	0,41	1,06	-	-	0,03	-	4,4
	600	97,8	0,47	0,35	1,07	-	-	0,02	-	5,8
	650	99,9	0,51	0,21	1,29	-	-	0,00	-	5,7
Ni/Ce _{0,41} Zr _{0,59} O ₂	400	24,8	0,12	0,01	0,33	0,03	0,01	0,27	0,32	0,92
	450	31,6	0,01	0,01	0,45	0,03	0,01	0,29	0,28	0,97
	500	36,3	0,04	0,02	0,19	0,09	0,02	0,56	0,13	1,00
	550	46,2	0,07	0,06	0,16	0,16	0,03	0,59	0,05	1,16
	600	51,9	0,18	0,17	0,22	0,22	0,03	0,56	0,03	1,18
	650	80,2	0,40	0,32	0,41	0,16	0,01	0,32	0,00	1,33
Ni/Ce _{0,16} Zr _{0,84} O ₂	400	32,8	0,01	0,11	0,43	0,13	0,01	0,15	0,32	0,91
	450	40,9	0,01	0,01	0,49	0,10	0,01	0,14	0,32	1,27
	500	52,9	0,02	0,01	0,39	0,15	0,01	0,20	0,29	1,34
	550	53,7	0,24	0,13	0,19	0,34	0,03	0,46	0,05	1,36
	600	62,8	0,35	0,24	0,18	0,21	0,03	0,35	0,00	1,55
	650	88,9	0,44	0,37	0,38	0,26	0,03	0,15	0,00	2,14
Ni/ZrO ₂	400	85,0	0,58	0,63	0,54	-	-	0,10	0,03	2,10
	450	88,2	0,38	0,51	1,05	-	-	0,03	0,01	3,10
	500	92,2	0,33	0,45	1,14	-	-	0,02	0,01	3,80
	550	99,5	0,39	0,36	1,25	-	-	0,00	0,00	4,40
	600	100	0,49	0,23	1,28	-	-	0,00	0,00	5,20
	650	100	0,54	0,12	1,35	-	-	0,00	0,00	5,80

AUPRÊTRE e colaboradores (2002) analisaram a influência da natureza do metal (Rh, Pt, Ni, Cu, Zn e Fe) e o papel de diferentes suportes (γ -Al₂O₃, 12%CeO₂- γ -Al₂O₃, CeO₂, Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂) na reação de reforma a vapor do etanol. Os autores utilizaram uma massa de 40 mg de catalisador diluída em 360 mg de material inerte para cada teste. Antes dos testes as amostras foram reduzidas a 300 °C por 1 h sob fluxo de H₂. Foi usada uma mistura reacional contendo as proporções volumétricas de 12,8% C₂H₅OH, 38,4% H₂O e 48,8% N₂, com uma razão molar H₂O/Etanol de 3/1. Antes da análise cromatográfica, os vapores condensáveis (etanol, água, acetaldeído...) foram retirados usando um condensador a 0,5 °C. O volume de líquido foi usado para aproximar a conversão de etanol, mas não foram apresentados pelos autores. Na primeira parte do trabalho, a influência da natureza química da

partícula metálica foi verificada pelos autores. A 700 °C, os catalisadores de Ni e Rh suportados em γ -Al₂O₃ se mostraram claramente como os mais ativos e seletivos para a reação de reforma a vapor do etanol. Na segunda parte do trabalho, os autores verificaram a influência do suporte em catalisadores de Ni e Rh. Os resultados para os catalisadores de Ni suportados em diferentes suportes estão apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Reforma a vapor do etanol a 600 °C sob condições de reação estequiométricas ($n(\text{H}_2\text{O}) = 3$, $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1$) para catalisadores de níquel (AUPRÊTRE e colaboradores, 2002).

	Composição da Fase Gasosa (%)						Rendimento para H ₂ (g h ⁻¹ g ⁻¹ _{cat})	Seletivid. para CO ₂ (%)
	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆		
Equilíbrio Termodinâmico	64,7	14,9	13,4	7	0	0	-	53
9,7%Ni/γ-Al₂O₃	76	24	0	0	0	0	0,6	100
10%Ni/12%CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	65	15,5	3	3	13	0,5	2,5	84
10%Ni/CeO ₂	63	21	8	8	0	0	4,1	72
10%Ni/Ce _{0,63} Zr _{0,37} O ₂	62	21	9	8	0	0	4,4	70
10%Ni/ZrO ₂	68,5	20	7	3	1,5	0	2,5	74

AUPRÊTRE e colaboradores (2002) associaram a melhoria na mobilidade de grupos OH na superfície com a presença de CeO₂ nos suportes. Os autores observaram que a atividade catalítica na reação de reforma a vapor varia diretamente com o grau de mobilidade de grupos OH da superfície, seguindo a ordem dos catalisadores: Ni/Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂ > Ni/CeO₂ > Ni/12%CeO₂- γ -Al₂O₃ > Ni/ γ -Al₂O₃. Já a seletividade para formação de CO₂, segundo os autores, foi controlada pela atividade na reação de deslocamento gás-d'água, que segue direção oposta à atividade para a reação de reforma a vapor.

KUGAI e colaboradores (2006) analisaram a influência das propriedades do suporte CeO₂ no desempenho de catalisadores bimetálicos de Ni-Rh/CeO₂ para a reforma a vapor oxidativa do etanol. Os autores obtiveram três suportes CeO₂ com diferentes tamanhos de cristais e áreas superficiais. As áreas superficiais aumentam na ordem de CeO₂-I (74 m²/g) < CeO₂-II (92 m²/g) < CeO₂-III (154 m²/g), mas seus tamanhos de cristais foram 10,2; 29,3 e 6,5 nm, respectivamente. Os autores observaram também, que as espécies de Rh tiveram altas dispersões quando o tamanho dos cristalitos do suporte CeO₂ foram menores. Comparando os desempenhos catalíticos na reforma a vapor oxidativa do etanol com as propriedades dos catalisadores, os autores observaram que a conversão de etanol e a seletividade para H₂

aumentam enquanto que a seletividade para subprodutos indesejáveis diminuem com o aumento da dispersão de Rh metálico. Desta forma, o melhor catalisador foi Ni-Rh suportado em nanocristalitos de CeO₂-III, evidenciando a importância do uso de suportes com alta área superficial que possibilite boa dispersão metálica.

LIBERATORI e colaboradores (2007) analisaram a influência da adição de lantânio e prata na atividade de catalisadores Ni/Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor do etanol. Os autores avaliaram as taxas de acúmulo de carbono em diferentes razões molares Vapor/Etanol, conforme pode ser observado na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Taxa de acúmulo de carbono em diferentes razões de alimentação Vapor/Etanol (S/EtOH) após de 6 horas de reação a 873 K (LIBERATORI e colaboradores, 2007).

Amostras	rc (S/EtOH=2) ($\mu\text{g}_{\text{carb}}/\text{mg}_{\text{cat}}/\text{h}$)	rc (S/EtOH=3) ($\mu\text{g}_{\text{carb}}/\text{mg}_{\text{cat}}/\text{h}$)
15Ni/Al ₂ O ₃	5,4	1,6
0,3Ag/15Ni/Al ₂ O ₃	13,9*	3,1
0,6Ag/15Ni/Al ₂ O ₃	23,4*	5,3
15Ni/12La-Al ₂ O ₃	4,6	0,7

* O fluxo através do reator foi bloqueado após 2 horas de reação.

A partir dos resultados apresentados acima, os autores verificaram que diferentemente dos resultados observados para a reação de reforma a vapor do metano, a adição de prata como promotor teve um efeito negativo no controle de formação de coque para a reação de reforma a vapor do etanol. Para a amostra contendo La, 15Ni/12La-Al₂O₃, a deposição de coque foi menor que para o catalisador não promovido, 15Ni/Al₂O₃, e quando a razão molar H₂O/Etanol foi aumentada de 2 para 3 houve um decréscimo significativo na quantidade de coque formado. O catalisador contendo La foi estável quando a reação ocorreu em altas razões molares de H₂O/Etanol (>3). A adição de La promoveu a seletividade para formação de hidrogênio entre os produtos formados.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ e colaboradores (2007) estudaram catalisadores do tipo Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M = Ce, La, Zr e Mg) frente a reação de reforma a vapor do etanol. Os autores não observaram grandes diferenças nos valores de atividade catalítica, sendo próxima a 100% para todos os catalisadores, e uma seletividade para formação de hidrogênio de aproximadamente 60%. Através dos catalisadores utilizados, os autores observaram que o uso de Ce e La desfavoreceram o acúmulo de carbono na superfície catalítica.

A partir dos dados apresentados, pode-se verificar que a presença de CeO₂ ou CeZrO₂ no suporte, favorece a manutenção da área metálica superficial e auxilia na retirada de depósitos carbonáceos da superfície catalítica tanto para reações de reforma do metano quanto do etanol.

2.2.4 – Mecanismo das reações de reforma

2.2.4.1 – Mecanismo das reações de reforma do metano

Mesmo após muitos estudos, permanecem indefinidos e contraditórios, os caminhos detalhados a nível molecular para a conversão do metano em gás de síntese e carbono e seu efeito cinético para as concentrações dos reagentes. Medidas cinéticas podem ser corrompidas pela existência de gradientes de temperatura nas altas temperaturas requeridas para a ativação da forte ligação C – H. Outro fator são as contribuições de reações reversas quando o sistema está próximo do equilíbrio. Essas contribuições podem ser significantes, porém muitas vezes são desprezadas (LISBOA, 2005).

Segundo TRIMM (1999), há um consenso geral que, para a reação de reforma a vapor do metano, o mecanismo reacional ocorre através da adsorção dissociativa do metano, como pode ser observado através das Equações 2.15 a 2.18, onde * representa um sítio ativo.



Para a reação de oxidação parcial catalítica do metano, dois mecanismos reacionais são sugeridos na literatura: o mecanismo direto, onde o CO e H₂ são obtidos a partir da dissociação de ambos reagentes na superfície catalítica, e o mecanismo indireto, no qual produz-se, inicialmente, H₂O e CO₂, que em contato com o CH₄ restante, reagem na reforma a vapor e reforma com CO₂ respectivamente, produzindo CO e H₂.

MATTOS e colaboradores (2002), estudando a oxidação parcial do metano em catalisadores de platina, observaram que a transformação do metano em gás de síntese pode ser explicada por meio de um mecanismo indireto. Nesse mecanismo, inicialmente o metano sofre combustão total, seguida da reforma do metano não convertido com H₂O e CO₂ formados na combustão. As reações abaixo demonstram o mecanismo:



Os mesmos autores também observaram que, no caso do catalisador Pt/Al₂O₃, a segunda etapa da reforma do metano pode ser inibida pelo acúmulo de depósitos de carbono na superfície catalítica. Entretanto, segundo os autores, no caso da amostra Pt/CeZrO₂, não há o acúmulo desses depósitos de carbono (C_(s)), por causa da habilidade de regeneração da superfície catalítica proveniente da alta capacidade de armazenar oxigênio atribuída ao sistema CeZrO₂.

De acordo com a literatura, a força da ligação O-metal é o que determina o mecanismo que ocorre durante a oxidação parcial do metano. Após a adsorção dissociativa do oxigênio, se a espécie formada, O-metal, apresentar uma forte ligação, o O tende a ficar adsorvido e reagir com o carbono também adsorvido, obtido a partir da dissociação do metano, e formar o CO. Entretanto, se a ligação O-metal for fraca, o O tende a se dessorver, e na forma livre é menos seletivo que a forma adsorvida. Este oxigênio livre atacará as moléculas de metano não adsorvidas formando dióxido de carbono e água. Como apresentado acima, estes dois compostos posteriormente reagirão com o metano excedente formando monóxido de carbono e hidrogênio (DIAS, 2005).

Dessa forma, pode-se dizer que o mecanismo pelo qual a oxidação parcial do metano se processará será definido pelo catalisador utilizado, bem como pelas condições reacionais utilizadas no processo.

Para a reação de reforma autotérmica do metano, não há um consenso no mecanismo da reação. Muitas vezes ela é considerada como sendo um acoplamento dos mecanismos da reforma a vapor do metano com a oxidação parcial.

DONG e colaboradores (2002) investigaram a reação de reforma autotérmica do metano em catalisadores de níquel suportado em CeZrO_2 . Segundo esse trabalho, o metano se adsorve dissociativamente na superfície de Ni, enquanto H_2O e O_2 adsorvem competitivamente, tanto no Ni, como no suporte CeZrO_2 (Figura 2.13). Desta maneira, é razoável que a superfície do catalisador esteja ocupada principalmente por C, CH_x , O e OH. Visto que a adsorção dissociativa do O_2 é mais fácil que a da H_2O no Ni e no suporte, a cobertura de espécies de O provenientes do O_2 é maior que espécies de O e OH da adsorção dissociativa da H_2O .

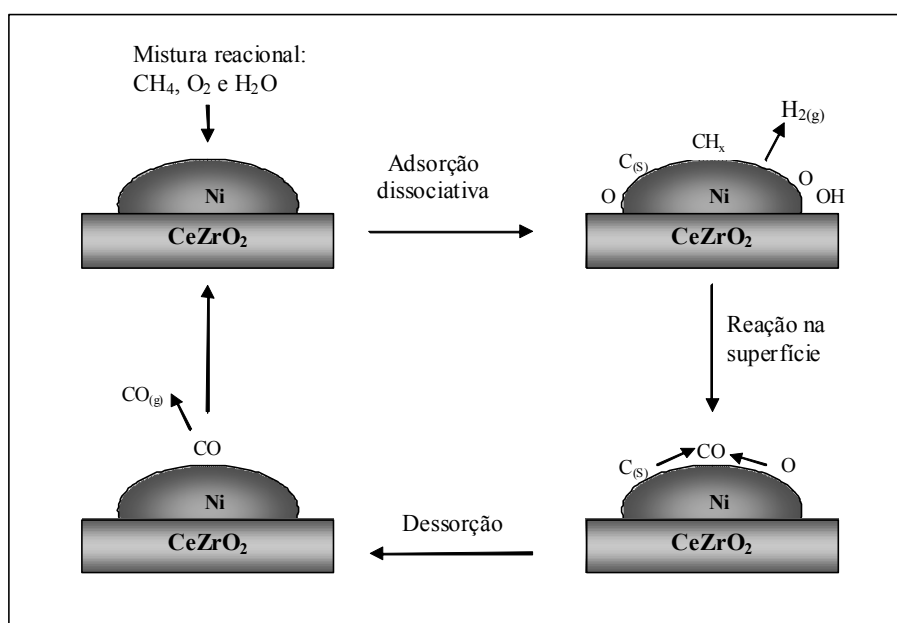


Figura 2.13 – Mecanismo da reação de reforma autotérmica do metano em catalisadores Ni/CeZrO_2 (DONG e colaboradores, 2002).

Como resultado, o C intermediário da dissociação do CH_4 poderá reagir primeiro com espécies de O da adsorção dissociativa do O_2 para produzir CO. A oxidação parcial do metano procede mais rápido que a reforma a vapor. Portanto, a conversão de metano é mais alta quando se adiciona O_2 à reforma a vapor do metano.

2.2.4.2 – Mecanismo das reações de reforma do etanol

Assim como ocorre nas reações de reforma do metano, o mecanismo das reações de reforma do etanol é definido pelo catalisador e pelas condições reacionais utilizadas no

processo. IGLESIA e colaboradores (1997) estudaram o efeito bifuncional de catalisadores sólidos com propriedades ácidas e básicas em diferentes reações de desidratação e desidrogenação de alcoóis. Os autores verificaram a formação de hidrogênio a partir de etanol no óxido misto $\text{Cu}_{7,5}\text{Mg}_5\text{CeO}$ através de um mecanismo no qual o etanol adsorve em sítios básicos com a formação de átomos de hidrogênio. Estes átomos de hidrogênio migram para os sítios do metal cobre e sucessivamente ocorre a dessorção da molécula de H_2 .

BISWAS e KUNZRU (2007) analisaram o efeito do suporte $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x = 0; 0,26; 0,59; 0,84$ e 1) em catalisadores de níquel para a reação de reforma a vapor do etanol e observaram que podem ocorrer as seguintes reações :



Em continuação a este trabalho, os autores estudaram a reação de reforma a vapor oxidativa do etanol, ou reforma autotérmica do etanol. Eles observaram que, além das reações descritas acima, podem ocorrer também, na presença de oxigênio, as seguintes reações descritas nas equações 2.21 a 2.25 (BISWAS e KUNZRU, 2008). É interessante notar que os autores não propõem nenhuma reação que mostre a formação de depósitos de carbono.



FIERRO e colaboradores (2005) estudaram catalisadores de níquel suportados em alumina frente a reação de reforma autotérmica do etanol em diferentes temperaturas de reação e observaram a formação de diferentes produtos. Na tentativa de justificar a alta produção de CO, CH₄ e H₂ a 923 K, os autores sugeriram que pode ocorrer a decomposição do etanol, representada pela Equação 2.26, ou a desidrogenação do etanol com adsorção simultâneo para formar acetaldeído e hidrogênio (Equação 2.27). Como há a presença de oxigênio, é possível ocorrer a Equação 2.28 e uma rápida decomposição de acetaldeído de acordo com a Equação 2.29. A alta seletividade para formação de CO comparada a seletividade para metano a 923 K pode ser explicada pela reforma a vapor do metano (Equação 2.1).



O decréscimo observado pelos autores nas seletividades de CO e CH₄ com o aumento de temperatura foi explicado pelo equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor de metano e pelo deslocamento gás-água (shift), respectivamente. Para catalisadores com menor teor de níquel (11%), a decomposição de etanol ocorreu com a formação de etileno, etano e acetaldeído. A formação de produtos do tipo C₂ é responsável pelo decréscimo na seletividade de CO e H₂ a temperaturas de 923 a 1023 K. Etileno é um dos subprodutos mais preocupantes da reforma a vapor e oxidação parcial do etanol, pois este pode desativar o catalisador pelo depósito de coque. Sabe-se que o etanol é desidratado pelos sítios ácidos da alumina produzindo etileno (Equação 2.34), que se decompõe para formar depósitos de carbono. Etano é o produto da hidrogenação de etileno (Equação 2.35).



LIBERATORI e colaboradores (2007), estudando a reação de reforma a vapor do etanol para catalisadores Ni/Al₂O₃, propuseram o esquema de reação apresentado na Figura 2.14, com base nos testes catalíticos realizados em diferentes temperaturas. Os autores observaram que a reforma a vapor do etanol ocorre na região de temperaturas maiores que 625 K, enquanto que a baixas temperaturas, o etanol se decompõe em CH₄, CO e H₂.

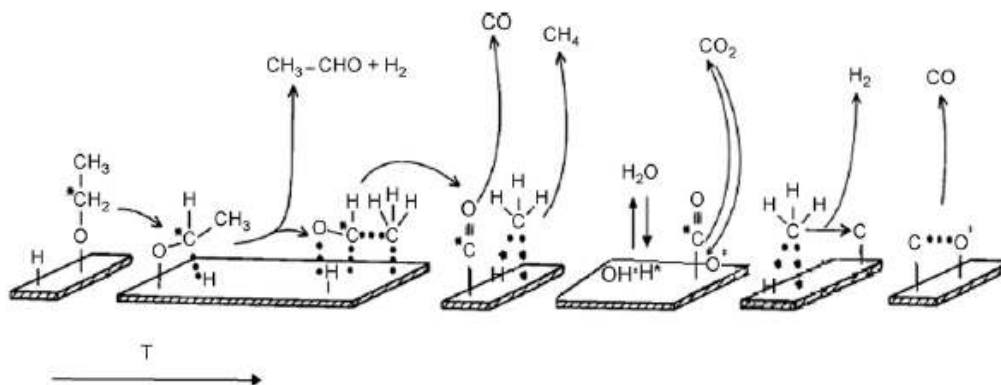


Figura 2.14 – Esquema para as reações de reforma do etanol com água na superfície de Ni com o aumento da temperatura (LIBERATORI e colaboradores, 2007).

Recentemente, LIMA e colaboradores (2010) analisaram catalisadores do tipo LaNiO₃ frente a reação de reforma a vapor do etanol. Os autores verificaram que o mecanismo de reação para este catalisador é similar ao mecanismo proposto pelos mesmos autores para catalisadores de platina suportados de CeO₂ e CeZrO₂ (LIMA e colaboradores, 2008). O mecanismo de reação da reforma a vapor do etanol procede pela (1) adsorção dissociativa do etanol em espécies etóxi seguida pela (2) decomposição e produção de CO, CH₄ e H₂ ou desidrogenação das espécies etóxi com formação de acetaldeído ou espécies acetil, (3) oxidação das espécies de acetaldeído por grupos OH para acetato; (4) metanação do acetato em CH₄ e espécies de carbonato; (5) decomposição do carbonato em CO₂ e (6) etapas de decomposição do metano. As diferenças observadas em relação aos mecanismos de reação para catalisadores de Pt e catalisadores LaNiO₃, foi relacionado à intensidade de alguns intermediários, e a diferença observada foi atribuída à natureza do metal (Pt ou Ni) e possivelmente ao tipo de suporte (La ou Ce). Os autores observaram que espécies de etóxi e de acetato são preferencialmente formadas em catalisadores de Pt/CeZrO₂ e espécies de carbonato ocorrem principalmente em catalisadores de níquel com lantânio. De acordo com o mecanismo proposto, a decomposição de espécies acetil, acetaldeído e acetato produzem

hidrogênio, CO e espécies CH_x, que pode resultar na formação de carbono dependendo da taxa de recombinação do hidrogênio. Este carbono pode reagir com água ou permanecer na superfície catalítica, resultando em (i) encapsulamento das partículas de níquel, levando à desativação do catalisador ou, (ii) difusão através da partícula metálica e precipitando atrás desta partícula, resultando em formação de filamento de carbono. LIMA e colaboradores (2009-b) analisaram o mecanismo de reação de reforma autotérmica do etanol em catalisadores Co/CeO₂. Os autores observaram um mecanismo de reação semelhante ao apresentado por LIMA e colaboradores (2008). Entretanto, os autores observaram que quando oxigênio é alimentado junto com a água, o catalisador é mais estável. No caso dos catalisadores de cobalto, o carbono formado pode (a) se difundir através do metal para auxiliar no crescimento dos filamentos de carbono ou (b) reagir com o O₂ (ou H₂O) para produzir espécies CO_x. A adição de um excesso de água ou oxigênio na alimentação ajuda a limpar a superfície do metal, mantendo-o ativo por um longo período de tempo. Por esta razão, o metal pode permanecer ativo apesar de apresentar uma quantidade considerável de carbono depositado através das partículas, desde que a superfície possa permanecer exposta aos reagentes e aos intermediários na fase gasosa.

CAI e colaboradores (2008) estudaram catalisadores Ir/CeO₂ frente as reações de oxidação parcial, reforma a vapor oxidativa e reforma a vapor do etanol. Os autores observaram tanto o metal, Ir, quanto o suporte, CeO₂, participam do mecanismo de reação. Os autores assumiram que, inicialmente, o oxigênio da estrutura do CeO₂ participou na ativação do etanol e que o oxigênio alimentado, imediatamente completou as vacâncias de oxigênio, o que aumentou as taxas de reação. Para os autores, a reação do etanol ocorre principalmente na interface CeO₂-Ir, onde, principalmente o Ir é responsável pela quebra da ligação C-C e o CeO₂ ativa H₂O/O₂, e produz oxigênio ativo para oxidar as espécies de carbono. Deste modo, uma forte interação Ir-CeO₂ favorece estas etapas de reação cooperativas e acelera a conversão do etanol.

2.3 – Desativação de catalisadores de níquel

A desativação de catalisadores, que é a perda de atividade catalítica e/ ou seletividade com o tempo de reação, é um problema de grande e contínua preocupação em processos catalíticos industriais. As principais causas de perda de atividade durante os processos de reforma são: a deposição de carbono, a desativação por envenenamento, a sinterização das

partículas e a reação de gases com o sólido catalítico que produz fases inativas durante o processo (BARTHOLOMEW, 2001).

O envenenamento ocorre devido a uma forte quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas na superfície catalítica (BARTHOLOMEW, 2001). Assim, o envenenamento pode causar o bloqueio de sítios ativos, modificar a superfície catalítica ou resultar na formação de compostos indesejados. A Tabela 2.6 lista venenos comuns para catalisadores em importantes reações. Nas reações de reforma, é importante que a matéria-prima esteja livre de compostos considerados venenos para o catalisador nestas reações, tal como H_2S e As (BARTHOLOMEW, 2001).

Tabela 2.6 – Venenos para catalisadores em importantes reações (BARTHOLOMEW, 2001).

Catalisador	Reação	Veneno
Sílica-alumina, zeólitas	Craqueamento	Bases orgânicas, hidrocarbonetos
Níquel, platina, paládio	Hidrogenação, desidrogenação	S, Se, Te, P, As, Zn, Hg, Pb, NH_3 , C_2H_2 .
Níquel	Reforma a vapor do metano	H_2S , As
Ferro, rutênio	Síntese de amônia	O_2 , H_2O , CO, S, C_2H_2 , H_2O
Cobalto, ferro	Síntese de Fischer-Tropsch	H_2S , As, NH_3
Metais nobres em zeólitas	Hidrocraqueamento	NH_3 , S, Se, Te, P
Prata	Oxidação do etileno para óxido de etileno	C_2H_2

De acordo com BARTHOLOMEW (2001), a desativação térmica de um catalisador resulta (i) na perda de área catalítica devido ao crescimento dos cristalitos da fase catalítica, (ii) perda da área do suporte devido ao colapso do mesmo e/ ou (iii) transformações químicas das fases catalíticas em fases não-catalíticas. Os dois primeiros processos são tipicamente chamados de sinterização. Os processos de sinterização geralmente ocorrem em altas temperaturas ($> 500^\circ\text{C}$) e são geralmente acelerados pela presença de vapor d'água.

Em adição aos processos apresentados acima, há um número de rotas químicas que leva à desativação catalítica. Para as reações de reforma usando catalisadores de níquel, destaca-se a reação de gases com a superfície catalítica para produzir uma fase inativa. A Tabela 2.7 apresenta alguns exemplos de reações de gases com o sólido catalítico para produzir fases inativas (BARTHOLOMEW, 2001).

Dentre as reações de gases com o catalisador que produzem fase inativa para catalisadores de níquel frente às reações de reforma, destacam-se as reações de oxidação do níquel metálico produzindo óxido de níquel e a formação de aluminato de níquel. Tanto o óxido de níquel quanto o aluminato de níquel não são ativos para as reações de reforma, seja com metano ou etanol, sendo indesejáveis as suas formações.

Tabela 2.7 – Exemplos de reações de gases com o sólido catalítico para produzir fase inativa (BARTHOLOMEW, 2001).

Processo Catalítico	Composição do Gás	Catalisador	Reação química de desativação
Síntese de amônia	H ₂ , N ₂ , traços de O ₂ , H ₂ O	Fe/K/Al ₂ O ₃	Fe → FeO
Oxidação de CO	N ₂ , O ₂ , CO, SO ₂	Pt/Al ₂ O ₃	2SO ₃ +γ-Al ₂ O ₃ → Al ₂ (SO ₄) ₃ com bloqueio de poros do catalisador
Fischer-Tropsch	CO, H ₂ , H ₂ O, HCs	Co/SiO ₂	Co+SiO ₂ → CoO.SiO ₂ e colapso de SiO ₂ para produzir H ₂ O
Reforma a Vapor	CH ₄ , H ₂ O, CO, H ₂ , CO ₂	Ni/Al ₂ O ₃	Ni+Al ₂ O ₃ → NiAl ₂ O ₄

SILVA e colaboradores (2010) analisaram o efeito do tamanho das partículas de cobalto na reforma autotérmica do etanol usando catalisadores suportados em nanofibras de carbono. Os autores observaram que para tamanhos de partículas de cobalto muito pequenas, a superfície catalítica foi facilmente oxidada, e o catalisador desativou e foi pouco seletivo para a formação de hidrogênio durante a reação de reforma. Para partículas menores que 4 nm, ocorreram uma maior formação de acetaldeído e menor formação de hidrogênio. Os autores atribuíram a maior dificuldade na quebra das ligações C-C às pequenas partículas de Co, que sob as condições reacionais, foram facilmente oxidadas.

A deposição de carbono na superfície catalítica pode acarretar em uma perda de atividade, devido ao bloqueio dos sítios ativos, ou em um entupimento do leito catalítico, bloqueando o fluxo dos gases. As estruturas químicas de carbonos ou coque formados em processos catalíticos variam com o tipo de reação, o tipo de catalisador, e com as condições reacionais (BARTHOLOMEW, 2001). Desta forma, existem diferentes tipos de carbono e coque que por sua vez, possuem distintas morfologias e reatividades. A Figura 2.15 apresenta três tipos de depósitos de carbono que são observados em um reformador: pirolítico,

encapsulante e filamentoso (SEHESTED, 2006). O carbono pirolítico (Figura 2.15-A) é formado pela exposição do catalisador a hidrocarbonetos pesados em altas temperaturas (SEHESTED, 2006). Como um resultado da baixa atividade, devido, por exemplo, a envenenamento por enxofre ou sinterização, os hidrocarbonetos pesados podem atingir altas temperaturas no reformador.

O carbono encapsulante (Figura 2.15-B) pode ser formado durante a reforma de hidrocarbonetos pesados com alta concentração de compostos aromáticos. A taxa de formação deste carbono é aumentada em baixas temperaturas e em alto ponto de ebulição da mistura de hidrocarbonetos. O carbono encapsulante consiste de um filme fino de espécies CH_x ou poucas camadas de grafite recobrendo as partículas de níquel, resultando em perda de atividade e desativação do catalisador (SEHESTED, 2006).

Carbono filamentoso (Figura 2.15-C) é a forma mais nociva de carbono formado em catalisadores de níquel. Os filamentos de carbono crescem pela reação de hidrocarbonetos ou CO em um dos lados da partícula de níquel e a nucleação do carbono grafítico em carbono filamentoso ocorre do outro lado da partícula de níquel, ou seja, na interface Ni/filamento, como pode ser observado na Figura 2.16.

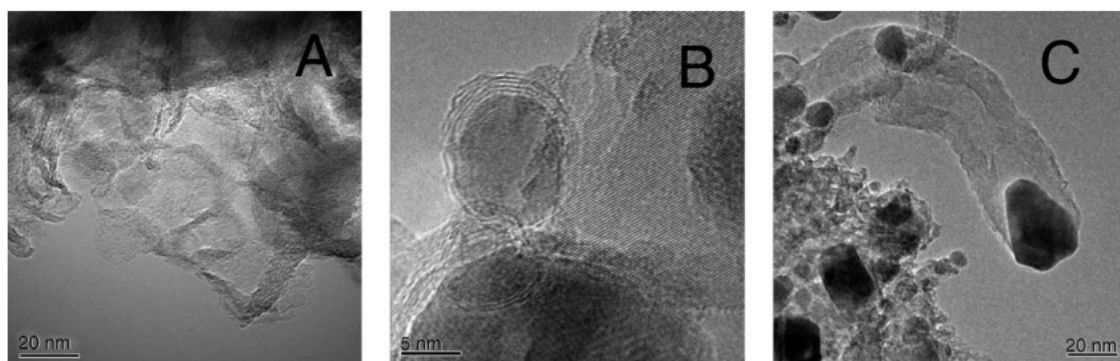


Figura 2.15 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de carbono pirolítico sobre o suporte MgAl_2O_4 (A), carbono encapsulante (B) e carbono do tipo filamentoso (C) sobre catalisador de reforma Ni/ MgAl_2O_4 (SEHESTED, 2006).

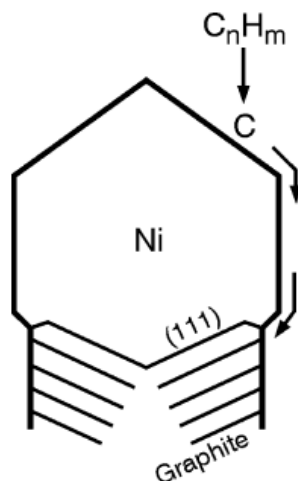


Figura 2.16 – Esquema de como ocorre a formação do carbono filamentosos em catalisadores de níquel frente a reforma a vapor do metano (SEHESTED, 2006).

RIBEIRO e colaboradores (2010) analisaram a formação de carbono em catalisadores de níquel após a reação de reforma seca do metano. Os autores verificaram a presença de carbono com uma estrutura sinuosa e defeituosa e com diâmetro de 150 nm (Figura 2.17). Partículas de níquel metálico foram observadas em cima e no final destes filamentos de carbono, o que confirma a migração de partículas Ni^0 através da estrutura de filamentos de carbono.

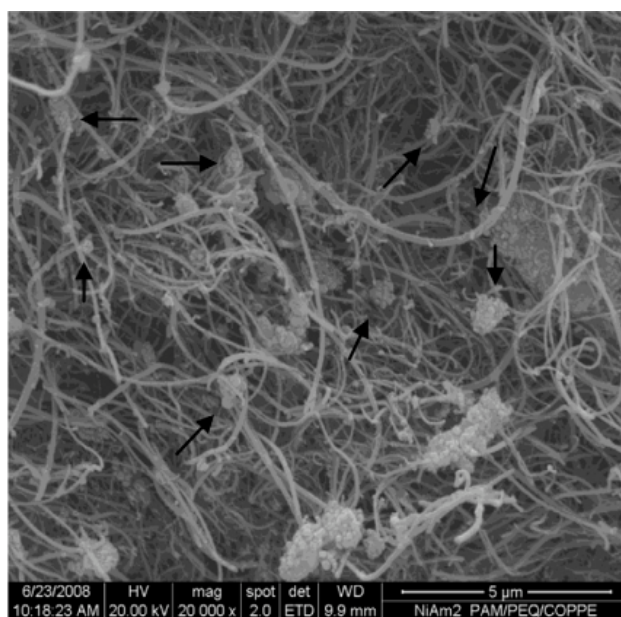


Figura 2.17 – Microscopia eletrônica de varredura para catalisador NiAl após ativação do metano.

Não há um consenso sobre o mecanismo do crescimento do filamento de carbono. Por essa razão, podem ser encontrados na literatura vários trabalhos sobre o assunto (BENGAARD e colaboradores, 2002, TAKENAKA e colaboradores, 2002).

CHEN e colaboradores (2005) analisaram o efeito do tamanho das partículas de níquel na formação de carbono durante a decomposição do metano. Para a realização dos experimentos, os autores utilizaram diferentes suportes para conseguir valores tão variados de tamanho de partícula. A Figura 2.18 apresenta a taxa inicial de formação de carbono (A) e o rendimento final da formação de carbono (B) em função do tamanho das partículas de níquel.

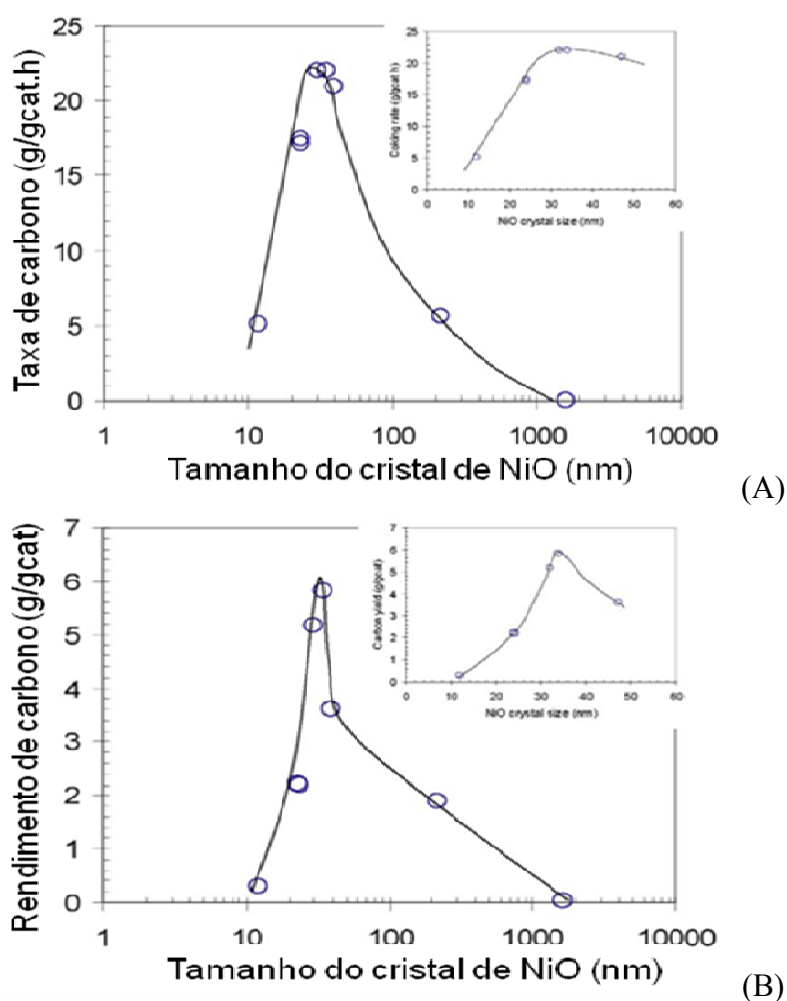
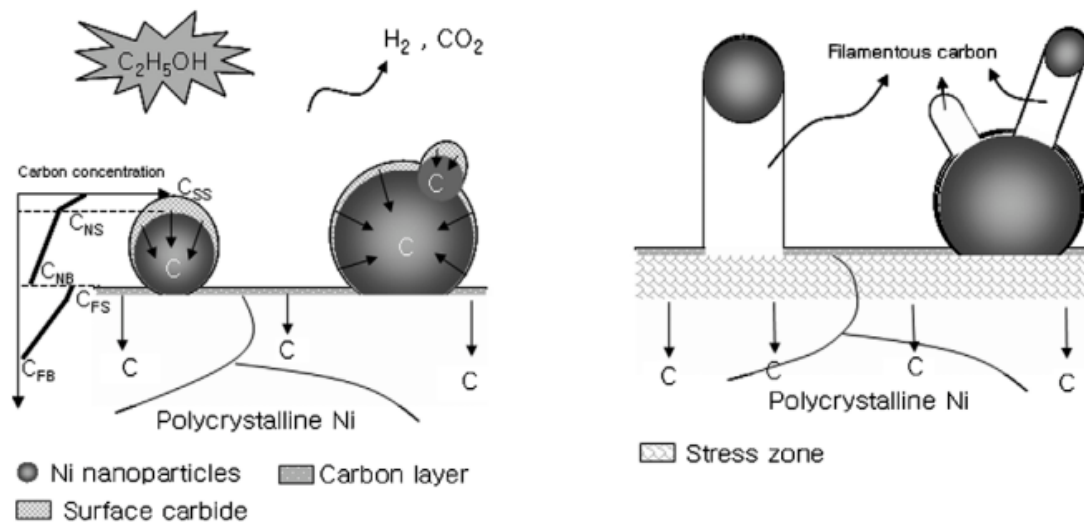


Figura 2.18 – Efeito do tamanho das partículas de níquel na taxa inicial de formação de carbono (A) e no rendimento final de formação de carbono (B) (CHEN e colaboradores, 2005).

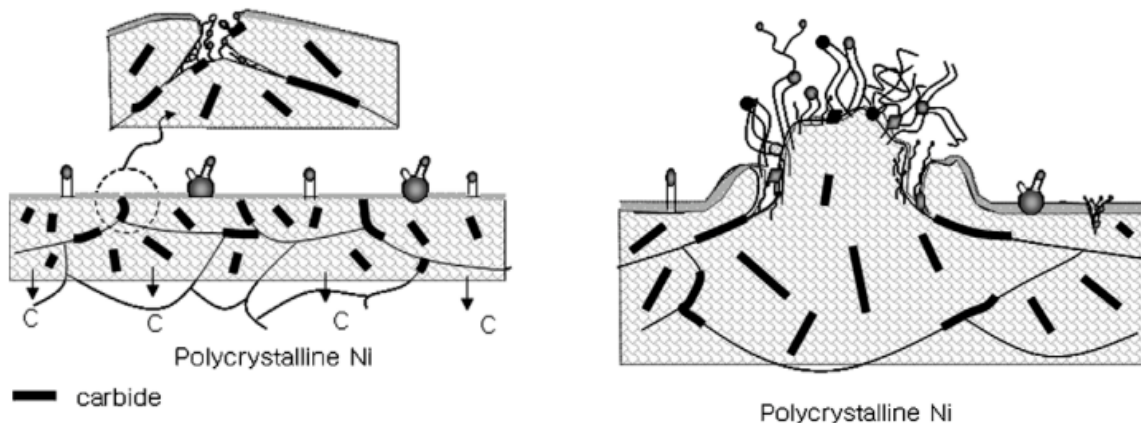
Os autores observaram que cristais de níquel pequenos rendem uma baixa taxa de crescimento e rápida desativação, e assim, um baixo rendimento final de nanofibras de carbono. Para cristais grandes de níquel, os autores observaram uma redução na taxa de crescimento, que foi associado a baixa área superficial destes catalisadores. Um ponto ótimo de taxa de crescimento e rendimento para formação de nanofibras de carbono pode ser alcançado para um tamanho dos cristais de níquel próximo a 34 nm.

JEONG e LEE (2008) analisaram o crescimento de filamentos de carbono pela decomposição do etanol em “espuma de níquel” (nickel foam). Baseado nos experimentos realizados, os autores sugeriram um modelo de crescimento ilustrado pela Figura 2.19. No primeiro passo (Figura 2.19-A), os carbonos formados pela decomposição do etanol são depositados nas superfícies das nanopartículas de níquel (C_{SS}) e na espuma policristalina de níquel (C_{FS}). Então, o carbono depositado difunde para dentro do níquel bulk (C_{NS} e C_{FB}). A superfície da espuma pode ser parcialmente ou completamente recoberta com uma fina camada de carbono (C_{FS}), e o carbetto é formado na superfície das nanopartículas de níquel. A difusão bulk para dentro das nanopartículas ($C_{NS} \rightarrow C_{NB}$) ocorre à medida que a concentração de carbono na interface de carbetto superficial e nanopartículas metálicas (C_{NS}) aumentam gradativamente. Então, as nanopartículas induzem a formação de carbono filamentosso (Figura 2.19-B). Os filamentos, quando formados, são os principais responsáveis pelo mecanismo “tip-growth”. Altas concentrações de hidrogênio no gás de arraste podem facilitar a remoção de carbono na superfície e de espécies quimissorvidas, resultando em um acúmulo da camada de carbono superficial. Conseqüentemente, a formação de carbetto bulk na espuma de níquel pode ser limitada, e a separação na superfície é inibida. Neste caso, o crescimento de filamentos de carbono em nanopartículas de níquel formados na espuma superficial pode ser completado nas etapas (A) e (B). Por outro lado, o contínuo aumento da difusão bulk através da espuma de níquel, que resulta da acumulação de depósitos de carbono, facilita a formação de carbetto no níquel policristalino e aumenta a zona de tensão (C). Em particular, a tensão aumenta significativamente no limite do grão, inicializando uma fragmentação parcial neste limite. Uma vez que uma abertura é gerada no limite do grão, carbono pode ser rapidamente acumulado nesta abertura. Durante esta etapa, algumas nanofibras de carbono (CNFs) são observadas na rachadura da superfície. Subseqüentemente, a superfície da espuma abre completamente quando a quantidade de carbono depositado aumenta sucessivamente (separação de superfície) (D). Estruturas tipo nódulos e várias nanopartículas de níquel são

projetadas pela abertura da superfície. Finalmente, vários CNFs brotam por estas nanopartículas e o grupo de CNFs é completado.



(A) Carbono depositado e difusão *bulk* nas nanopartículas de níquel e espuma policristalina de níquel (B) Difusão na superfície e formação de carbono filamentosos: formação na zona de estresse na espuma de níquel progredindo restritivamente



(C) Acumulação de carbono na espuma de níquel e precipitação (D) A superfície fragmenta completamente

Figura 2.19 – Mecanismo de formação de filamentos de carbono em níquel (JEONG e LEE, 2008).

Apesar de alguns trabalhos apresentados acima terem como objetivo a formação de carbono (principalmente nanofibras de carbono), para os processos de reforma, de metano ou

de etanol, ainda é necessário a utilização de catalisadores resistentes à formação de carbono, visto que, este produto leva à desativação do catalisador. Neste contexto, o sistema $Ce_xZr_{1-x}O_2$ têm demonstrado grande vantagem, principalmente na reforma do metano, na remoção contínua destes depósitos de carbono na superfície de catalisadores durante as reações, melhorando a estabilidade dos mesmos (SILVA e colaboradores, 2008; ESCRITORI e colaboradores, 2009).

2.4 – Modelagem Matemática dos processos de reforma do metano e do etanol

A modelagem e simulação de processos vêm se tornando uma ferramenta poderosa para a redução do tempo e do custo de desenvolvimento de novas tecnologias. No caso das pesquisas das reações de reforma do metano e do etanol não é diferente. Vários trabalhos na literatura apresentam alguns modelos matemáticos que visam obter um ótimo nas propriedades do catalisador, as melhores condições reacionais ou mesmo otimizar o projeto de reatores (ABOUDHEIR e colaboradores, 2006; AKANDE e colaboradores, 2006). No entanto, apesar de haver alguns estudos de modelagem matemática sobre as reações de reforma, ainda há a necessidade de desenvolver modelos que representem de modo satisfatório as reações de reforma estudadas. Para tanto, é imprescindível a aquisição de dados cinéticos confiáveis.

2.4.1 – Cinética Química

De acordo com a literatura, existe um grande número de reações que compõem a cinética da reação de reforma a vapor do metano, acoplada à reação de deslocamento gás d'água. No entanto, o modelo cinético proposto por XU e FROMENT (1989) para catalisadores de níquel é considerado o mais abrangente, sendo, de longe, o mais utilizado na literatura (HALABI e colaboradores, 2008).

XU e FROMENT (1989) investigaram a cinética intrínseca da reforma a vapor do metano usando um catalisador $Ni/MgO-Al_2O_3$. Os autores propuseram e usaram um modelo cinético elementar para obter as equações de taxa a partir do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para as reações de reforma a vapor e deslocamento gás d'água. O modelo considerou apenas as reações com taxas de reação significativas, representadas por três reações (Equações 2.1, 2.2 e 2.32), sem afetar o balanço de massa. Os autores obtiveram as

equações de taxa (Equações 2.33a 2.36) em função das pressões parciais e estimaram os parâmetros cinéticos em uma faixa de temperatura relativamente baixa, 773 K a 848 K, e pressões entre 3 a 15 bar.



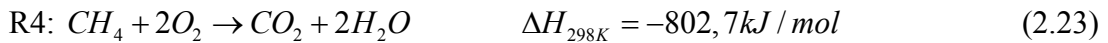
$$R_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_I} \right) \times \frac{1}{\Omega^2} \quad (2.33)$$

$$R_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}^{3,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_{II}} \right) \times \frac{1}{\Omega^2} \quad (2.34)$$

$$R_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{III}} \right) \times \frac{1}{\Omega^2} \quad (2.35)$$

$$\Omega = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (2.36)$$

Para a reação de reforma autotérmica do metano não há um modelo cinético consolidado como é o caso da cinética de XU e FROMENT (1989) para a reação de reforma a vapor. A reforma autotérmica do metano é comumente definida como uma combinação de oxidação parcial e reforma a vapor do metano. Desta forma, alguns trabalhos encontrados na literatura reportam apenas quatro reações com taxas significativas para representar a cinética deste processo, representadas pelas Equações 2.1, 2.2 e 2.32 (reforma a vapor do metano) e pela Equação 2.23 (HOANG e colaboradores, 2006).



TRIMM e LAM (1980) (TRIMM e LAM (1980) apud SMET e colaboradores, 2001) e MA e colaboradores (1996) propuseram algumas equações cinéticas associadas com a oxidação total do metano para formação de CO₂ e H₂O. Os dois trabalhos obtiveram dados cinéticos usando catalisadores de platina, e as equações de taxa de reação pelo mecanismo de

Langmuir-Hinshelwood para a oxidação total do metano estão representadas pelas Equações 2.37 (SMET e colaboradores, 2001) e 2.38 (MA e colaboradores, 1996).

$$R_4 = \frac{k_{4a} p_{CH_4} p_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C p_{O_2}\right)^2} + \frac{k_{4b} p_{CH_4} p_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C p_{O_2}\right)} \quad (2.37)$$

$$R_4 = \frac{k_4 p_{CH_4} p_{O_2}^{1/2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C p_{O_2}^{1/2}\right)^2} \quad (2.38)$$

SMET e colaboradores (2001) ajustaram os parâmetros de adsorção para a equação cinética proposta por TRIMM e LAM (1980) para catalisadores de níquel. Para os autores, o catalisador de níquel foi considerado no estado reduzido, o que implica que a combustão total e a reação de reforma ocorrem em paralelo.

A taxa de consumo ou formação de cada espécie gasosa é determinada na literatura pelo somatório das taxas de reação de cada espécie em todas as reações em que esta espécie participa (HOANG e colaboradores, 2006).

Para as reações de reforma do etanol, ainda não há um modelo cinético já consolidado como é a cinética de XU e FROMENT (1989) para a reforma a vapor do metano. SAHOO e colaboradores (2007) estudaram a cinética da reforma a vapor do etanol com um catalisador Co/Al₂O₃, usando um modelo a partir do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Os autores observaram que as principais reações que ocorrem com este catalisador são a reforma a vapor do etanol, a reação de deslocamento gás-água e a reação de decomposição do etanol (Equações 2.8, 2.2 e 2.39).



Através do mecanismo de reação proposto pelos autores, foi obtido um modelo cinético utilizando as etapas de determinação de taxa das três reações acima. As expressões de taxa do modelo cinético do processo de reforma a vapor do etanol estão representadas pelas Equações 2.40 a 2.42.

$$R_5 = k_5 K_{CH_3CH_2O^{(1)}} \left(\frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{H_2}^{1/2}} \right) \left[1 - \frac{p_{CO_2}^2 p_{H_2}^4}{K_5^* p_{C_2H_5OH} p_{H_2O}^2} \right] \times \frac{C_{S_1}^{T^2}}{\Psi} \quad (2.40)$$

$$R_6 = k_6 K_{HCOO^{(1)}} p_{CO_2} \left[1 - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{K_6^* p_{H_2} p_{CO_2}} \right] \times \frac{C_{S_1}^{T^2}}{\Psi} \quad (2.41)$$

$$R_7 = k_7 K_{CH_3CHO^{(1)}} \left(\frac{p_{CO_2}^2 p_{H_2}^3}{p_{H_2O}^2} \right) \left[1 - \frac{p_{H_2O}^2 p_{CH_4} p_{CO}}{K_7^* p_{CO_2}^2 p_{H_2}^3} \right] \times \frac{C_{S_1}^{T^2}}{\Psi} \quad (2.42)$$

nas quais:

$$K_5^* = \frac{K_{CH_3CH_2O^{(1)}} \left(\frac{k_5}{k_{-5}} \right)}{K_{CH_3CH_2O^{(1)}} K_{H_2^{(1)}}} \quad (2.43)$$

$$K_6^* = \frac{K_{HCOO^{(1)}} \left(\frac{k_6}{k_{-6}} \right)}{K_{OH^{(1)}} K_{CO^{(1)}}} \quad (2.44)$$

$$K_7^* = \frac{K_{CH_3CHO^{(1)}} \left(\frac{k_7}{k_{-7}} \right)}{K_{CH_4^{(1)}} K_{CO^{(1)}}} \quad (2.45)$$

$$\Psi = 1 + K_{CO_2^{(1)}} p_{CO_2} + K_{CO^{(1)}} p_{CO} + K_{CH_4^{(1)}} p_{CH_4} + K_{HCOO^{(1)}} p_{CO_2} p_{H_2}^{1/2} + K_{H_2^{(1)}} p_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{CH_3CHO^{(1)}} p_{CO_2}^2 p_{H_2}^5}{p_{H_2O}^3} + \frac{K_{CH_3CH_2O^{(1)}} p_{C_2H_5OH}}{p_{H_2}^{1/2}} + \frac{K_{OH^{(1)}} p_{H_2O}}{p_{H_2}^{1/2}} \quad (2.46)$$

Os autores usaram regressão não linear para obter os valores das constantes de equilíbrio e de adsorção e os parâmetros cinéticos. O modelo cinético constituído pelas reações de reforma a vapor do etanol, deslocamento gás d'água e decomposição do etanol foi razoavelmente satisfatório para representar os dados experimentais em toda a faixa de temperatura, tempo de contato e nível de conversão estudada pelos autores.

Alguns trabalhos sobre estudos cinéticos da reação de reforma do etanol encontrados na literatura são para catalisadores de níquel. AKANDE e colaboradores (2006) realizaram um estudo cinético no qual expressões cinéticas a partir do mecanismo de Eley Rideal foram reportadas. Os autores utilizaram o catalisador 15%Ni/Al₂O₃ na reforma catalítica do etanol

bruto a pressão atmosférica e dentro de uma faixa de temperatura de 596 a 793 K. Segundo os autores, o etanol bruto apresenta uma composição volumétrica de aproximadamente 12% de etanol, 1% de ácido láctico, 1% de glicerol, 0,001% de maltose e 86% de água. O modelo cinético desenvolvido para representar este processo catalítico teve como base a dissociação do etanol bruto adsorvido como a etapa de reação com taxa determinante e este modelo está representado pela Equação 2.47. Os autores observaram que o desvio médio absoluto entre as taxas experimentais e as previstas usando o modelo foi de 6%.

$$-R_A = \frac{(2,08 \times 10^3 e^{4430/RT} N_A)}{[1 + 3,83 \times 10^7 N_A]^2} \quad (2.47)$$

Para a reação de reforma autotérmica do etanol, não há muitos trabalhos relevantes sobre o estudo cinético deste processo. CASANOVAS e colaboradores (2008) consideraram que as reações de reforma a vapor e oxidação total do etanol ocorrem em partes diferentes do reator para o estudo de modelagem matemática e por isso, os autores utilizaram duas cinéticas distintas: um modelo cinético utilizando catalisadores de cobalto para a reação de reforma a vapor do etanol e outro modelo para a reação de oxidação total do etanol usando catalisadores de cobre.

2.4.2 – Modelo Matemático

BARRIO e colaboradores (2007) estudaram a modelagem e simulação de um reator para a reforma autotérmica do metano. Os autores utilizaram no modelo apenas uma equação de balanço de massa e uma de balanço de energia. As resistências de transferência de massa interfacial e limitação por difusão intra-partícula foram negligenciadas. O fluxo na direção axial foi considerado empistonado. Para as taxas de reação foram utilizados os modelos apresentados por MA e colaboradores (1996) para a reação de combustão total e os modelos apresentados por XU e FROMENT (1989) para as reações de reforma. Após a simulação do sistema de equações, os autores validaram o modelo a partir de dados experimentais obtidos pelos mesmos para um catalisador de 5% em peso de rutênio (Ru) suportado em γ -alumina. Os dados de conversão ao longo do reator são apresentados nas Figuras 2.20 e 2.21. Ao se analisar os resultados apresentados nas duas figuras, os autores concluíram que não houve

grandes diferenças entre os dados simulados e experimentais, obtidos na saída do reator, sendo então validado o modelo.

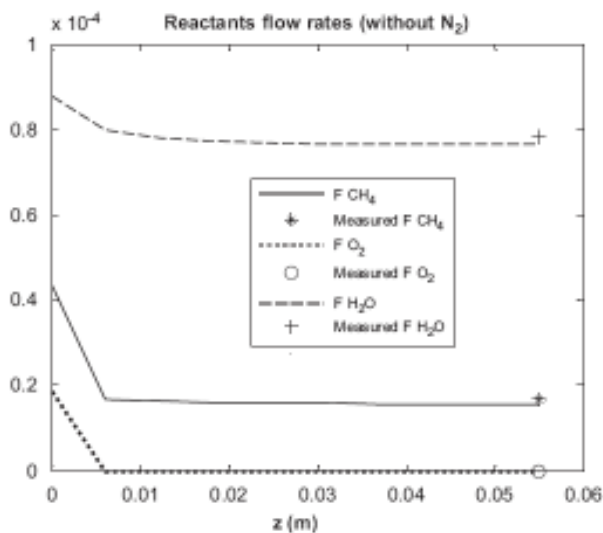


Figura 2.20: Vazões dos reagentes ao longo do reator para o modelo e para o experimento (BARRIO e colaboradores, 2007).

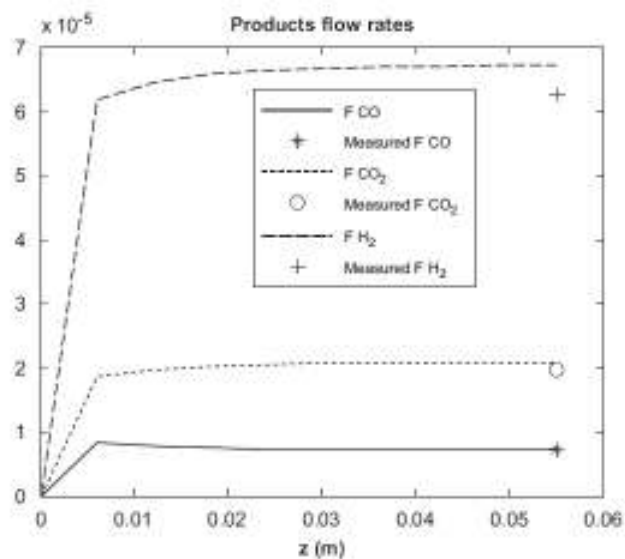


Figura 2.21: Vazões dos produtos ao longo do reator para o modelo e para o experimento (BARRIO e colaboradores, 2007).

HALABI e colaboradores (2008) estudaram a reforma autotérmica do metano em reator de leito empacotado. Para o modelo heterogêneo e unidimensional foram utilizadas equações de balanço de massa e energia nas fases sólida e gasosa além de uma equação para determinação da queda de pressão. Algumas considerações aplicadas foram: todos os gases considerados ideais, o reator operar de forma adiabática, fluxo empistonado na direção axial, a ausência de fluxo e gradientes de energia e massa na direção radial, ausência de gradiente de temperatura nas partículas de catalisador, partículas uniformes e porosidade de leito constante. Como modelo cinético para a reforma autotérmica os autores usaram as cinéticas apresentadas por XU e FROMENT (1989) para as reações de reforma e de TRIMM e LAM (1980) para a reação de oxidação total do metano. A Figura 2.22 apresenta os resultados da simulação de um teste catalítico em diferentes condições de temperatura do reator.

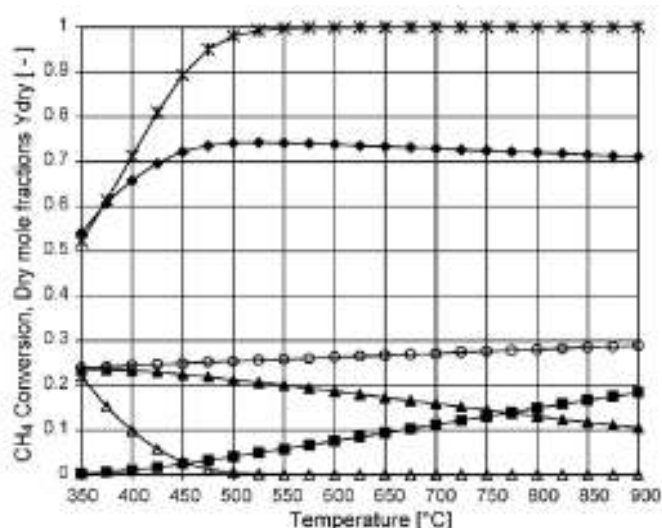


Figura 2.22: Conversão de metano e fração molar dos produtos em base seca para a reforma autotérmica do metano em diferentes temperaturas do reator. (*) Conversão de CH₄, (◆) H₂, (■) CO, (▲) CO₂, (△) CH₄, (O) CO + CO₂ (HALABI e colaboradores, 2008).

De acordo com os autores, em temperaturas mais elevadas a conversão de CH₄ é naturalmente favorecida. Níveis de conversão superiores a 96% podem ser alcançados em temperaturas superiores a 500 °C. Contudo, a pureza de H₂ obtida aumentou gradualmente com a temperatura até alcançar um valor máximo de 74,1% a 500 °C. Já em temperaturas maiores, a quantidade de H₂ começa a diminuir ligeiramente, sem nenhuma melhoria adicional sendo atingida. Este fato é atribuído ao equilíbrio entre CO e CO₂, que tende a

favorecer a reação de deslocamento de gás d'agua reversa. Neste caso, as condições de equilíbrio sofrem um distúrbio resultando numa redução na concentração de H_2 e um aumento na concentração de CO. Por isso, a temperatura de alimentação dos gases ao reator deve ser superior a 500 °C, a fim de se obter uma máxima pureza de H_2 , levando em conta que a elevação de temperatura adiabática do reator conduzirá a uma conversão de CH_4 mais alta. Os perfis de composição da reforma autotérmica do metano em estado estacionário ao longo do reator podem ser observados na Figura 2.23. A seletividade para H_2 foi de 73% com uma conversão de CH_4 de 93%. A parte inicial do reator foi utilizada para gerar energia suficiente para o processo, de forma que a reação de oxidação predomina nesta parte do reator, enquanto o resto é dominado pelas reações endotérmicas da reforma. Devido à alta concentração de vapor e a relativamente baixa concentração de oxigênio, as taxas das reações de oxidação e reforma são quase da mesma ordem de magnitude. Os perfis de concentração em base úmida mostram um pico para a concentração de água nos primeiros 10% do comprimento de reator, como produto da reação de oxidação. Depois disso, ocorre a redução da concentração de água ao longo do comprimento do reator devido a seu consumo pelas reações endotérmicas de reforma. Já o oxigênio alimentado é consumido completamente pela reação de oxidação catalítica nos primeiros 10% do comprimento do reator.

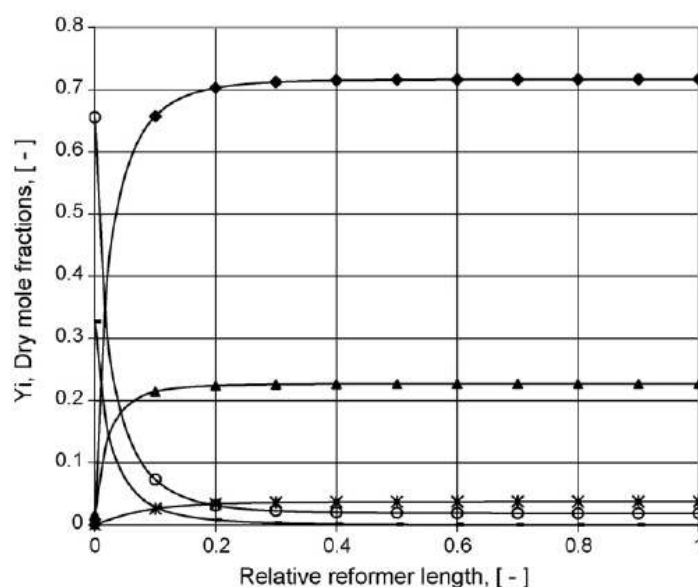


Figura 2.23: Perfis de composição em base seca em estado estacionário para reforma autotérmica ao longo do reator. (◆) H_2 , (✱) CO, (▲) CO_2 , (○) CH_4 , (-) O_2 (HALABI e colaboradores, 2008).

SONG e colaboradores (2007) estudaram uma correlação entre os métodos de preparação de catalisadores Ni/Al₂O₃, o teor de níquel na amostra, as características destes catalisadores e o seu desempenho na reação de reforma de etanol bruto, ou seja, etanol na forma de biomassa, sem a remoção de água e outros subprodutos do processo de fermentação. Os autores obtiveram uma boa correlação entre os valores observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo a partir do uso de rede neuronal artificial, tanto para as propriedades do catalisador como para o desempenho na produção de hidrogênio. Especificamente no projeto do catalisador, a ANN foi usada para determinar as condições ótimas do catalisador para a obtenção de um desempenho máximo na produção de hidrogênio para catalisadores Ni/Al₂O₃ pela reforma catalítica de etanol bruto. O rendimento ótimo de hidrogênio foi de 4,4% em mol, e associado à conversão de etanol bruto e seletividade para hidrogênio de 79,6 e 91,4% em mol, respectivamente. Os autores observaram ainda que o catalisador ótimo foi preparado pelo método de co-precipitação, com teor de níquel de 12,4% e de alumina de 42,5%.

De acordo com a revisão bibliográfica realizado neste capítulo, verifica-se a necessidade do desenvolvimento de melhores catalisadores para os processos de reforma de metano e de etanol. A boa eficiência dos catalisadores de níquel apresentados pela literatura nas reações de reforma revelou que esse pode ser um metal adequado para tais processos. O catalisador comercial utilizado atualmente na reforma a vapor do metano, o Ni/Al₂O₃, direcionou estudos para torná-lo mais eficiente. Por último, os bons resultados de estabilidade obtidos para os catalisadores contendo CeZrO₂ despertaram o interesse de desenvolver catalisadores de Ni/CeZrO₂/Al₂O₃.

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

Este capítulo consiste na descrição de todos os procedimentos experimentais empregados na preparação dos catalisadores, nos experimentos de caracterização das amostras e nos testes catalíticos, detalhando as condições, os materiais e os equipamentos.

3.1 – Matéria Prima e Equipamentos

- Reagentes utilizados para preparação dos catalisadores:
 - Água Deionizada;
 - Hidróxido de Amônio;
 - Nitrato de Zircônio Hidratado (Aldrich) – PM=231,22;
 - Nitrato de Amônio e Cério (Aldrich) – PM=548,23g/gmol;
 - Al₂O₃ (Catapal) – PM= 102g/gmol;
 - Nitrato de Níquel.

- Reagentes para o teste catalítico:
 - Hidrogênio (99,99%);
 - Etanol P.A.;
 - Metano (99,99%);
 - Água Deionizada;
 - Argônio (99,99%);
 - Oxigênio (99,99%).

- Gases para caracterização e pré-tratamento dos catalisadores:
 - Hélio (99,99%);
 - Hidrogênio (99,99%);
 - Mistura gasosa contendo 2% de H₂ em Argônio;
 - Monóxido de carbono (99,99%);
 - Oxigênio (99,99%).

▪ Equipamentos:

- Reatores de leito fixo de vidro pirex e quartzo;
- Fornos de cerâmica;
- Saturador;
- Mufla;
- Banho termostático TE-184;
- Termopares tipo K;
- Programadores de temperatura Thermo;
- Estufa;
- Bomba de vácuo para lavagem de reatores;
- Cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC-2014;
- Espectrômetro de massa do tipo Quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar (QMS 200);
- Aparelho para medida de área específica Quantosorb Jr.;
- Difrator de Raios-X marca RIGAKU, modelo Miniflex;
- Microcomputador;
- Vidrarias de laboratório em geral (pipeta, cantinho, bureta, etc).

3.2 - Preparação dos catalisadores

3.2.1 – Preparação dos suportes

A alumina utilizada neste trabalho foi fornecida pela Sazol, e denominada Catapal A. Primeiramente, realizou-se a calcinação desta alumina na temperatura de 1173 K por 6 horas, com a finalidade de estabilizar a área específica. Os sais precursores utilizados para a obtenção dos óxidos de cério e cério-zircônio foram $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (Aldrich) e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich). Os precursores foram adicionados à alumina via impregnação úmida em rota vapor da seguinte forma: as quantidades de precursores foram devidamente pesadas a fim de se obter um teor de 12% em peso de CeO_2 e CeZrO_2 . Para a amostra preparada com CeZrO_2 , a relação atômica Ce/Zr usada foi igual a 1. Esta razão utilizada foi baseada em trabalhos anteriores (SILVA e colaboradores, 2005). Em seguida, adicionou-se água destilada aos precursores e a solução aquosa foi misturada em um balão volumétrico juntamente com a alumina. O balão volumétrico foi conectado a um rota-vapor, acoplado a uma bomba de vácuo e mantido a aproximadamente 353 K, com agitação da suspensão, até a total

evaporação do solvente. Em seguida, a amostra foi submetida à secagem em estufa, durante 24 horas, para a eliminação de toda a umidade. Posteriormente, as amostras foram calcinadas em fluxo de 50 mL/min de ar, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min até atingir 773 K, permanecendo nesta temperatura durante 4 horas, para a decomposição dos nitratos a CeO_2 e CeZrO_2 , resultando na fixação dos óxidos na alumina.

O suporte, $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, foi preparado pela mesma técnica de precipitação utilizada por HORI e colaboradores (1998). Utilizou-se como precursor de cério o $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ e como precursor de zircônio o $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. O procedimento experimental para a preparação do óxido misto de cério-zircônio (50:50) consistiu em adicionar um excesso de hidróxido de amônio a uma solução aquosa dos precursores de cério e de zircônio. Durante a etapa de adição do NH_4OH , a solução aquosa dos precursores permaneceu sob agitação constante. Em seguida, o precipitado foi lavado com água deionizada, até total eliminação do hidróxido de amônio, e calcinado em mufla pré-aquecida a 773 K durante 4 horas.

Portanto, os suportes preparados neste trabalho estão especificados a seguir:

- Al_2O_3 ;
- $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- CeZrO_2 .

3.2.2 – Impregnação do níquel

Os catalisadores foram preparados pela técnica de impregnação seca usando como precursor o nitrato de níquel. Na técnica de impregnação seca utiliza-se um volume de solução dos precursores igual ao volume de poros do suporte a ser impregnado. Para determinação deste volume, foram feitas, previamente, medidas do volume de poros dos suportes pela adição de água deionizada, com mistura constante.

Para a impregnação, preparou-se soluções aquosas do precursor de Ni em concentração apropriada para alcançar os teores desejados, utilizando uma quantidade de água suficiente para preencher os poros dos suportes. Esta solução foi misturada aos suportes e homogeneizada.

Após a adição do níquel, os catalisadores foram secos em estufa a 393 K por 2 horas e seguiram para a calcinação em fluxo de 30 mL/min de ar a uma taxa de aquecimento de 5 K/min até a temperatura final de 723 K, permanecendo nesta temperatura por 4 horas.

3.2.3 – Impregnação Sucessiva

A técnica de impregnação sucessiva foi utilizada para adicionar um teor de 12% em peso de CeO₂ em relação à alumina em um catalisador de níquel suportado em alumina. Este catalisador de níquel suportado em alumina foi preparado conforme o procedimento descrito acima e calcinado na temperatura de 723 K em fluxo de ar.

Após a adição do CeO₂, o catalisador foi seco em estufa a 393 K por 2 horas e seguiu para a calcinação em mufla a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura final de 773 K, permanecendo nesta temperatura por 4 horas.

Na Tabela 3.1 estão apresentados os catalisadores preparados e a nomenclatura a ser utilizada.

Tabela 3.1: Teor nominal dos catalisadores preparados com porcentagem em peso e nomenclatura utilizada.

<i>Catalisador</i>	<i>Nominação utilizada</i>
15%Ni/Al ₂ O ₃	NiAl
15%Ni/12%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	NiCA
15%Ni/12%CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	NiCZA
15%Ni/CeZrO ₂	NiCZ
12%CeO ₂ /15%Ni/Al ₂ O ₃	CeNiA
10%Ni/12%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	10NiCA
5%Ni/12%CeO ₂ /Al ₂ O ₃	5NiCA

3.3 – Caracterização dos Catalisadores

Para o melhor entendimento do desempenho dos catalisadores durante os testes catalíticos, foram utilizadas diversas técnicas de caracterização que permitem qualificar e quantificar as propriedades físicas e químicas dos catalisadores.

3.3.1 – Área Específica BET

Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantasorb Jr. dotado com um detector de condutividade térmica, sendo as medidas feitas em sistema dinâmico a temperatura de 77 K.

Antes das medidas de adsorção de nitrogênio, as amostras foram previamente secas em fluxo de hélio a 423 K, durante 12h. A adsorção do N₂ no sólido foi realizada à temperatura de nitrogênio líquido. Foram realizadas medidas em diferentes condições de pressão parcial do nitrogênio, através da variação da concentração do nitrogênio em uma corrente de hélio.

Os cálculos das áreas superficiais específicas dos sólidos analisados foram feitos através de uma planilha, onde se tem como dados de entrada a massa da amostra, os valores dos sinais obtidos, os sinais de calibração do aparelho bem como, a temperatura ambiente e a pressão atmosférica.

3.3.2 - Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X, em planos de distância reticular “d”, obedece à condição de reflexão de Bragg:

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (3.1)$$

Na qual:

λ é o comprimento de onda dos raios X;

θ é o ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração.

A equação de Bragg é a base para avaliar os espectros de difração. O ângulo é diretamente determinado da análise e o valor correspondente à distância interplanar, “d”, calculado pela Equação (3.1).

A técnica de difração de raios X é adequada para calcular o tamanho dos cristais na faixa de 3-50 nm. A precisão na determinação do tamanho do cristal não pode ser superestimada, a influência de fatores como a forma e distribuição de tamanho das partículas limitam a precisão da análise em torno de 15%.

As análises de DRX de todos os catalisadores foram realizadas em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,540 Å). Estas análises foram efetuadas utilizando 2θ entre 25 e 65°, utilizando um passo de 0,04° e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Os difratogramas foram usados para determinar o tamanho médio das partículas de óxido de níquel, através do alargamento do pico de difração situado em $2\theta = 43,36^\circ$ e à meia altura (β), pela equação de Scherrer:

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

Na qual:

λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($\text{CuK}\alpha$ - 1,540 Å)

K é a constante que depende do instrumento e do método empregado para o cálculo de β . Neste caso, $K=0,9$.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ) e no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

3.3.3 - Redução à Temperatura Programada (TPR)

As medidas de TPR foram realizadas em um reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo marca Balzers e operadas a pressão atmosférica. O reator foi aquecido por um forno de cerâmica, circundado por uma resistência elétrica ligada a um controlador de temperatura.

A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de aproximadamente 300 mg. As amostras foram submetidas à redução a temperatura programada (TPR), utilizando uma mistura contendo 2,010% de hidrogênio em argônio, a uma vazão de 30 mL/min. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10 K/min até atingir a temperatura de 1273 K, permanecendo constante por 30 min. O consumo de hidrogênio foi monitorado durante o aumento de temperatura por meio de um espectrômetro de massas.

Para a determinação da quantidade de H_2 consumida pelo catalisador, foram injetados pulsos de hidrogênio após a análise de TPR.

3.3.4 – Espectroscopia de Reflectância Difusa nas Regiões do Ultravioleta e Visível (DRS UV-Vis)

Os catalisadores, após a etapa de calcinação, foram analisados pela técnica de espectroscopia no UV-visível com reflectância difusa (DRS UV-vis). O equipamento empregado para as análises realizadas na faixa de 180 nm – 800 nm foi um espectrofotômetro VARIAN – Cary 500 acoplado ao acessório de reflectância difusa (Harrick). Os espectros de reflectância difusa foram obtidos a temperatura ambiente, e, de forma a separar a contribuição do suporte, a reflectância $R(l)$ da amostra era dividida pela reflectância do suporte, antes do cálculo da função “Kubelka-Munk” ($F(R)$).

3.3.5 – Dessorção de CO à Temperatura Programada (TPD-CO)

Inicialmente, as amostras foram ativadas mediante aumento linear de temperatura (10K/min) até 773 K, sob fluxo de 30 mL/min de H_2 puro, permanecendo nesta temperatura por 3 horas. Em seguida, o fluxo de H_2 era trocado por He (30 mL/min) e a temperatura era elevada até 1073 K. Após este procedimento de ativação, resfriava-se a amostra sob fluxo de He até temperatura ambiente. Em seguida, fazia-se a adsorção substituindo o fluxo de He por um fluxo de CO. Após completa adsorção, fazia-se passar novamente o fluxo de He (50 mL/min) para completa limpeza do CO residual. O TPD de CO procedia-se em seguida, sob fluxo de He e aquecimento a uma taxa de 20 K/min até 1073 K mediante acompanhamento por um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar. Ao final do processo, foram injetados pulsos de H_2 , CO_2 e CO para a determinação da quantidade de H_2 , CO_2 e CO dessorvidas.

3.3.6 – Oxidação à Temperatura Programada (TPO)

Para verificar a possível formação de carbono depositado na superfície catalítica, foi realizada uma oxidação a temperatura programada dos catalisadores após a análise de TPD-

CO e dos testes catalíticos de estabilidade. Para a realização desta análise, aqueceu-se a amostra a uma taxa de 10 K/min até 1273 K em fluxo de 5% O₂ em He. Foram analisados os sinais de CO₂ e o consumo de O₂ a partir do acompanhamento pelo espectrômetro de massas.

3.3.7 – Dessorção de Etanol à Temperatura Programada (TPD-Etanol)

Assim como para a técnica de TPD-CO, as amostras também reduzidas conforme o procedimento descrito acima.

Após a redução, o fluxo de H₂ foi trocado por He (30 mL/min) e a temperatura foi elevada até 873 K. Após este procedimento de ativação, resfriava-se a amostra sob fluxo de He até temperatura ambiente. Em seguida, fazia-se a adsorção de etanol passando o fluxo de He por um saturador contendo etanol a temperatura ambiente.

Após completa adsorção, fazia-se passar novamente o fluxo de He (50 mL/min) para completa limpeza do etanol residual. O TPD de etanol procedia-se em seguida, sob fluxo de He e aquecimento a uma taxa de 20 K/min até 873 K mediante acompanhamento por um espectrômetro de massas. Foram acompanhadas as massas 2, 16, 18, 27, 28, 29, 31 e 44 que correspondem, respectivamente, a H₂, CH₄, H₂O, etileno, CO, acetaldeído, etanol e CO₂.

3.3.8 – Desidrogenação do Cicloexano

Várias são as técnicas utilizadas para avaliar a dispersão metálica de catalisadores: microscopia eletrônica, difração de raios X, quimissorção de gases como H₂ e CO. Entretanto, estas técnicas apresentam algumas desvantagens. A técnica de microscopia eletrônica é de difícil execução no caso de catalisadores suportados em CeO₂ e CeZrO₂. Já a técnica de quimissorção baseia-se na quimissorção seletiva de um determinado gás na superfície metálica. Os gases mais utilizados para estas medidas são hidrogênio e monóxido de carbono. Porém, o CO e o H₂ podem ser adsorvidos tanto no metal quanto no óxido de cério, gerando assim imprecisão no resultado de dispersão metálica. Desta forma, reações modelos têm sido utilizadas para avaliar a dispersão metálica de catalisadores a base de óxido misto de cério-zircônio. A desidrogenação do cicloexano pode ser uma boa alternativa, já que reações insensíveis à estrutura têm sido usadas como técnica de caracterização para catalisadores que apresentem a interação metal-suporte. Uma reação insensível à estrutura é aquela cuja

freqüência de rotação (TOF) é independente do tamanho das partículas ou dos planos cristalográficos expostos. Portanto, nestas condições, os átomos metálicos expostos são considerados como sítios igualmente ativos.

Para a realização do experimento, utilizou-se uma mistura reacional que foi obtida pela passagem de uma corrente de H₂ através de um saturador contendo cicloexano, a 285K (razão H₂/cicloexano = 12/1). O hidrogênio, um dos produtos da reação, é usado como gás de arraste a fim de evitar altas conversões, uma vez que esta reação é reversível. A composição desta mistura é determinada pela pressão parcial de cicloexano na temperatura do saturador, que será mantida constante pela camisa externa do mesmo, considerando-se o sistema ideal em equilíbrio.

A massa utilizada de cada catalisador foi de aproximadamente 10 mg. As amostras foram reduzidas sob fluxo de 30 mL/min de H₂ puro, a uma taxa de 10 K/min até 773 K, sendo mantidas nesta temperatura durante 3 horas. Após a redução, o reator foi resfriado até 503 K. O arraste do cicloexano pelo hidrogênio no saturador era iniciado com o ajuste da vazão para se obter 100 mL/min e permitia-se que a mistura reacional escoasse pelo reator. Media-se a vazão volumétrica da corrente gasosa efluente em um fluxímetro sendo, em seguida, a corrente analisada pelo cromatógrafo de ionização em chama. Este procedimento foi repetido para as outras temperaturas, com diferença de 10 K até a temperatura máxima de 543 K. Conhecendo-se a composição e a vazão da corrente gasosa efluente do reator, calcula-se a taxa de reação de desidrogenação do cicloexano a cada temperatura (Apêndice 1).

3.3.9 – Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES)

O método utilizado para a medida dos espectros de XANES deste trabalho foi o modo de transmissão. Nesse método, quando um feixe de raios X incide sobre a matéria, este perde intensidade devido à interação com o material. A perda de intensidade I é proporcional à intensidade do feixe incidente, I_0 , e à espessura da amostra, x . A constante de proporcionalidade é dada pelo coeficiente de absorção linear, μ .

$$\mu = \frac{\ln(I_0 / I)}{x} \quad (3.3)$$

Considerando-se o espectro de absorção de um átomo livre que possui um elétron com energia de ligação E_b , se este átomo é irradiado com raios X de energia $h\nu$, a absorção se dá quando $h\nu \geq E_b$ e o elétron deixa o átomo com uma energia cinética $E_k = h\nu - E_b$. O principal fenômeno a ser observado será uma descontinuidade ou salto na borda de absorção uma vez que o átomo está isolado (MEIRA, 2010).

Já para átomos presentes na fase condensada (ex. moléculas e sólidos), a variação do coeficiente de absorção em energias acima da borda de absorção exibe uma estrutura fina devido ao átomo absorvedor estar cercado por vizinhos. Nesse caso, o fotoelétron, o qual tem caráter onda/partícula, ao ser ejetado devido à absorção do fóton de raios X pode ser retro-espalhado pelos átomos vizinhos. Devido ao seu caráter ondulatório, os fotoelétrons ejetados e retro-espalhados sofrem interferência. Dependendo do comprimento de onda do elétron, a distância entre o átomo emitido e o espalhador assim como o deslocamento de fase causado pelo espalhamento, a interferência entre as ondas pode ser destrutiva ou construtiva. Como resultado, a seção de corte para a absorção de raios X é modulada pela interferência entre as ondas de fotoelétrons. O espectro de absorção de raios X exibe uma estrutura fina que se estende por algumas centenas de eV acima da borda de absorção (PARIZOTTO, 2007).

O espectro de absorção de raios X é normalmente dividido em duas regiões: a próxima da borda (XANES) – tipicamente a 30 eV da principal borda de absorção e a estrutura fina estendida (EXAFS).

A região de XANES é o principal interesse neste trabalho. A forma e a posição da borda de absorção são sensíveis ao estado de oxidação, tipo de ligante e ambiente de coordenação. A técnica de XANES pode ser usada como impressão digital para a identificação de fases.

Os experimentos na região de XANES foram realizados 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. Os espectros na borda K do Ni foram coletados no modo transmissão na faixa de energia de fótons entre 8200 e 8800 eV. As amostras oxidadas foram aquecidas sob fluxo da mistura 5% de H_2 em He (fluxo total de 200 mL/min) e sob aquecimento da temperatura ambiente até 773 K com

uma taxa de aquecimento de 10 K/min, permanecendo nesta temperatura por 2 horas. Os espectros na região de XANES na borda K do Ni foram coletados *in situ*.

Após a redução das amostras, as mesmas foram resfriadas em fluxo de H₂/He até a temperatura ambiente. Em seguida, substituiu o fluxo de H₂/He por um fluxo na condição reacional da reforma autotérmica do etanol, na proporção 1Etanol:3H₂O:0,5O₂. Após o ajuste do fluxo reacional, aqueceu-se as amostras até 773 K a uma taxa de 10 K/min, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Em seguida as amostras foram aquecidas até 873 K, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. Os espectros na região de XANES na borda K do Ni para a reação de reforma autotérmica do etanol também foram coletados *in situ*.

3.3.10 – Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)

A técnica de OSC foi utilizada para avaliar o potencial de armazenamento de oxigênio dos catalisadores contendo os óxidos de cério e cério-zircônio. As medidas de OSC foram realizadas em um micro reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, da Balzers, modelo Omnistar, no laboratório do grupo de Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Para essa análise foram utilizadas 100 mg de catalisador. As amostras foram reduzidas sob fluxo de H₂ puro, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, até 773 K, permanecendo nessa temperatura por 3 horas. Após a redução, as amostras foram mantidas a esta temperatura por 30 minutos sob fluxo de He puro. Em seguida, alterou-se o fluxo para uma mistura de 5%O₂/He. O sinal de oxigênio foi monitorado pelo espectrômetro de massas até que não fosse observado mais nenhum consumo de oxigênio. A seguir, o reator foi purgado com He puro e o volume morto foi determinado pela mudança do gás novamente para a mistura 5%O₂/He. Após a análise, pulsos da mistura O₂/He foram injetados com o objetivo de quantificar o consumo de oxigênio observado.

3.3.11 – Análise Termogravimétrica

Análises termogravimétricas foram realizadas, após os testes de estabilidade nas reações de reforma, para quantificar a formação de carbono no catalisador. Para a realização desta análise, utilizou-se o equipamento SDT 2960 SIMULTANEOUS DSC-TGA TA-

INSTRUMENTS. A quantidade de amostra usada foi de aproximadamente 15 mg. As amostras foram inicialmente aquecidas na temperatura de 393 K em atmosfera de N_2 e mantidas nesta temperatura até atingirem o peso constante. Em seguida, o N_2 foi trocado por uma atmosfera contendo 5% em volume de O_2 e as amostras foram aquecidas até 1273 K com uma taxa de 10 K/min.

3.4 - Testes Catalíticos

3.4.1 – Etapas preliminares ao teste catalítico

O catalisador foi devidamente pesado e homogeneizado com quartzo para diluição do leito catalítico. A amostra foi colocada em um reator de quartzo e conectada a tubulação em aço inox da unidade. Toda a linha da tubulação foi aquecida a 413 K por meio de um sistema de resistências.

Posteriormente, foi realizada a redução do níquel, com o objetivo de promover a conversão de óxidos de níquel a níquel metálico. A ativação ocorreu mediante aumento linear de temperatura (10 K/min) até 773 K, sob fluxo de 30 mL/min de H_2 puro, permanecendo 3 horas nesta temperatura. Ao terminar a ativação, trocou-se o fluxo de H_2 por Argônio (30 mL/min). Neste momento, o catalisador encontra-se pronto para receber as cargas de reagentes.

3.4.2 – Condições Cromatográficas

Para o desenvolvimento do trabalho, foi utilizado um cromatógrafo a gás (Shimadzu GC-2014), equipado com um detector de condutividade térmica e coluna Carboxen 1010 Plot.

As condições cromatográficas utilizadas foram testadas e realizou-se também, medidas de calibrações dos fatores de resposta para cada substância analisada, visando uma quantificação adequada e confiável para os cálculos de conversão e seletividades para os produtos formados.

Uma parte dos testes de reforma autotérmica do etanol foi realizada no Instituto Nacional de Tecnologia (INT) no Rio de Janeiro – RJ. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás (Micro GC Agilent 3000 A) contendo três detectores de

condutividade térmica e três colunas: uma peneira molecular, uma coluna Plot-Q e uma coluna OV-1.

3.4.3 – Reações de Reforma do Metano

Para os testes de reforma autotérmica do metano, utilizou-se 6 mg de catalisador e 30 mg de quartzo. O teste catalítico iniciou-se com a injeção de carga dos reagentes com o reator em “by-pass” a 1073 K e a pressão atmosférica. A relação entre os reagentes foi CH₄:H₂O:O₂ de 2:1:0,5 sendo o fluxo total de 263 mL/min. A reação foi realizada a temperatura de 1073 K. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás.

A conversão do metano foi calculada pela Equação (3.4).

$$X_{CH_4} = \frac{(y^i_{CH_4} - y^f_{CH_4}) * 100\%}{y^i_{CH_4}} \quad (3.4)$$

Sendo:

$y^i_{CH_4}$ = fração molar de metano inicial;

$y^f_{CH_4}$ = fração molar de metano final.

Os cálculos de rendimento para CO, CO₂ e H₂ foram determinados pelas seguintes relações:

$$Y_{CO} = \frac{y_{CO} \times 100\%}{y^i_{CH_4} - y^f_{CH_4}} \quad (3.5)$$

$$Y_{CO_2} = \frac{y_{CO_2} \times 100\%}{y^i_{CH_4} - y^f_{CH_4}} \quad (3.6)$$

$$Y_{H_2} = \frac{y_{H_2} \times 100\%}{2(y^i_{CH_4} - y^f_{CH_4})} \quad (3.7)$$

Sendo y a quantidade em termos de frações molares de saída.

3.4.4 – Reações de Reforma do Etanol

3.4.4.1 – Teste Catalítico em função da Temperatura (“Light-off”)

As curvas de “light-off” foram analisadas medindo-se a composição da corrente gasosa na saída do reator em função da temperatura de reação, que variou de 623 a 873 K, de 50 em 50 K. Após a ativação dos catalisadores, as amostras foram aquecidas em fluxo de argônio, até a temperatura de 873 K. O teste catalítico iniciou-se com a injeção de carga dos reagentes com o reator em “by-pass” a 873 K e a pressão atmosférica. A alimentação dos reagentes foi realizada a partir de dois saturadores usando um fluxo de 30 mL/min de argônio em cada saturador, e W/F_{etanol} de 2,5 mg.min/mL, sendo F_{etanol} considerado na fase gasosa. A relação de alimentação para a reação de reforma a vapor do etanol entre os reagentes foi Etanol/ H₂O/Argônio igual a 1/ 3/ 8 e para a reforma autotérmica do etanol, a relação foi Etanol/H₂O/O₂/Ar de 1/3/0,5/8.

Depois desta etapa, a mistura reacional foi alimentada ao reator e depois de 15 minutos, começou-se as injeções ao cromatógrafo. Durante o resfriamento do reator, entre cada alteração na temperatura, o fluxo alimentado ao reator foi a própria mistura reacional. O reator permaneceu durante 60 minutos em cada temperatura e os pontos de reação foram analisado em duplicata.

Os produtos da reação também foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de condutividade térmica e uma coluna Carboxen 1010 Plot. Assim como para a reação de reforma do metano, as condições cromatográficas utilizadas foram testadas e realizou-se também, medidas de calibrações dos fatores de resposta para cada substância analisada, visando uma quantificação adequada e confiável para os cálculos de conversão e seletividades para os produtos formados.

A conversão do etanol foi calculada pela Equação (3.8).

$$X_{CH_4} = \frac{(y_{EtOH}^i - y_{EtOH}^f) * 100\%}{y_{EtOH}^i} \quad (3.8)$$

Sendo:

y_{EtOH}^i = fração molar de etanol inicial;

y_{EtOH}^f = fração molar de etanol final.

Os valores de seletividade para formação dos diferentes produtos (H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 e C_2H_4O) foram obtidos pela seguinte relação:

$$S_{produto} = \frac{y_{produto}}{\sum y_{produtos}} \quad (3.9)$$

$$\sum y_{produtos} = y_{H_2} + y_{CO} + y_{CH_4} + y_{CO_2} + y_{C_2H_4} + y_{C_2H_4O} \quad (3.10)$$

3.4.4.2 – Teste Catalítico de Estabilidade

Assim como para os testes de Light-off, os testes catalíticos de estabilidade iniciaram com a injeção de carga dos reagentes com o reator em “by-pass” a 773 K e a pressão atmosférica. A alimentação dos reagentes foi realizada a partir de saturadores, com os valores de W/F_{etanol} de 2,5 mg.min/mL para a reforma a vapor do etanol e W/F_{etanol} de 1,6; 2,5; 3,2 e 6,4 mg.min/mL para a reforma autotérmica do etanol. A relação de alimentação entre os reagentes foi a mesma obtida para os testes de Light-off em uma temperatura constante de 773 K.

3.5 – Avaliação cinética para reator diferencial

3.5.1 – Reforma autotérmica do metano

Neste estudo, a reforma autotérmica do metano é definida como uma combinação de oxidação parcial e reforma a vapor do metano. No reator, ocorrem muitas reações químicas, com taxas que dependem fortemente das condições reacionais. A fim de reduzir o número de reações e assim manter o modelo tão simples quanto possível, apenas as reações com taxas de reação significativas serão consideradas. De acordo com a literatura (HOANG e colaboradores, 2006; BARRIO e colaboradores, 2007), as reações que prevalecem no processo de reforma autotérmica do metano são representadas pelas Equações 3.11 – 3.14.



Assim, o modelo leva em consideração quatro reações e seis espécies de gases: metano, oxigênio, dióxido de carbono, água, monóxido de carbono e hidrogênio. O nitrogênio presente na entrada de ar é considerado como um inerte, o que afeta as propriedades gasosas e a conversão de equilíbrio.

O modelo cinético proposto por XU e FROMENT (1989) para catalisadores de níquel é considerado o mais abrangente, por esta razão será utilizado no presente trabalho, juntamente com a equação de taxa proposta por TRIMM e LAM (1980) para a reação de oxidação do metano (SMET e colaboradores, 2001). As equações de taxa correspondentes às reações consideradas estão apresentadas na Tabela 3.2 (Equações 3.15 – 3.19). As constantes de equilíbrio e os parâmetros da equação de Arrhenius ($k_j = k_{0j} * \exp(-E_j / RT)$) estão na Tabela 3.3 e as constantes de adsorção ($K_i = K_{0i} \times \exp(-\Delta H_i / RT)$) na Tabela 3.4.

A taxa de consumo ou formação de cada espécie gasosa é determinada pelo somatório das taxas de reação de cada espécie em todas as quatro reações, como mostrado a seguir nas Equações 3.20 – 3.25.

Tabela 3.2 – Reação cinética do modelo de reforma autotérmica do metano.

<i>Equações de taxa das reações</i>	
$R_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_I} \right) \times \frac{1}{\Omega^2}$	(3.15)
$R_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}^{3,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_{II}} \right) \times \frac{1}{\Omega^2}$	(3.16)
$R_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{III}} \right) \times \frac{1}{\Omega^2}$	(3.17)
$R_4 = \frac{k_{4a} p_{CH_4} p_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C p_{O_2} \right)^2} + \frac{k_{4b} p_{CH_4} p_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C p_{O_2} \right)}$	(3.18)
$\Omega = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	(3.19)

Tabela 3.3 – Constantes de equilíbrio e da equação de Arrhenius para o modelo cinético.

<i>Reação, j</i>	<i>Constante de Equilíbrio, K_j</i>	<i>k_{0j} (mol/kg_{cat}s)</i>	<i>E_j (m³×bar/mol)</i>
1	$K_I = \exp\left(\frac{-26830}{T} + 30,114\right)$ (bar ²)	$1,17 \times 10^{15}$ (bar ^{0,5})	2,401
2	$K_{II} = K_I \cdot K_{III}$ (bar ²)	$2,83 \times 10^{14}$ (bar ^{0,5})	2,439
3	$K_{III} = \exp\left(\frac{4400}{T} - 4,036\right)$	$5,43 \times 10^5$ (bar ⁻¹)	0,6713
4		$8,11 \times 10^5$ (bar ⁻²) $6,82 \times 10^5$ (bar ⁻²)	0,8600 0,8600

Tabela 3.4 – Parâmetros da equação de Van't Hoff para espécies adsorvidas

	K_{0i} (bar ⁻¹)	ΔH_i (m ³ ×bar/mol)	K_{0i}^C (bar ⁻¹)	ΔH_i^C (m ³ ×bar/mol)
CH ₄	$6,65 \times 10^{-4}$	-0,38280		
CO	$8,23 \times 10^{-5}$	-0,70650		
H ₂	$6,12 \times 10^{-9}$	-0,82900		
H ₂ O	$1,77 \times 10^5$ (bar)	0,88680		
CH ₄ (combustão)			$1,26 \times 10^{-1}$	-0,27300
O ₂ (combustão)			$7,78 \times 10^{-7}$	-0,92800

$$r_{CH_4} = -R_1 - R_2 - R_4 \quad (3.20)$$

$$r_{O_2} = -2R_4 \quad (3.21)$$

$$r_{CO_2} = R_2 + R_3 + R_4 \quad (3.22)$$

$$r_{H_2O} = -R_1 - 2R_2 - R_3 + 2R_4 \quad (3.23)$$

$$r_{H_2} = 3R_1 + 4R_2 + R_3 \quad (3.24)$$

$$r_{CO} = R_1 - R_3 \quad (3.25)$$

Desenvolveu-se um modelo unidimensional a fim de representar um reator de leito fixo, com catalisador à base de níquel, em pequena escala, no estado estacionário. O reator considerado, de 4 mm de comprimento, é operado com uma vazão de alimentação de 120 mL/min e possui um volume de catalisador de 1 cm³. Nestas condições, é razoável adotar as seguintes hipóteses simplificadoras:

- (i) a resistência à transferência de massa interfacial é desprezível;
- (ii) as limitações de difusão dentro das partículas do catalisador são negligenciáveis;
- (ii) a queda de pressão, e consequentemente a variação da pressão por perda de carga, é desprezível;
- (iii) o reator pode ser considerado como sendo isotérmico;

Com as hipóteses adotadas anteriormente, a vazão molar ao longo da direção axial, para cada componente, F_i (mol/s), pode ser descrita pela seguinte equação de balanço de massa (BARRIO e colaboradores, 2007):

$$\frac{dF_i}{dz} = \rho_b * S * \sum_j r_{ij} \quad (3.26)$$

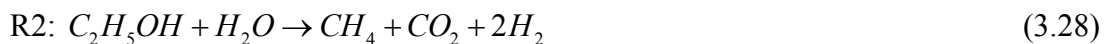
na qual i denota a espécie gasosa; j representa o índice da reação; z é o comprimento do reator (0 a L); a densidade do leito catalítico é dada por ρ_b , que possui o valor de $1,87 \times 10^6$ g/m³; S (m²) é a área transversal do reator e r_{ij} são as taxas de reação.

O modelo é constituído por um conjunto de equações diferenciais ordinárias (EDOs), não lineares, de valor inicial no comprimento. A condição inicial é dada por $F_i = F_{i0}$, sendo que a alimentação é realizada na proporção molar de 16,7% CH₄: 1,7% O₂: 41,6% H₂O: 40% N₂.

O sistema de EDOs foi integrado numericamente usando a função “ode” do “software” livre Scilab™ (www.scilab.org).

3.5.2 – Reforma a vapor do etanol

Para a reação de reforma a vapor do etanol, assim como para a reforma autotérmica do metano, ocorrem muitas reações químicas no reator, com taxas que dependem fortemente das condições reacionais. A fim de reduzir o número de reações e assim manter o modelo tão simples quanto possível, neste trabalho, foram usados dois conjuntos de reações para representar o processo de reforma a vapor do etanol. O primeiro conjunto de reações leva em consideração as reações representadas pelas Equações 3.27, 3.28, 3.11 e 3.12 (VERÔNICA e colaboradores, 2008, HALABI e colaboradores, 2007).



O segundo conjunto de reações, proposto por ARTEAGA e colaboradores (2008), além das reações (Equação 3.27, 3.11 e 3.12) apresentadas acima, considera a reação de deslocamento gás-água (Equação 3.29) e a formação e reação de coque durante a reforma a vapor do etanol (Equação 3.30 e 3.31).



Assim, o primeiro modelo leva em consideração quatro reações químicas e seis espécies de gases: etanol, metano, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água. O segundo modelo leva em consideração seis reações químicas e sete espécies, sendo as seis espécies gasosas apresentadas acima mais o carbono (coque).

De acordo com a literatura, existe um grande número de reações que compõem a cinética das reações de reforma, de deslocamento do gás d'água e das reações que envolvem a presença de carbono. O modelo cinético proposto por ARTEAGA e colaboradores (2008) para catalisadores de níquel está apresentado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Reação cinética da reforma a vapor do etanol.

<i>Equações de taxa das reações</i>	<i>Constantes</i>
$R_1 = K_1 \times \frac{P_{et}}{\alpha^2}$	$K_1 = 93,207e^{(-64597,4/RT)}$
$R_2 = \frac{K_2}{\alpha^2 \times P_{H_2}} \left(P_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}P_{CO_2}}{K_{ell}} \right)$	$K_2 = 2,17 \times 10^{-7} e^{(-5110,81/RT)}$
$R_3 = \frac{K_3}{\alpha^2 \times P_{H_2}^{2,5}} \left(P_{CH_4}P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{elll}} \right)$	$K_3 = 1,06 \times 10^{28} e^{(-524000/RT)}$
$R_4 = \frac{K_4}{\alpha^2 \times P_{H_2}^{3,5}} \left(P_{CH_4}P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{ellv}} \right)$	$K_4 = 8,01 \times 10^{-2} e^{(-83810/RT)}$
$R_5 = \frac{K_5}{\alpha^2} \left(P_{CO}^2 - \frac{P_{CO_2}}{K_{ev}} \right)$	$K_5 = 4,625e^{(-41934,9/RT)}$
$R_6 = \frac{K_6}{\alpha^2} \left(P_{H_2O} - \frac{P_{CO}P_{H_2}}{K_{evi}} \right)$	$K_6 = 3,23e^{(-129500/RT)}$
$\alpha = 1 + K_{CO} \times P_{CO} + K_{CH_4} \times P_{CH_4} + K_{H_2} \times P_{H_2} + \frac{K_{H_2O} \times P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	

A taxa de consumo ou formação de cada espécie é determinada pelo somatório das taxas de reação de cada espécie em todas as reações, como mostrado a seguir nas Equações 3.32 – 3.38 para o modelo que considera a formação de carbono.

$$r_{C_2H_5OH} = -R_1 \quad (3.32)$$

$$r_{CH_4} = R_1 - R_3 - R_4 \quad (3.33)$$

$$r_{CO} = R_1 - R_2 + R_3 - 2R_5 + R_6 \quad (3.34)$$

$$r_{H_2} = R_1 + R_2 + 3R_3 + 4R_4 + R_6 \quad (3.35)$$

$$r_{H_2O} = -R_2 - R_3 - 2R_4 - R_6 \quad (3.36)$$

$$r_{CO_2} = R_2 + R_4 + R_5 \quad (3.37)$$

$$r_C = R_5 - R_6 \quad (3.38)$$

Houve a tentativa de desenvolver um modelo com as mesmas características do modelo de reator obtido para a reação de reforma autotérmica do metano.

CAPÍTULO 4

Reforma Autotérmica do Metano

Esta seção do trabalho compreende os resultados de caracterização dos catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 , $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e CeZrO_2 , os testes catalíticos para a reação de reforma do metano e a avaliação cinética para reator diferencial.

4.1 – Caracterização dos catalisadores

4.1.1 – Área Específica (BET)

De modo a verificar a influência do suporte nos catalisadores, as medidas das áreas específicas para as amostras (catalisadores e suportes) estudadas na primeira parte deste trabalho foram obtidas pelo método BET, e os valores encontram-se expostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores de área específica obtidas pelo método de BET.

Amostras	Área BET ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$)
Al_2O_3	115
CeZrO_2	95
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	112
$\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	108
NiAl	105
NiCZ	74
NiCA	81
NiCZA	85

Entre os suportes, observa-se uma área um pouco maior para a alumina e menor área para o CeZrO_2 . O valor de área BET para o suporte CeZrO_2 está coerente com dados apresentados na literatura (HORI e colaboradores, 1998). Os teores relativamente altos de óxidos (CeO_2 e CeZrO_2) adicionados à alumina (12% em peso) não ocasionaram perda significativa na área específica deste suporte.

A adição de níquel resultou em uma pequena redução nos valores de área específica em relação ao suporte. Observa-se que os catalisadores que possuem alumina na estrutura apresentaram valores superiores de área específica quando comparado com catalisador NiCZ. Este resultado é atribuído à utilização da alumina como suporte que possui inicialmente um valor de área de 115 m²/g. SUZUKI e colaboradores (2002), comparando catalisadores automotivos de CeZrO₂ com CeZrO₂/Al₂O₃, também constataram que a Al₂O₃ garantiu uma maior área específica aos catalisadores.

4.1.2 – Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica foi utilizada no presente trabalho com os objetivos de identificar as fases cristalinas presentes, verificando se houve a formação de uma solução sólida nas amostras compostas pelo óxido misto de cério-zircônio e também, determinar o tamanho dos cristais. A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras obtidos entre as posições de $2\theta = 25^\circ$ a 70° . Os picos de difração estão atribuídos às espécies correspondentes conforme reportado por PARIZOTTO e colaboradores (2006) e ROH e colaboradores (2002). Observa-se que as amostras apresentaram picos relativos a NiO em $37,2^\circ$ referente aos planos cristalográficos (111), $43,2^\circ$ nos planos (200) e 63° para (220). Picos relativos a γ -Al₂O₃ em $33,6^\circ$, 45° e $67,4^\circ$, picos relativos a CeO₂ em $28,6^\circ$ (111), $33,2^\circ$ (200), $47,7^\circ$ (220) e $56,4^\circ$ (311) e picos relativos a CeZrO₂ em $29,3^\circ$, $33,9^\circ$, $48,9^\circ$ e $57,9^\circ$.

Para o perfil A (NiAl), é possível verificar a existência de picos relativos à alumina na fase γ . Não foi identificado nenhum pico de difração relativo ao NiAl₂O₄, que de acordo com a literatura, seria observado na posição de $2\theta = 60,5^\circ$ (PARIZOTTO e colaboradores, 2006). Esta espécie geralmente é encontrada em amostras que sofreram tratamento térmico acima de 873 K ou em amostras contendo baixo teor de níquel (PARIZOTTO e colaboradores, 2006). Como neste trabalho utilizou-se uma temperatura de calcinação de 723 K e o teor de níquel foi de 15%, a formação do aluminato de níquel, provavelmente, não foi favorecida. Observa-se ainda pela Figura 4.1, que dentre todas as amostras, o catalisador NiAl apresentou picos menos intensos de NiO, indicando menor cristalinidade do óxido nesta amostra, e possivelmente uma maior dispersão (ESCRITORI e colaboradores, 2009).

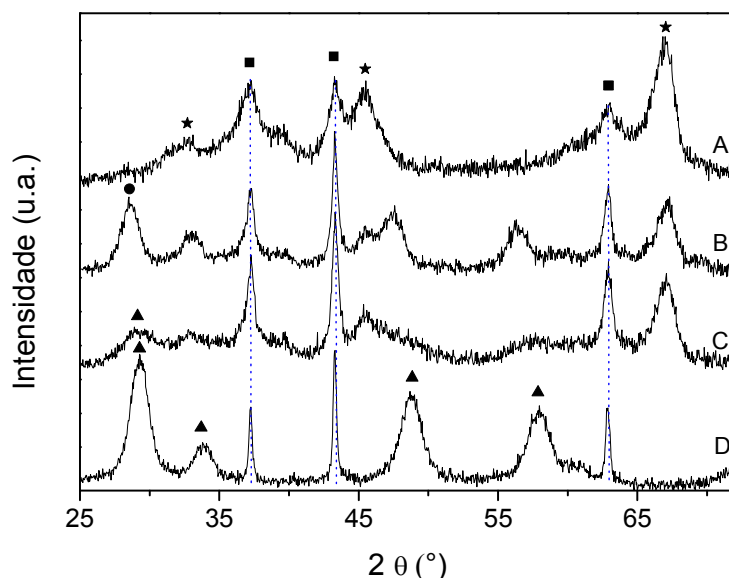


Figura 4.1 – Difratomogramas dos catalisadores (A) NiAl; (B) NiCA; (C) NiCZA e (D) NiCZ. As principais linhas das diferentes fases encontradas estão marcadas de acordo com a seguinte legenda: (★) γ - Al_2O_3 , (■) NiO, (●) CeO_2 e (▲) CeZrO_2 . As linhas pontilhadas são referentes aos picos de NiO.

Com a adição de óxido de cério ao sistema NiCA (perfil B), foram observados novos picos de difração. Além dos picos analisados para o perfil A, foram observadas linhas da fase cúbica do óxido de cério (JCPDS-4-0593) (TROVARELLI, 1996; LEITENBURG e colaboradores, 1996). O pico de maior intensidade ocorre na posição $2\theta = 28,6^\circ$, conforme verificado por SILVA e colaboradores (2005).

Para o catalisador NiCZA (perfil C), observa-se que o pico, de maior intensidade, relativo ao óxido de cério deslocou-se para posição de 2θ mais elevada, de $2\theta = 28,6^\circ$ para $29,3^\circ$. O mesmo pode ser observado para o perfil D (NiCZ). No perfil D, não se observa o surgimento de picos relativos às fases isoladas de óxido de zircônio, e sim um deslocamento nas posições dos picos referentes à fase cúbica do óxido de cério para $2\theta = 29,3^\circ$, $33,9^\circ$, $48,9^\circ$ e $57,9^\circ$.

De acordo com HORI e colaboradores (1998), os picos de maiores intensidade relativos à fase cúbica do CeO_2 encontram-se em $2\theta = 28,6^\circ$, $33,2^\circ$. A adição de zircônio à rede cristalina do óxido de cério acarreta um deslocamento destes picos para posições de 2θ mais altas. Esta mudança na posição destes picos é geralmente utilizada na literatura como uma evidência de que o zircônio entrou na rede cristalina do óxido de cério formando uma

solução sólida com estrutura cúbica, com a conseqüente diminuição do parâmetro de rede do óxido de cério. Ainda, PASSOS e colaboradores (2005) observaram resultados bastante semelhantes para as amostras de catalisadores a base de óxidos mistos de cério-zircônio. Neste trabalho, mencionou-se que os deslocamentos nas posições dos picos estão relacionados à formação de uma única fase, zircônio inserido na estrutura cúbica do óxido de cério, mas, os autores ainda afirmaram que, também pode ter havido a formação de uma pequena quantidade de outra fase, composta por cério inserido na estrutura tetragonal do óxido de zircônio.

Através da técnica de DRX e da equação de Scherrer, foram estimados os valores dos tamanhos médios de partícula cristalito de NiO. A Tabela 4.2 apresenta os valores encontrados para o tamanho das partículas dos cristalitos de NiO. Estes valores foram determinados a partir do pico de NiO observado em $2\theta = 43,2^\circ$ referente ao plano cristalográfico (200).

Tabela 4.2 – Tamanhos de cristalito determinados por DRX.

Catalisadores	Tamanho médio de cristalito de NiO (nm)
NiAl	8
NiCA	19
NiCZA	15
NiCZ	27

Observa-se que a amostra suportada em alumina apresentou o menor tamanho médio de cristalito de NiO, como era de se esperar, uma vez que esse suporte possui a maior área específica BET. Seguindo essa mesma lógica, a amostra suportada em CeZrO₂, que tem a menor área específica também apresentou o maior valor de tamanho médio de cristalito de NiO. As outras duas amostras apresentaram tamanhos médios de cristalito de NiO intermediários entre NiAl e NiCZ, sendo que a amostra suportada em CeZrO₂/Al₂O₃ mostrou tamanho médio de cristalito de NiO um pouco menor. Tal comportamento também foi observado por XU e WANG (2005) para catalisadores 10%Ni/Ce_{1-x}Zr_xO₂.

4.1.3 – Desidrogenação do Cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano é uma reação insensível à estrutura. Portanto, a velocidade ou a taxa de reação, é função apenas do número de sítios ativos dispostos na superfície do catalisador, e não da disposição dos átomos na superfície. Sendo assim, a taxa de reação é diretamente proporcional ao número de sítios ativos, sendo uma medida indireta da dispersão da fase ativa. Esta técnica permite avaliar a dispersão metálica de catalisador à base de óxido de cério-zircônio. Os resultados de taxa e dispersão aparente obtidos por esta técnica estão apresentados na Tabela 4.3. Para todos os catalisadores foi observado somente o benzeno como produto da reação, indicando que na faixa de temperatura analisada não ocorre a reação de hidrogenólise.

Tabela 4.3: Valores de taxa de reação e dispersão aparente obtidos pela reação de desidrogenação do cicloexano a 533 K.

Amostra	Taxa ($\times 10^{-2}$ mol/g.h)	Dispersão (%)
NiAl	2,45	6
NiCA	2,76	7
NiCZA	2,92	7
NiCZ	0,63	2

Os valores de dispersões metálicas mostram que as amostras que contêm alumina apresentaram melhor dispersão do níquel quando comparadas ao catalisador suportado em CeZrO_2 . Embora a alumina não apresente uma área específica BET significativamente maior que o CeZrO_2 , os suportes a base de alumina favorecem a formação de partículas de níquel metálico menores e melhor distribuídas na superfície catalítica.

4.1.4 – Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de redução à temperatura programada para os suportes e catalisadores estão apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3. A Figura 4.2 mostra os resultados para a amostra NiO e para os diferentes suportes. Os máximos dos picos de redução da amostra de NiO (perfil A) foram detectados em 718 e 820 K. Este resultado está de acordo com alguns trabalhos

encontrados na literatura, que obtiveram um pico de redução com um máximo próximo a 700 K seguido por um pequeno ombro (ROH e colaboradores, 2002; DONG e colaboradores, 2002). Por analogia aos dados da literatura, o pico de menor temperatura (718 K) pode ser atribuído à redução de NiO superficial, enquanto o pico na temperatura de 820 K, estaria relacionado à presença de aglomeração de NiO, ou seja, redução da fase “bulk” do óxido de níquel. O perfil B se refere à redução do suporte $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para esta amostra, pode-se verificar dois picos de consumos de H_2 : a 820 K, que pode ser atribuído à redução do óxido de cério superficial, e outro em uma temperatura mais elevada, a 1200 K atribuído à redução do óxido de cério mássico (YAO e colaboradores, 1997; DAMYANOVA e colaboradores, 2002).

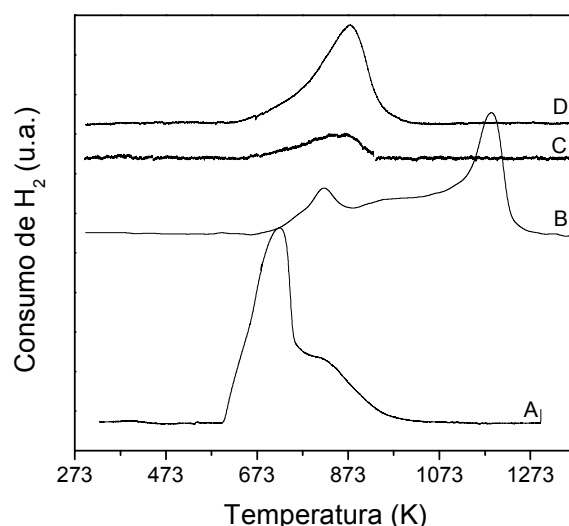


Figura 4.2 – Redução à temperatura programada para (A) NiO e os suportes (B) $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (C) $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (D) CeZrO_2 .

Para o suporte $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (perfil C), observa-se um pequeno pico com máximo em 855 K e para o suporte CeZrO_2 (perfil D), nota-se um pico de redução a 870 K. Estes resultados estão de acordo com alguns trabalhos encontrados na literatura (BOZO e colaboradores, 2000; KASPAR e colaboradores, 1999; PASSOS e colaboradores, 2005). De acordo com estes trabalhos, o suporte CeO_2 apresenta dois picos de redução próximos a 850 K e a 1220 K, sendo associados, respectivamente, à redução do CeO_2 na superfície e à redução do CeO_2 mássico. Por outro lado, ZrO_2 puro é pouco redutível e apresenta um pequeno pico de redução próximo a 931 K (BOZO e colaboradores, 2000; PASSOS e colaboradores, 2005).

Muitos autores (BOZO e colaboradores, 2000; PASSOS e colaboradores, 2005) reportam a presença de um único pico de redução para o óxido misto CeZrO_2 , próximo a 873 K, indicando que a adição de zircônio facilita a redução do cério. A menor intensidade de consumo de hidrogênio observada para a amostra $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se comparada ao suporte mássico (CeZrO_2), é devido a menor quantidade de CeO_2 presente no suporte.

A Figura 4.3 apresenta os perfis de redução à temperatura programada para os catalisadores de níquel suportados em diferentes materiais.

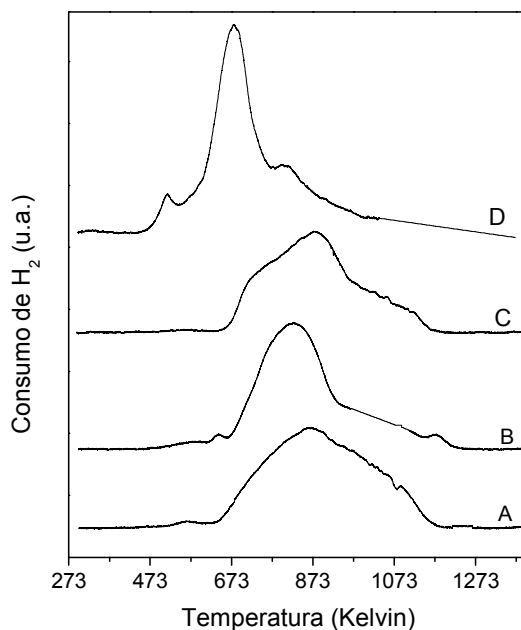


Figura 4.3 – Redução à temperatura programada para os catalisadores: (A) NiAl; (B) NiCA; (C) NiCZA e (D) NiCZ.

A amostra NiAl (perfil A) apresentou um largo pico de redução na região entre 673 e 1173 K, com um máximo próximo a 873 K. De acordo com DONG e colaboradores (2002), vários picos de redução são observados em perfis de TPR. Como Ni^{2+} é reduzido a Ni^0 sem passar por óxidos intermediários, os picos de consumo de hidrogênio que aparecem em diferentes regiões de temperatura são atribuídos a redução de diferentes espécies. Geralmente, picos em baixas temperaturas são atribuídos à redução de maiores partículas de NiO, enquanto que picos em altas temperaturas estão relacionados à redução de NiO com íntimo contato com os óxidos do suporte. Ao comparar os resultados com os dados obtidos com ROH e colaboradores (2003), nota-se uma concordância entre eles, principalmente em

temperaturas mais baixas. Os autores observaram três distintos picos de redução para catalisadores $\text{NiO}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes teores de níquel. Um pico, com máximo em 753 K, foi atribuído à redução de espécies de NiO relativamente livres. O segundo pico, com máximo em 913 K, que no presente trabalho foi o pico mais nítido durante a análise, foi relacionado pelos autores à redução de espécies NiO_x complexas, ou seja, NiO com forte interação com a alumina. E o terceiro pico, em 1073 K, foi atribuído às espécies NiAl_2O_4 altamente dispersas.

Observa-se que os perfis de redução das amostras suportadas que contêm óxido de cério ou óxido misto de cério-zircônio não são apenas uma soma dos perfis de NiO e dos suportes (Figura 4.2), indicando que há uma interação entre o metal e o suporte. Para o catalisador contendo CeO_2 (perfil B), verifica-se um consumo de hidrogênio numa faixa de temperatura que vai de 650 a 1200 K. O consumo observado entre 650 e 1073 K pode estar relacionado à redução de espécies de NiO com diferentes interações com o suporte e também à redução de CeO_2 promovido pelo metal. O pequeno pico de redução na temperatura de 1172 K pode ser atribuído à redução de CeO_2 . Conforme trabalhos da literatura (ZOTIN e colaboradores, 1993), o consumo de hidrogênio acima de 1023 K refere-se à redução do óxido de cério mássico.

A amostra NiCZA (perfil C) apresentou um pico de redução em uma faixa de temperatura que vai de 630 a 1200 K, com um máximo do pico de redução em 873 K. Este pico apresentou três regiões distintas de consumo de hidrogênio. Como apresentado antes, o consumo de H_2 em menor temperatura pode ser atribuído à redução de espécies de NiO relativamente livres. O consumo de maior intensidade com máximo próximo a 873 K, pode ser atribuído à redução de espécies NiO_x com forte interação com o suporte e também à redução de CeO_2 promovido pelo metal. O terceiro pico pode estar relacionado a uma maior contribuição da redução de CeO_2 e da redução deste óxido promovido pelo metal.

O consumo de hidrogênio para a amostra suportada em óxido misto de cério-zircônio mássico (perfil D) se iniciou aproximadamente a 473 K e continuou até 1000 K. DONG e colaboradores (2002) e ROH e colaboradores (2002), estudando catalisadores Ni/CeZrO_2 , observaram que o pico de redução do CeO_2 nos óxidos mistos CeZrO_2 foi deslocado para temperaturas mais baixas quando o metal Ni foi adicionado, ficando assim, sobreposto ao pico de redução do NiO. Esta observação indica que existe uma interação entre o Ni e o CeZrO_2 ou que a adição de átomos de Ni ao suporte, faz com que o cério se torne mais redutível, o que segundo os autores, ajuda a produzir uma mobilidade do oxigênio

durante a reação de reforma do metano. Dessa forma, a atividade de remoção do coque provavelmente será aumentada através da participação do oxigênio proveniente de moléculas de H_2O e de moléculas de O_2 .

Ao analisar a adição de CeO_2 e $CeZrO_2$ em catalisadores Ni/Al_2O_3 , comparação entre os perfis B e C com o perfil A, nota-se que o consumo de hidrogênio entre 650 e 873 K foi mais intenso para NiCA e NiCZA. De acordo com ROH e colaboradores (2003), a adição de CeO_2 e $CeZrO_2$ leva à formação de espécies de NiO com forte interação com o suporte, inibindo a formação de espécies de NiO relativamente livres e de espécies $NiAl_2O_4$. Segundo os autores, a presença das espécies NiO relativamente livres são as responsáveis pela formação de carbono durante as reações de reforma do metano.

4.1.5 – Espectroscopia de Reflectância Difusa nas Regiões do Ultravioleta e Visível (DRS UV-Vis)

A análise de DRS foi usada para identificar as espécies de níquel na superfície dos catalisadores. Os espectros dos catalisadores estão apresentados na Figura 4.4, onde as bandas correspondentes às funções Kubelka-Munk são dependentes do comprimento de onda. Observa-se que todas as amostras apresentaram uma banda entre 250 e 450 nm. De acordo com a literatura, essas bandas de absorção são normalmente atribuídas a transições de transferência de carga do Ni^{2+} octaédrico na estrutura de NiO (PROFETI e colaboradores, 2009). A ocorrência de bandas mais intensas a 360 nm podem ser atribuídas à formação de NiO “bulk”, ou seja, NiO com fraca interação com o suporte (LISBOA, 2005). Estes resultados estão em concordância com os dados obtidos no TPR. Verificou-se para a amostra NiCZ uma banda de absorção próxima a este comprimento de onda, 360 nm, e esta amostra apresentou também, menor temperatura de redução durante o TPR, o que indica uma menor interação entre o metal e o suporte.

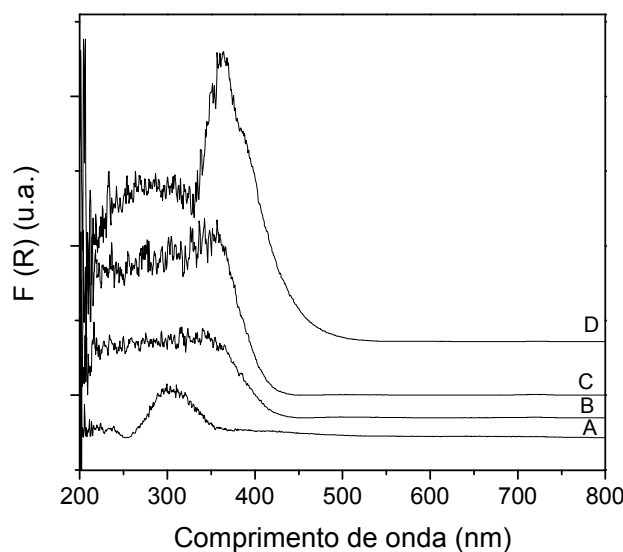


Figura 4.4 – Espectros de UV-vis para os catalisadores: (A) NiAl, (B) NiCA, (C) NiCZA e (D) NiCZ.

As amostras suportadas em alumina não apresentaram uma banda de absorção entre 590 e 640 nm, que de acordo com a literatura é correspondente ao Ni^{2+} da espécie NiAl_2O_4 tetraédrica (LISBOA, 2005). Estes resultados também estão de acordo com os dados apresentados na análise de DRX, já que, nenhuma amostra apresentou a formação de aluminato de níquel. Entretanto, os dados de TPR indicaram que, a amostra NiAl apresentou um pequeno pico de redução referente a NiAl_2O_4 . Esta divergência pode ser atribuída à pequena quantidade de Ni que formou o aluminato e para este caso, os picos de NiAl_2O_4 nas análises de DRS e DRX seriam relativamente pequenos quando comparados aos outros picos.

4.1.6 – Dessorção de CO à Temperatura Programada (TPD-CO)

Os resultados de dessorção à temperatura programada para os diferentes catalisadores estão apresentados na Figura 4.5. Durante o experimento, foi verificado a dessorção e formação de CO, CO_2 e H_2 . Entretanto, estão apresentados na Figura 4.5 apenas os perfis de CO_2 e H_2 formados, já que, a quantidade de CO dessorvida foi muito baixa. O catalisador NiAl (A) apresentou um pequeno pico de dessorção de CO próximo a 550 K e formação de CO_2 e H_2 . Nenhum outro catalisador apresentou dessorção de CO durante a análise. No entanto, todas as demais amostras também apresentaram formação de CO_2 , enquanto que a formação de hidrogênio só foi verificada para a amostra NiCZA.

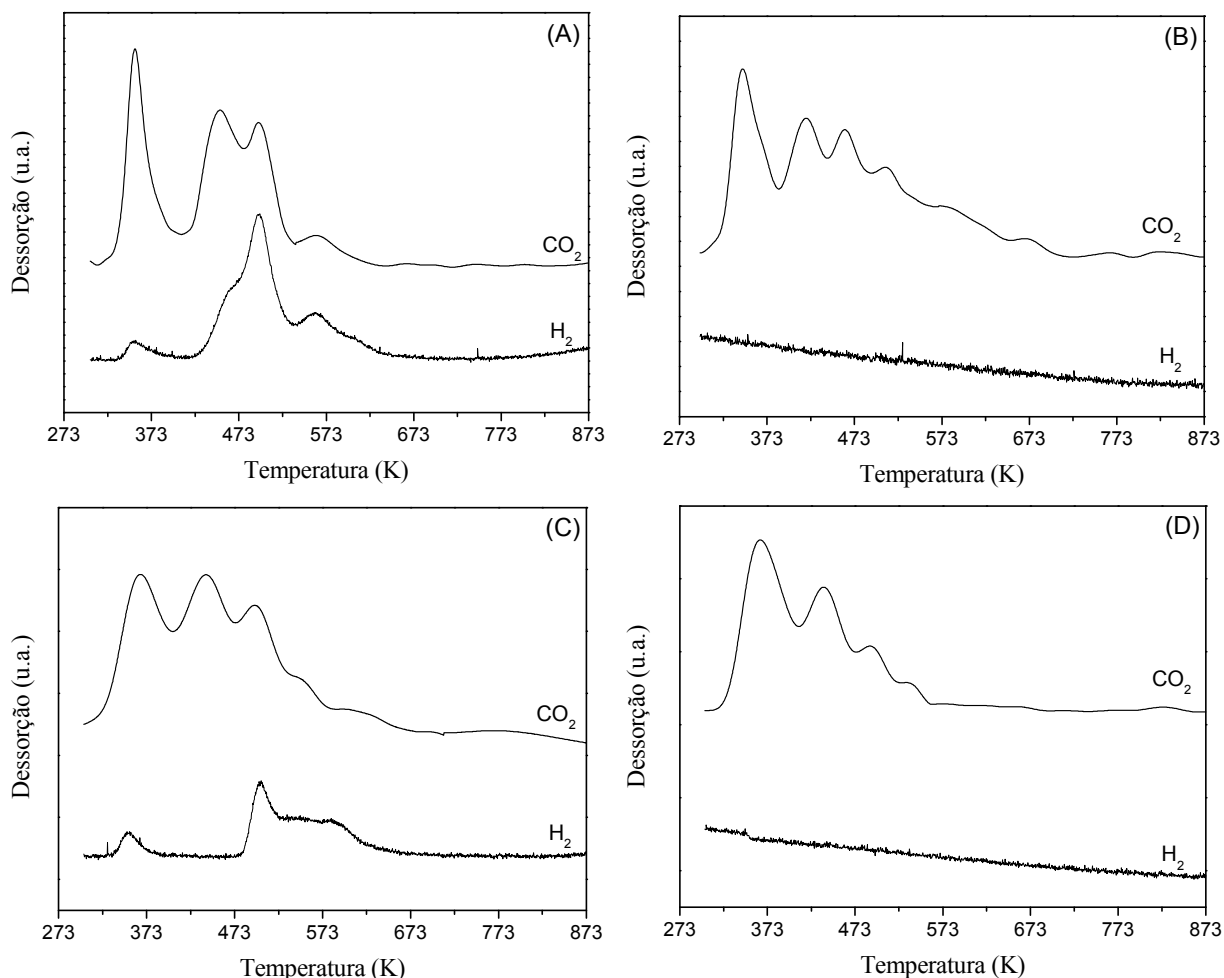


Figura 4.5 – Perfil de TPD-CO das amostras: (A) NiAl, (B) NiCA, (C) NiCZA e (D) NiCZ.

De acordo com a literatura, várias medidas de dessorção de CO em catalisadores suportados em alumina apresentaram dessorção de H₂ e CO₂ simultaneamente (TANKSALE e colaboradores, 2008; NORONHA e colaboradores, 2001). Segundo TANKSALE e colaboradores (2008), a conversão de CO em CO₂, na presença de alumina, pode ser resultado da combinação das duas reações apresentadas abaixo:



A Figura 4.6 apresenta uma comparação entre os perfis de dessorção de CO₂ durante o TPD-CO enquanto que a Tabela 4.4 apresenta as quantidades de H₂, CO e CO₂ dessorvidas.

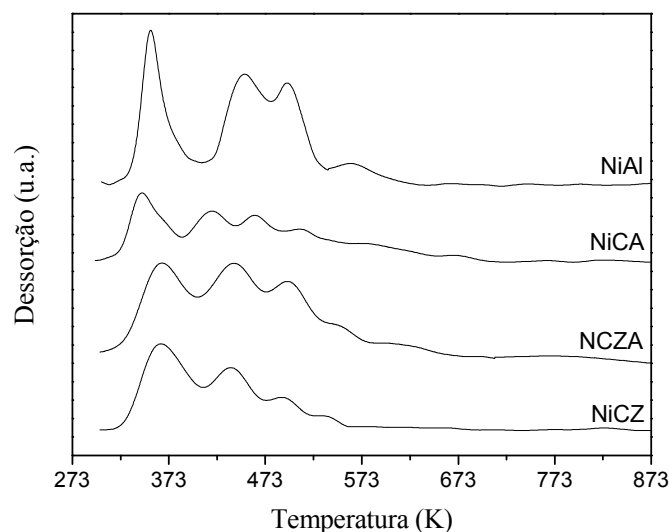


Figura 4.6 – Comparativo entre os perfis de dessorção de CO₂ durante o TPD-CO.

Tabela 4.4 - Quantidade dessorvida de H₂, CO e CO₂ em $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ durante o TPD-CO.

<i>Catalisadores</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>
NiAl	76,3	24,1 (*9,8)	190,4
NiCA	-	-	124,2
NiCZA	22,3	-	173,9
NiCZ	-	-	123,3

* com subtração da contribuição do CO₂.

Todas as amostras apresentaram de três a quatro máximos nos perfis de dessorção de CO₂ durante o experimento. A dessorção de CO₂ foi verificada entre 323 e 573 K para todos os catalisadores.

A partir das quantidades dessorvidas durante a análise e das estequiometrias das reações, pode-se observar que para a amostra NiAl, praticamente todo CO₂ formado é proveniente da reação 4.2. Para o catalisador NiCZA, o mesmo não foi observado, já que, a partir da quantidade de hidrogênio formada, a quantidade de CO₂ dessorvida seria pequena (aproximadamente 50 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$). No entanto, este catalisador apresentou uma elevada formação de CO₂, 173,9 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$.

Apesar do catalisador NiCA ter alumina na sua estrutura, esta amostra não apresentou formação de hidrogênio durante o TPD-CO, o que indica que a adição de óxido de cério na alumina proporcionou um maior grau de cobertura do que a adição de óxido de cério-zircônio.

SILVA e colaboradores (2005) e SILVA e colaboradores (2008-b) também observaram um maior grau de cobertura para o suporte $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do que para o suporte $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. SILVA e colaboradores (2008-b) atribuíram a maior cobertura para o suporte $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ à presença de fase isolada de zircônio. De acordo com os autores, este resultado sugere que o zircônio se espalha sobre a alumina mais efetivamente que o óxido misto de cério-zircônio. NORONHA e colaboradores (2001) verificaram que a adição de altos teores de diferentes óxidos (9 a 13% em peso) em catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ minimizam a densidade de grupos hidroxilas nos suportes modificados. Este resultado foi evidenciado pelos autores através da baixa formação de hidrogênio durante o TPD-CO.

Como todas as amostras apresentaram uma elevada dessorção de CO_2 , e apenas os catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ formaram H_2 , pode-se imaginar que a formação de CO_2 nas outras amostras seria proveniente da reação 4.1. No entanto, isto levaria a uma grande formação de coque na superfície catalítica. Para verificar a possível formação de carbono depositado na superfície catalítica, após o TPD-CO foi realizado um TPO dos catalisadores usados. Não foi verificada nenhuma formação de CO_2 durante o TPO para nenhuma amostra, apenas um consumo de oxigênio que pode estar relacionado à re-oxidação do catalisador. Como não houve formação de coque considerável (TPO), esta formação de CO_2 pode ser atribuída à alta capacidade de armazenamento de oxigênio do óxido de cério (NORONHA e colaboradores, 2001). Desta forma, o óxido de cério seria capaz de doar oxigênio para o CO adsorvido produzindo CO_2 .

A partir dos resultados de caracterização mostrados acima, de modo geral, pode-se observar que as amostras que contêm alumina apresentaram maiores áreas BET, que proporcionaram menor tamanho de partículas de NiO e maior dispersão aparente do níquel metálico. Através das técnicas de TPR e DRS, verificou-se diferentes graus de interação entre o níquel e os distintos suportes usados. A partir da técnica de TPD-CO, notou-se também, uma maior capacidade redox para as amostras que contêm cério.

Após a caracterização dos catalisadores, as amostras foram testadas frente à reação de reforma autotérmica do metano.

4.2 – Reação de Estabilidade para a Reforma Autotérmica do Metano

Os resultados dos testes catalíticos para a reação de reforma autotérmica do metano, durante um período de 24 horas, estão apresentados na Figura 4.7.

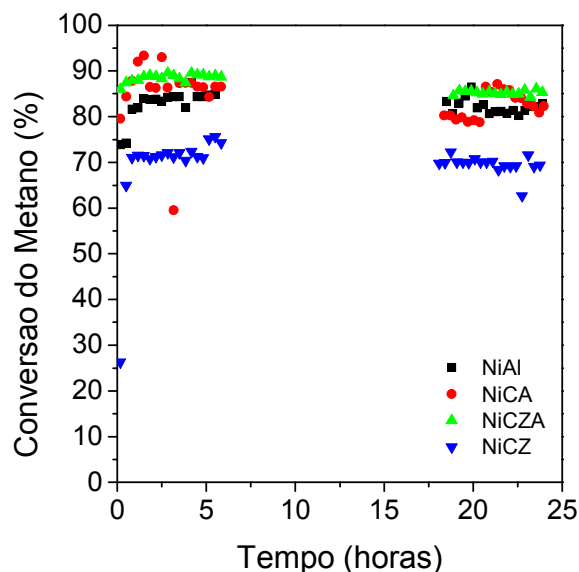


Figura 4.7 – Conversão do metano em função do tempo de reação de reforma autotérmica do metano a 1073 K.

De um modo geral, os catalisadores suportados em alumina apresentaram conversões de metano semelhantes e entre os valores de 80 e 90%, enquanto que o catalisador NiCZ apresentou menor conversão de metano, próxima a 70%. Nenhuma amostra apresentou desativação significativa durante as 24 horas de teste catalítico. Observa-se que todas as amostras exibiram um período inicial de indução. FEIO e colaboradores (2008) também observaram um período de indução para catalisadores Pd/CeO₂/Al₂O₃ frente às reações de reforma autotérmica e oxidação parcial do metano. Segundo os autores este período inicial de ativação está relacionado com a presença de deficiência de oxigênio em cristalitos PdO_x.

A Figura 4.8 apresenta os valores de seletividade para formação de hidrogênio durante a reação. Observa-se que todas as amostras tiveram rendimento para hidrogênio semelhantes e próximos a 54%. Todas as amostras apresentaram um maior rendimento para CO (próxima a 40%) e um menor rendimento seletividade para CO₂ (média de 5%) (não mostradas). Assim como para os valores de conversão do metano, os valores de rendimento para formação de hidrogênio apresentaram um período inicial de indução. De acordo com FEIO e colaboradores (2008), o período inicial de ativação é verificado apenas quando o reator contém O₂ na alimentação. Segundo os autores, esta observação é importante a respeito de que (i) O₂ é totalmente consumido, (ii) a oxidação do metano é mais rápida que as reações de reforma e (iii) a ativação do metano é uma etapa determinante para a reação de reforma.

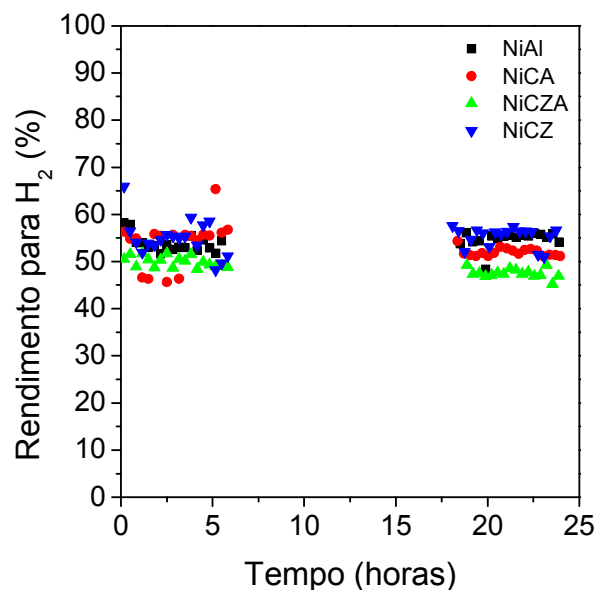


Figura 4.8 – Rendimento para formação de hidrogênio em função do tempo de reação de reforma autotérmica do metano a 1073 K.

A similaridade dos resultados da conversão de metano para as amostras suportadas em alumina pode estar relacionada com os valores semelhantes de dispersão do níquel. Valores próximos de dispersão contribuem para similar número de sítios de Ni e CeO_2 ou CeZrO_2 , que são responsáveis pela dissociação do metano e dos outros reagentes.

Na tentativa de justificar e verificar um possível mecanismo de reação, após os testes catalíticos, foi avaliada a formação de carbono nas amostras a partir da análise termogravimétrica (ATG).

4.2.1 – Análise Termogravimétrica (ATG)

Os resultados da análise termogravimétrica após 24 horas de reação de reforma autotérmica do metano estão apresentados na Figura 4.9. Observou-se que para todas as amostras, a variação na perda de massa durante a análise foi insignificante, menor que 1,5%. A pequena variação na perda de massa durante o ATG indica que durante a reação de RAM, todos os catalisadores apresentaram baixa formação de carbono.

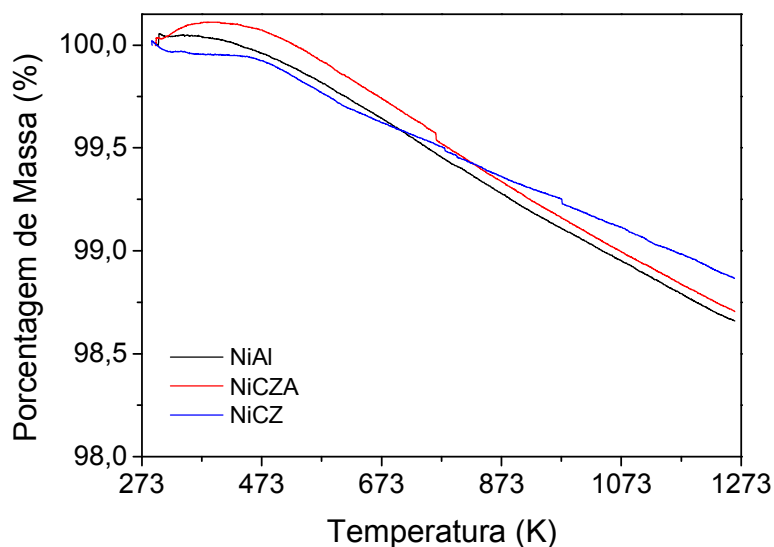


Figura 4.9 – ATG das amostras de níquel após a reação de reforma autotérmica do metano

De acordo com os resultados de seletividade para a formação de H_2 , CO , CO_2 e carbono durante a reação de reforma autotérmica do metano pode-se propor que, no mecanismo de reação deste processo, a formação de carbono não é uma etapa significativa para a combinação destas condições reacionais e dos catalisadores envolvidos neste trabalho.

Dentre os mecanismos apresentados na literatura, destaca-se o mecanismo proposto por DONG e colaboradores (2002) para a reforma autotérmica do metano. Os autores propuseram um mecanismo para a reação de reforma autotérmica do metano em catalisadores de $Ni/CeZrO_2$, destacando a importância do metal e do suporte à referida reação, e este mecanismo foi apresentado anteriormente na Figura 2.12. Segundo os autores, na reação de reforma autotérmica do metano, CH_4 adsorve dissociativamente na superfície do Ni , enquanto H_2O e O_2 adsorvem competitivamente tanto no níquel como no suporte $CeZrO_2$. A dissociação de metano gera H_2 e a espécie CH_x . Desta maneira, é razoável que a superfície do catalisador esteja ocupada principalmente por C , espécies CH_x , O e OH . Visto que O_2 adsorve de forma dissociativa no níquel e no suporte, de modo mais fácil que a H_2O , a cobertura de espécies de oxigênio provenientes do O_2 é muito maior que espécies de O e OH oriundas da adsorção dissociativa da H_2O .

Como resultado, o C intermediário da dissociação do CH_4 poderá reagir primeiro com espécies de O da adsorção dissociativa do O_2 para produzir CO . Este mecanismo sugere a regeneração da superfície catalítica, eliminando os depósitos de carbono formados durante a reação, evitando a desativação do catalisador. Além disso, os óxidos de cério e de cério-

zircônio apresentam papéis importantes na etapa de limpeza do leito catalítico, devido às suas propriedades redox.

4.3 – Avaliação Cinética para Reator Diferencial

4.3.1 – Validação experimental do modelo

A validação experimental do modelo foi realizada comparando-se os dados simulados com os dados experimentais reportados por AYABE e colaboradores (2003), nas mesmas condições operacionais. AYABE e colaboradores (2003) analisaram a atividade do catalisador 10% Ni/Al₂O₃ na reação de reforma autotérmica do metano, como uma função da temperatura (curva de “light-off”). Estes autores observaram que há uma drástica diferença na conversão do metano quando se inicia a reação a baixas temperaturas e esta é aumentada gradativamente, em relação ao procedimento inverso, ou seja, aquele no qual inicia-se a reação a altas temperaturas e esta é reduzida gradativamente. Ou seja, há uma forte histerese do comportamento da conversão em relação à temperatura.

Os dados simulados obtidos com os modelos cinético e do reator são comparáveis, em termos de conversão de metano, somente aos dados experimentais de conversão *versus* temperatura para o caso do procedimento com temperatura descendente. Na Figura 4.10, apresenta-se uma comparação entre as conversões de metano no final do reator (ou em $z = L$), simuladas, experimentais (AYABE e colaboradores, 2003) e no equilíbrio termodinâmico.

Percebe-se que os dados experimentais foram obtidos na condição de equilíbrio, a menos de erros de medida e/ou de cálculo do equilíbrio. Observa-se também que a concordância entre os dados simulados e experimentais é melhor a altas temperaturas, o que pode ser explicado em função da validade do ajuste dos parâmetros cinéticos ou mesmo diferenças entre o modelo cinético considerado e o real em temperaturas mais amenas.

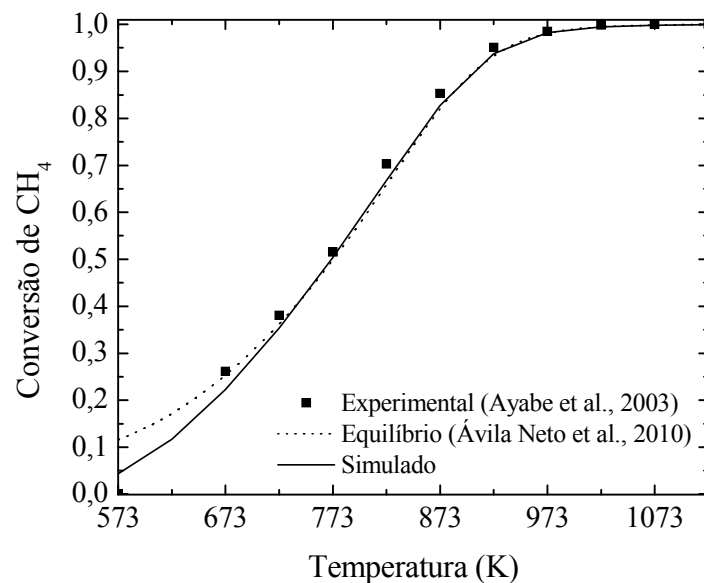


Figura 4.10 – Conversão de CH_4 simulada, no equilíbrio e experimental (AYABE e colaboradores, 2003), em função da temperatura, no final do reator ($z = L$).

4.3.2 - Otimização das condições reacionais

Ainda na Figura 4.10 nota-se que, altas conversões de metano são favorecidas por altas temperaturas. Ressalta-se o fato de que os resultados experimentais apresentam uma grande queda na atividade do catalisador de Ni a 573 K, sendo seu valor aproximadamente zero, fato este contemplado no modelo. Apesar dos valores próximos, para baixas temperaturas de reação, a maior diferença observada entre os dados experimentais e o modelo cinético pode estar relacionada a uma maior formação de carbono, que não é contemplada pelo modelo, ou a cinética mais lenta para estas temperaturas.

A Figura 4.11 apresenta os perfis simulados de composição (em fração molar em base seca) em função da temperatura de reação (curvas de “light-off”). Os resultados mostram que a baixas temperaturas, a reação de oxidação total do metano é favorecida, gerando CO_2 , enquanto que a temperaturas mais elevadas, ocorre a reforma do metano com CO_2 e a reforma a vapor, favorecendo a formação de gás de síntese (H_2 e CO).

Para a reação de reforma autotérmica do metano não há um consenso no mecanismo da reação, sendo muitas vezes considerado um acoplamento dos mecanismos da reforma a vapor do metano com a oxidação parcial. A formação de CO_2 a baixas temperaturas, seguido pela formação de gás de síntese a temperaturas mais elevadas, é uma indicação de que a

reação ocorre em duas etapas como descrito por MATTOS e colaboradores (2002), para a reação de oxidação parcial do metano. É importante ressaltar que os resultados obtidos também foram previstos pelo modelo termodinâmico.

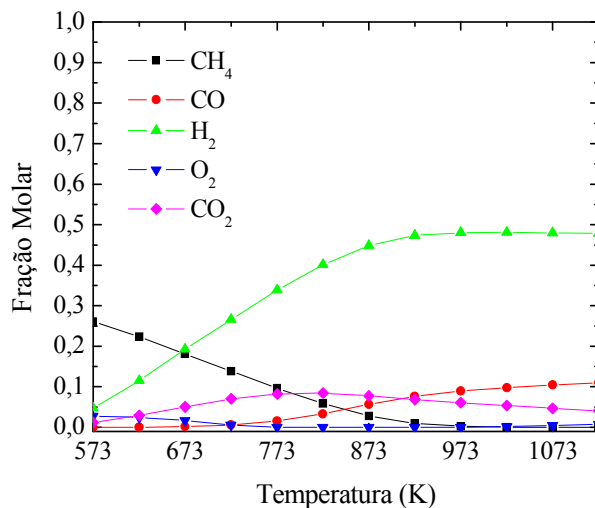


Figura 4.11 – Fração molar em base seca dos produtos da reforma autotérmica do metano em diferentes temperaturas.

A Figura 4.12 apresenta o rendimento para a formação de hidrogênio em função da temperatura de reação, como definido por FOGLER (1999). Nota-se que o rendimento foi superior a 100%, o qual mostra apenas que a formação de hidrogênio não ocorre só na reação de reforma a vapor, sendo produzido também na reação de deslocamento do gás d'água. O perfil do rendimento apresentou-se decrescente com o aumento da temperatura, mostrando que a baixas temperaturas há uma maior formação de hidrogênio em relação ao metano que está sendo reagido. A partir de 723 K, aproximadamente, a queda no valor do rendimento se torna mais suave, indicando que a variação na quantidade de H₂ formada por CH₄ reagido é pequena.

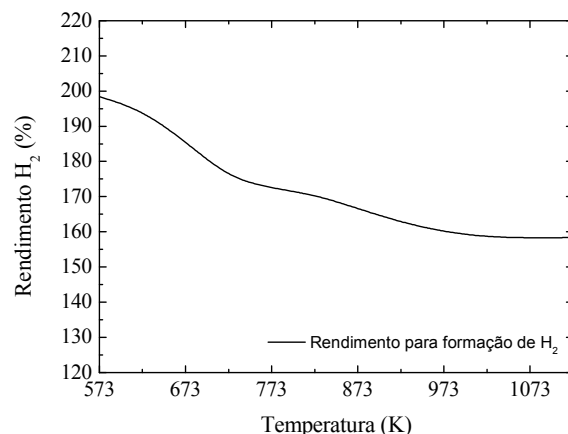


Figura 4.12 – Rendimento para produção de hidrogênio na reação de reforma autotérmica do metano em diferentes temperaturas.

A Figura 4.13 apresenta o perfil da seletividade de formação de hidrogênio por monóxido de carbono. Nota-se que com o decréscimo da temperatura há um aumento exponencial nos valores de seletividade. Este resultado está relacionado à pequena formação de CO a baixas temperaturas, como observado na Figura 4.11. Para temperaturas superiores a 773 K, a seletividade H_2/CO é baixa. Estes resultados mostram que, para maior seletividade à formação de hidrogênio, o uso de baixas temperaturas é mais apropriado.

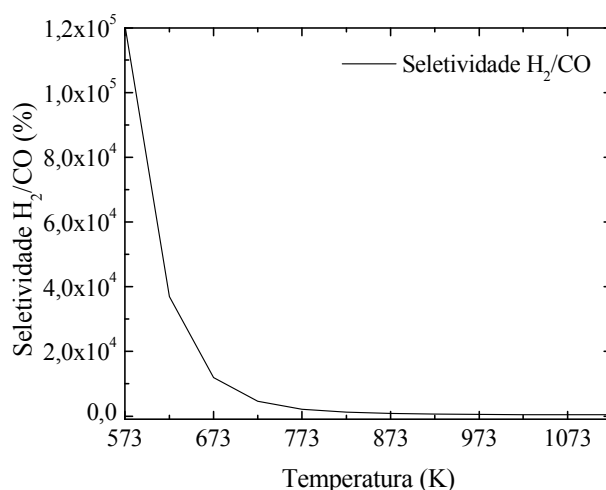


Figura 4.13 – Seletividade H_2/CO em diferentes temperaturas para reforma autotérmica do metano.

Através dos resultados de conversão de metano, rendimento para formação de hidrogênio e seletividade H_2/CO é possível verificar uma coerência entre estes resultados.

Para uma máxima produção de hidrogênio, associada a um baixo custo operacional, as melhores condições reacionais estão em temperaturas entre 723 e 773 K. Nestas temperaturas, há um alto valor de rendimento para formação de H_2 , uma elevada seletividade e uma conversão de metano próxima a 50%. Ademais, nestas condições, as propriedades do catalisador são mantidas e este apresenta menor chance de sofrer sinterização por altas temperaturas. Há ainda a vantagem de ter um menor custo energético, visto que a temperatura de reação é menor.

4.3.3 – Análise na condição reacional experimental

Na tentativa de relacionar os resultados do modelo e testes reacionais experimentais, o modelo foi analisado na condição reacional dos testes catalíticos apresentados na Seção 3.4.3. Para esta comparação, foi avaliado o desempenho do catalisador NiAl. A Figura 4.14 apresenta os valores de conversão de metano e as frações molares em base seca dos diferentes produtos em diferentes temperaturas para o modelo de reforma autotérmica do metano. Observa-se que, a baixas temperaturas ($T < 873$ K), menos de 10% do metano é convertido pela reação de oxidação total formando CO_2 e H_2O . As taxas de reação da reforma a vapor e da reação de deslocamento gás-água aumentam na mesma intensidade quando a temperatura aumenta. A altas temperaturas, a fração molar de CO_2 começa a diminuir como um resultado da redução da taxa de reação de deslocamento gás-água. O modelo não prediz um consumo total de O_2 , sendo que, este apresenta pequenos valores de fração molar em toda a faixa de temperatura estudada. Este resultado não está de acordo com dados da literatura, que apresentam uma conversão de O_2 de 100% (BARRIO e colaboradores, 2007).

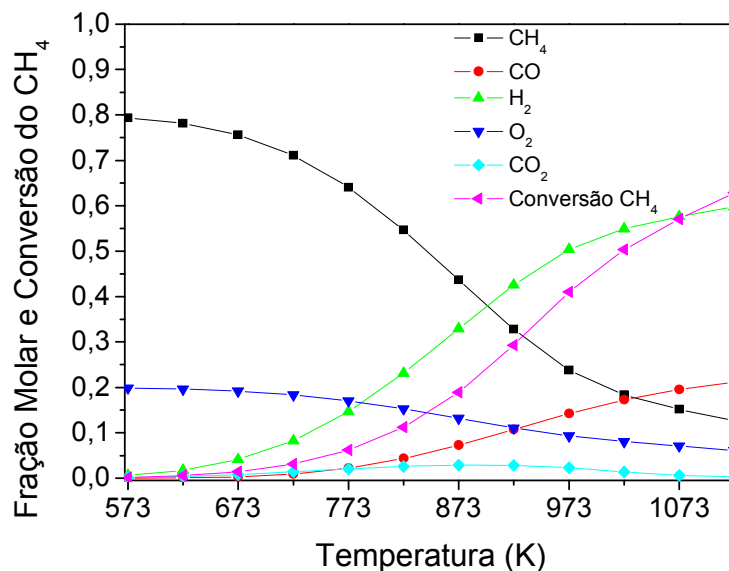


Figura 4.14 - Conversão de metano e frações molares em base seca dos diferentes produtos em diferentes temperaturas para o modelo de reforma autotérmica do metano.

Na reforma autotérmica, a oxidação do metano e as reações de reforma ocorrem simultaneamente. Entretanto, a oxidação do metano é mais rápida que a reação de reforma. Desta forma, a oxidação ocorre preferencialmente no início do leito catalítico, enquanto a reação de reforma é mais lenta e tende a ocorrer ao longo de todo o leito catalítico (DIAS e ASSAF, 2008). Através dos resultados de conversão de metano e os perfis de composição, pode-se observar que, para um máximo na produção de hidrogênio, deve-se usar altas temperaturas de reação.

A Tabela 4.5 apresenta uma comparação entre os dados obtidos através do modelo matemático e dos testes catalíticos usando o catalisador NiAl a 1073 K.

Tabela 4.5 – Comparação entre os dados experimentais e os dados obtidos através do modelo matemático.

	Fração Molar em Base Seca					Conversão de CH ₄
	CH ₄	CO	H ₂	O ₂	CO ₂	
Modelo	0,152	0,195	0,576	0,071	0,006	0,571
Experimental	0,127	0,245	0,613	0,0	0,015	0,81

Uma maior conversão de metano foi observada para o teste catalítico, do que para os dados estimados pelo modelo matemático. Esta elevada conversão do metano favorece uma menor fração molar de metano e maior frações molar de H_2 , CO e CO_2 . Estes resultados indicam que o catalisador NiAl foi mais ativo do que o esperado pelo modelo. As maiores frações molar de H_2 e CO indicam que este catalisador foi seletivo para a reforma do metano.

Nenhum oxigênio foi detectado na saída do reator, o que não está de acordo com o modelo. Estes resultados indicam que o modelo não representa o desempenho da reação que ocorre no reator para o catalisador NiAl. Estas diferenças podem ser atribuídas à faixa de temperatura usada no modelo, que foi maior que a temperatura usada no desenvolvimento das expressões de taxa cinética (XU e FROMENT, 1989, SMET e colaboradores, 2001). Outra justificativa para as diferenças observadas pode estar relacionada às diferenças entre o catalisador utilizado no presente trabalho e o catalisador utilizado para o levantamento dos dados cinéticos. A cinética utilizada foi desenvolvida para um catalisador com 10% em peso de níquel, enquanto que, no presente trabalho, o teor de níquel utilizado foi de 15%. Entretanto, as diferenças observadas sugerem que o catalisador preparado apresenta um melhor desempenho durante a reação de reforma do metano que os dados utilizados no desenvolvido do modelo.

De um modo geral, observa-se que, apesar do modelo desenvolvido ser validado com boa concordância com dados experimentais da literatura, ao comparar este modelo com os dados experimentais deste trabalho, o modelo não representou significativamente o teste catalítico.

CAPÍTULO 5

Reações de Reforma do Etanol

Esta seção do trabalho será dividida em três diferentes séries de catalisadores utilizadas para as reações de reforma do etanol. Primeiramente, será apresentada a influência de diferentes suportes no desempenho e propriedades dos catalisadores de níquel. Em seguida, será discutida a influência da adição de CeO_2 e por último, o efeito do teor de níquel.

5.1 – Influência de diferentes suportes em catalisadores de níquel

Na primeira fase do trabalho, foram utilizados os mesmos catalisadores apresentados no Capítulo 4, que são: NiAl, NiCA, NiCZA e NiCZ.

5.1.1 – Caracterização dos catalisadores

Devido à utilização dos mesmos catalisadores do capítulo anterior, serão apresentados apenas os resultados das caracterizações complementares que foram realizadas na tentativa de justificar o comportamento das amostras frente às reações de reforma do etanol.

5.1.1.1 – Dessorção de Etanol à Temperatura Programada (TPD- Etanol)

A interação do etanol com a superfície dos suportes (Figura 5.1) e dos catalisadores reduzidos (Figura 5.2) foi analisada pela adsorção do etanol nestes materiais, seguido pela dessorção à temperatura programada. Durante a dessorção à temperatura programada, foi verificado a dessorção de etanol e formação de H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO , CO_2 e CH_3CHO . A origem destas espécies pode ser dada a partir das reações de desidrogenação, desidratação ou reações de decomposição (FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004). As amostras que contêm alumina (Perfis A, B e C) apresentaram uma maior quantidade de etanol dessorvida entre 373 e 573 K. Estas amostras também apresentaram uma grande formação de CO e etileno e uma pequena formação de hidrogênio. Todas as amostras apresentaram uma pequena quantidade de acetaldeído dessorvida. As formações de hidrogênio e acetaldeído a baixas temperaturas podem estar relacionadas à reação de desidrogenação do etanol. Enquanto que, a formação de

etileno pode ser atribuída à reação de desidratação do etanol. Para a amostra CeZrO₂ (Perfil D), observou-se uma grande formação de hidrogênio e formação de CH₄, CO e CO₂. A maior formação de CH₄, CO e CO₂ em altas temperaturas está relacionada a uma maior formação de espécies acetato e carbonato que sofrem decomposição em elevadas temperaturas (LIMA e colaboradores, 2008).

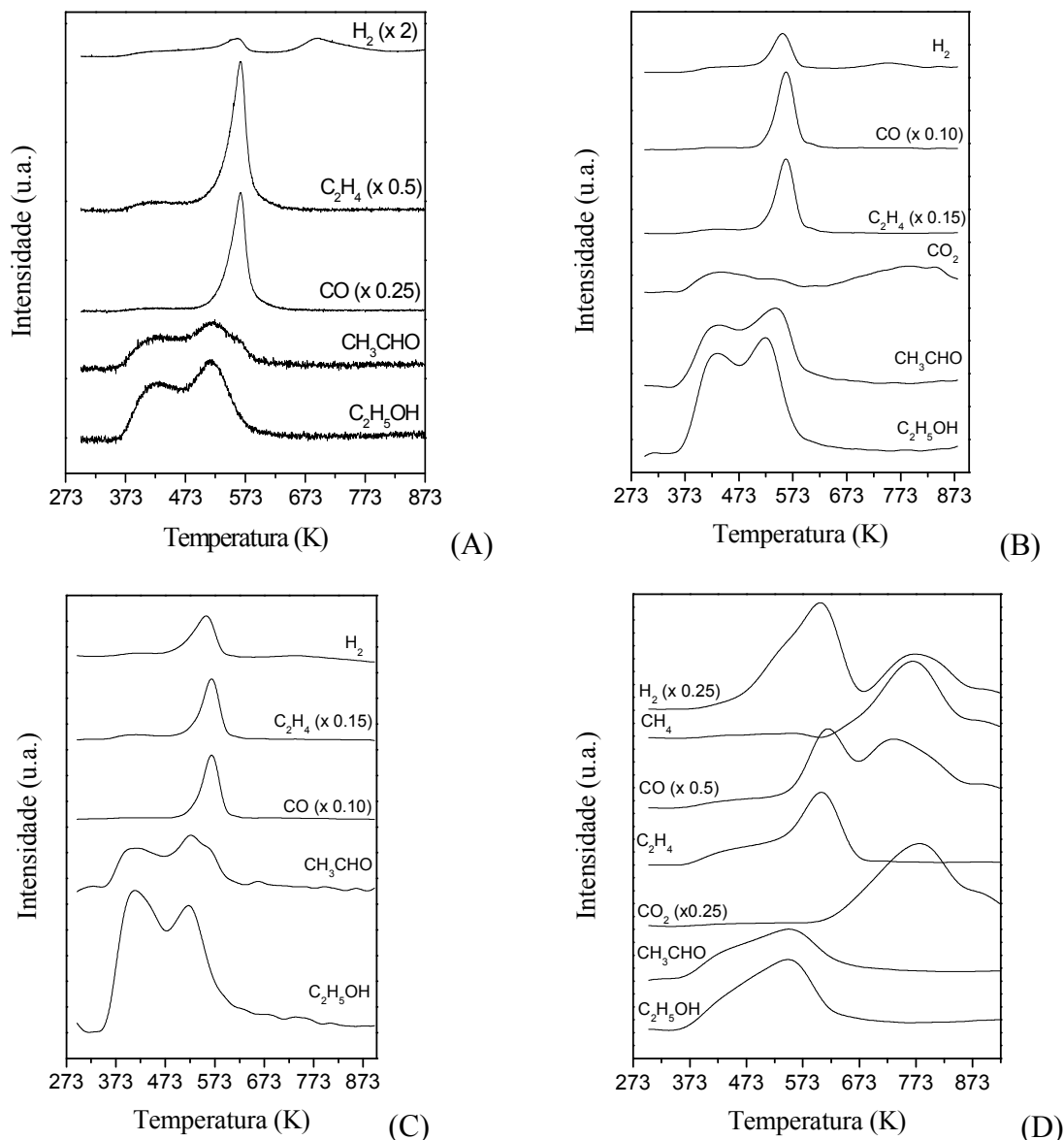


Figura 5.1 – Perfil de TPD-Etanol para os suportes: (A) Al₂O₃, (B) CeO₂/Al₂O₃, (C) CeZrO₂/Al₂O₃ e (D) CeZrO₂.

De modo geral, os resultados apresentados acima estão de acordo com trabalhos

encontrados na literatura (FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004; LIMA e colaboradores, 2009). FATSIKOSTAS e VERYKIOS (2004) obtiveram um grande pico de dessorção de etanol próximo a 373 K durante a análise de TPD-etanol em alumina. Os autores atribuíram esta dessorção à grande capacidade de adsorção da alumina e afirmaram que em competição com a dessorção de etanol ocorrem as reações de desidratação (Equação 5.1) e decomposição do etanol (Equação 5.2) em baixas temperaturas. A desidratação do etanol adsorvido pode ser mais evidente em maiores temperaturas, próximas a 523 K. Os autores observaram a formação de CO entre 473 e 573 K, mas a formação de etileno não foi muito clara. Para justificar esse comportamento, FATSIKOSTAS e VERYKIOS (2004) afirmaram que uma possível rota poderia ser a decomposição parcial do etanol adsorvido pela ação do oxigênio da estrutura.



LIMA e colaboradores (2009), analisando o perfil de TPD do etanol adsorvido em $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$, observaram a formação simultânea de acetaldeído e hidrogênio a 634 K, correspondente à desidrogenação de etanol. Os autores verificaram também, que a adição de zircônio ao óxido de cério aumenta a taxa de formação de etileno e diminui a taxa de formação de acetaldeído.

Observa-se que a adição de 15% de níquel aos suportes resulta em perfis de dessorção à temperatura programada completamente diferentes. A presença do níquel leva a uma rápida decomposição do etanol adsorvido, como pode ser observado pelo aparecimento de picos de maior intensidade de H_2 , CH_4 e CO para todos os catalisadores em uma temperatura próxima a 523 K. A formação destes produtos em baixas temperaturas está relacionada com o favorecimento da decomposição de espécies desidrogenadas. O catalisador NiCZ (Perfil D) apresentou dois picos em temperaturas distintas para H_2 , CH_4 e CO, um a baixa temperatura, próximo a 523 K, e outro pico a 623 K. Todos os catalisadores apresentaram formação de CO_2 durante a análise. O aumento na formação de CH_4 , CO e CO_2 em altas temperaturas se deve à promoção da reação de decomposição das espécies acetato e carbonato que ocorre nesta temperatura (LIMA e colaboradores, 2008; FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004). De

um modo geral, a partir destes resultados pode-se notar que a adição de níquel ao suporte promove as reações de decomposição.

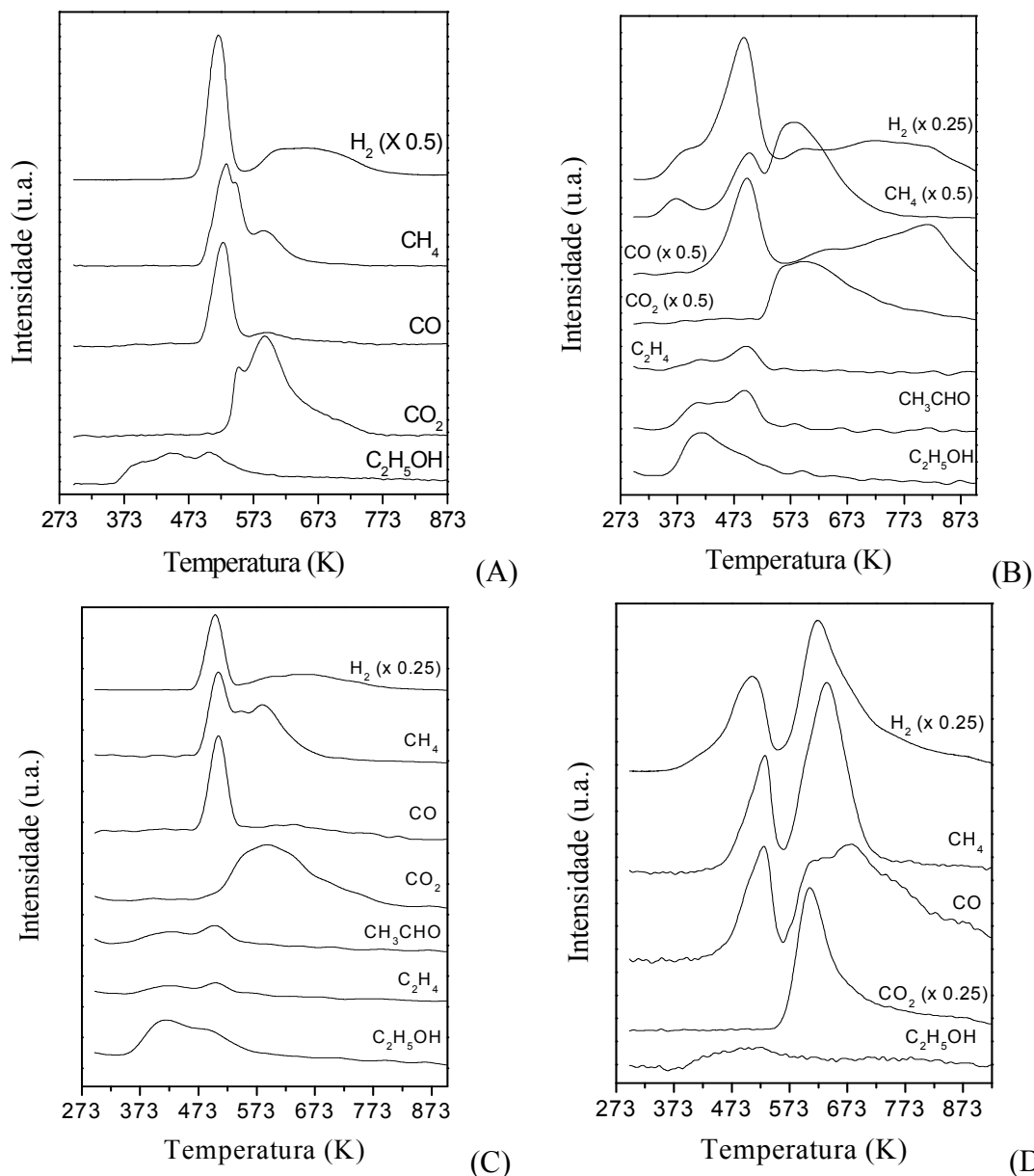


Figura 5.2 – Perfil de TPD-Etanol para os catalisadores: (A) NiAl, (B) NiCA, (C) NiCZA e (D) NiCZ.

A Tabela 5.1 apresenta uma comparação entre as quantidades de etanol dessorvido e de H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO , CO_2 e CH_3CHO formados. A comparação foi realizada a partir de uma normalização entre as amostras para cada um dos componentes separadamente. Esta comparação foi realizada da seguinte forma: para um determinado componente, por exemplo:

CO, a amostra que apresentou maior quantidade deste composto, CeO₂/Al₂O₃, foi considerada com o valor igual a 1, os demais valores de CO foram obtidos através de uma proporção com o valor inicial da amostra CeO₂/Al₂O₃.

De modo geral, nota-se que os suportes apresentaram uma maior quantidade de etanol dessorvido que os seus respectivos catalisadores, indicando que os catalisadores são mais ativos. Os suportes sozinhos apresentaram maior seletividade para formação de acetaldeído e etileno. A formação de hidrogênio foi mais intensa para os catalisadores do que para os suportes, com exceção do suporte CeZrO₂, o que sugere que a presença de metal promove a reação de decomposição do etanol. IGLESIA e colaboradores (1997) também verificaram a formação de hidrogênio em óxidos mistos de caráter básico a partir do etanol.

Tabela 5.1 – Quantidade normalizada produzida e dessorvida durante o TPD.

<i>Amostras</i>	<i>H₂</i>	<i>CH₄</i>	<i>C₂H₄</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>CH₃CHO</i>	<i>C₂H₅OH</i>
Al ₂ O ₃	0,04	0,03	0,59	0,62	0,07	0,63	0,69
CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,07	0,04	1	1	0,18	1	1
CeZrO ₂ /Al ₂ O ₃	0,03	0,62	0,41	0,31	0,00	0,24	0,49
CeZrO ₂	1,00	0,32	0,14	0,38	1	0,32	0,28
NiAl	0,57	0,57	0,06	0,16	0,41	0,18	0,35
NiCA	0,98	1	0,03	0,39	0,33	0,17	0,12
NiCZA	0,41	0,38	0,04	0,09	0,23	0,11	0,19
NiCZ	0,75	0,45	0,01	0,23	0,57	0,05	0,1

5.1.1.2 – Espectroscopia de alta resolução da borda de absorção (XANES)

Os experimentos de XANES foram realizados *in situ* sob um fluxo de hidrogênio. Na tentativa de observar os estados de oxidação das amostras antes dos experimentos, foram obtidos os espectros de XANES para as amostras de níquel na temperatura ambiente (Figura 5.3). Observa-se que todos os catalisadores, perfis (b) a (e), apresentaram espectros similares ao espectro do padrão NiO (perfil a), que pode ser claramente identificado na linha branca em 8350 eV. Nenhuma amostra apresentou espectro semelhante ao perfil (f), que corresponde ao padrão de níquel metálico.

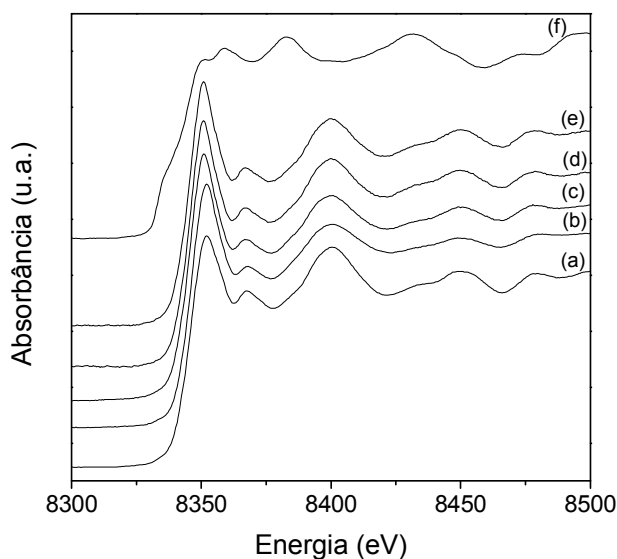


Figura 5.3 – Espectros XANES coletados à temperatura ambiente no modo de transmissão para a borda K-Ni das amostras: (a) padrão de NiO, (b) NiAl, (c) NiCA, (d) NiCZA, (e) NiCZ e (f) padrão de Ni⁰.

Quando as amostras foram aquecidas em fluxo de hidrogênio, *in situ*, foram obtidos perfis de redução a partir dos espectros de XANES em função da temperatura. As Figuras 5.4, 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam os perfis de redução obtidos em relação ao estado de oxidação em função da temperatura para as amostras NiAl, NiCA, NiCZA e NiCZ respectivamente.

Observa-se na Figura 5.4 que, na faixa de temperatura entre 673 e 773 K, o ombro a 8330 eV torna-se mais intenso e a absorção em 8350 eV se torna mais fraca. Estes resultados mostram que a redução do Ni²⁺ nesta região de temperatura está coerente com os perfis de redução observados durante o TPR apresentado no capítulo anterior (Figura 4.3 – perfil a). Nota-se também, que entre as amostras NiCA (Figura 5.5) e NiCZA (Figura 5.6) não houve variação significativa na faixa de temperatura na qual a absorção em 8350 eV foi menos intensa, sendo próximas a 673 e 773 K para ambas as amostras.

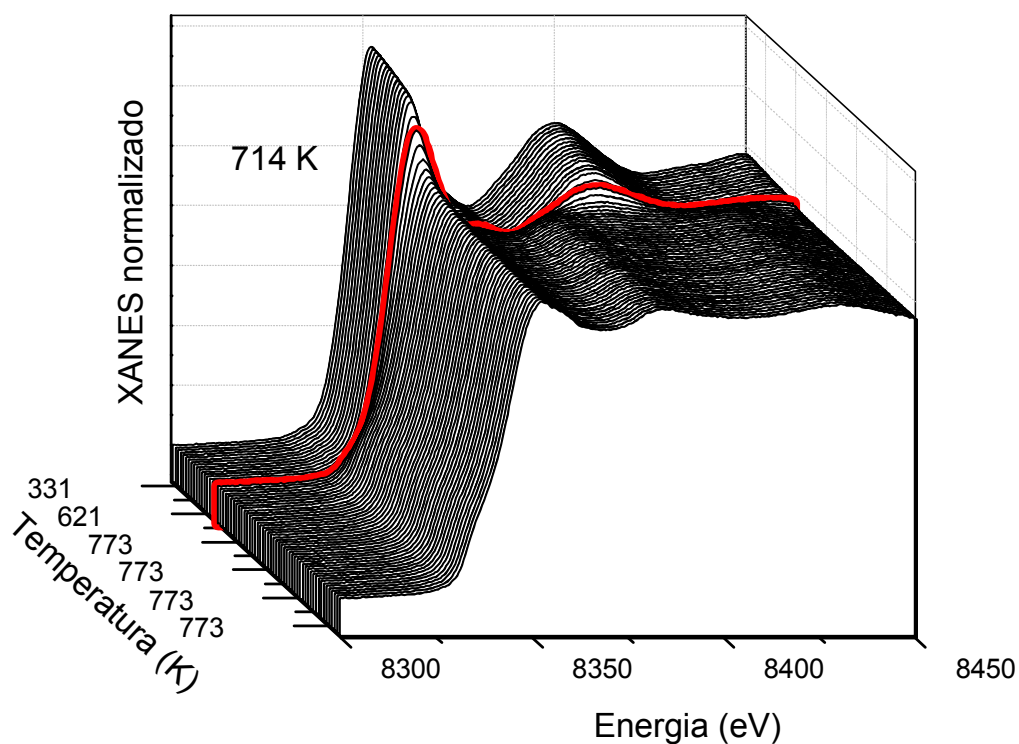


Figura 5.4 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante redução sob fluxo de hidrogênio para a amostra NiAl.

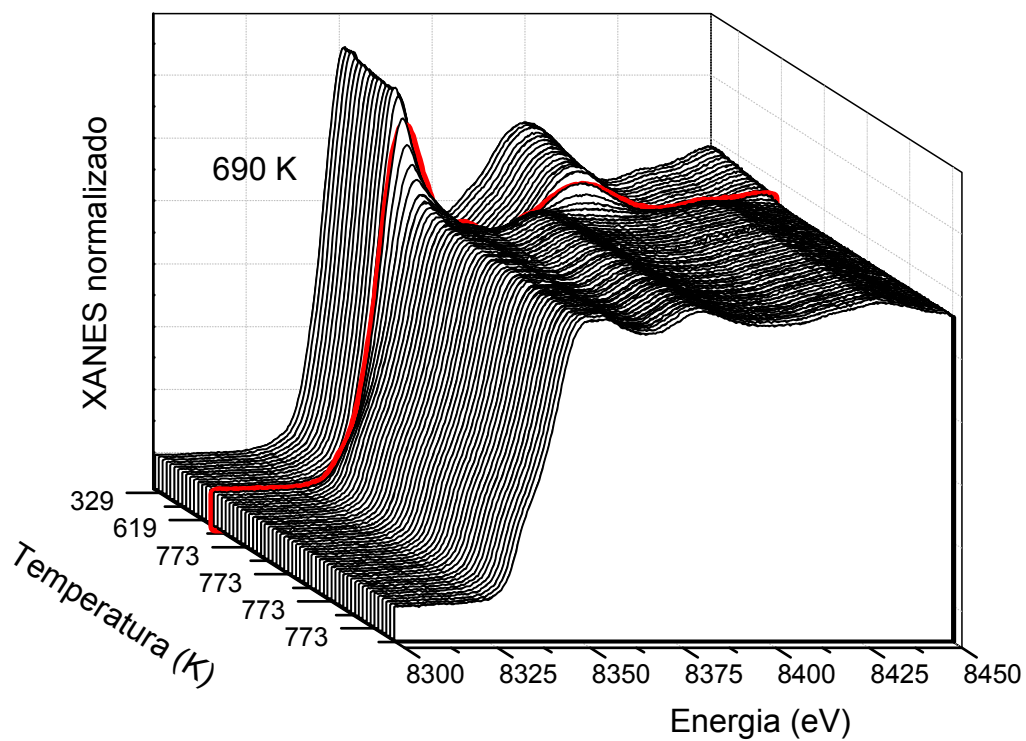


Figura 5.5 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante redução sob fluxo de hidrogênio para a amostra NiCA.

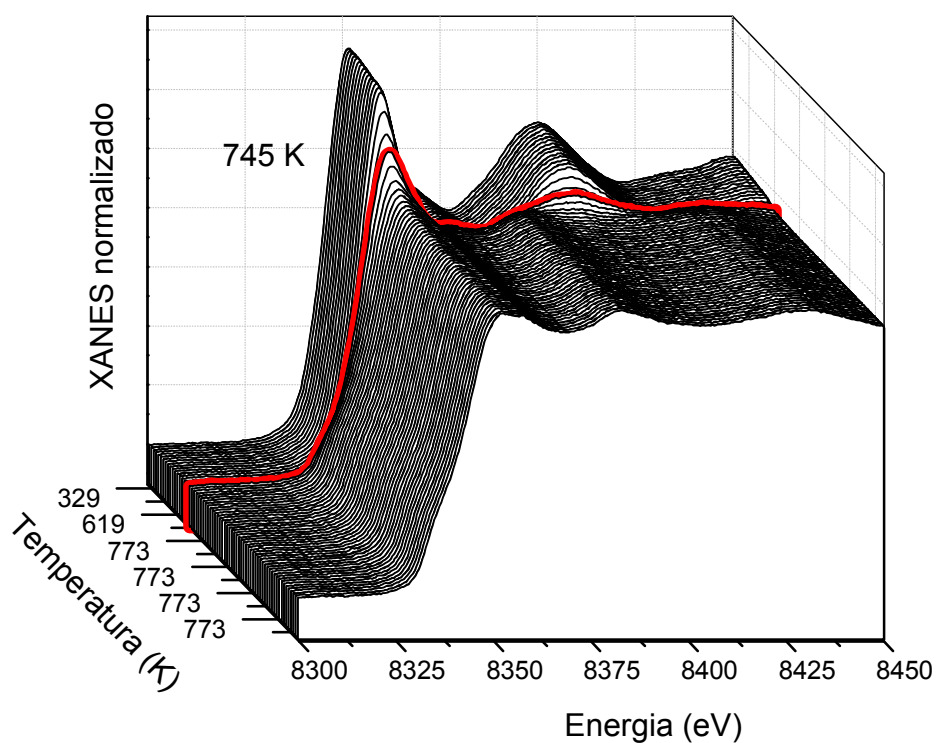


Figura 5.6 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante redução sob fluxo de hidrogênio para a amostra NiCZA.

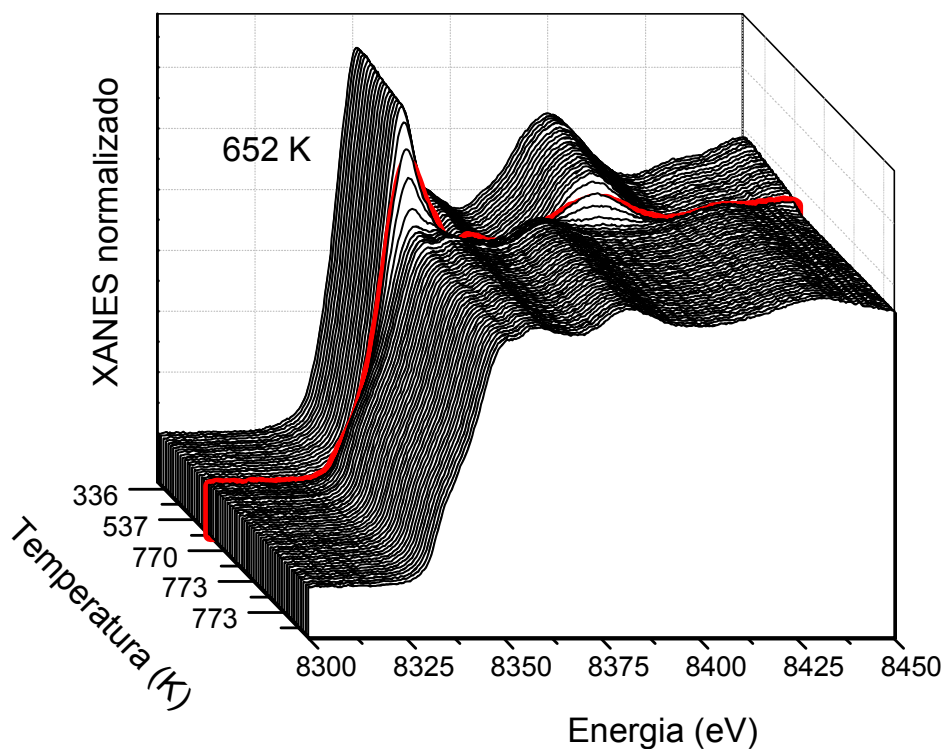


Figura 5.7 – Espectros XANES coletados no modo de transmissão, para a borda K-Ni, durante redução sob fluxo de hidrogênio para a amostra NiCZ.

No espectro de XANES *in situ* da amostra NiCZ (Figura 5.7), observa-se que próximo a 650 K, a absorção em 8350 eV torna-se menos intensa. Isso indica que, nesta temperatura, está ocorrendo a redução do Ni^{2+} . De modo geral, observa-se uma menor temperatura de redução para a amostra NiCZ quando comparado às amostras com alumina. Este resultado está coerente com os perfis de TPR apresentado na Figura 4.3.

A Figura 5.8 apresenta uma comparação entre os espectros XANES para os catalisadores após o tratamento térmico com hidrogênio. Observa-se que todas as amostras apresentam espectros semelhantes ao padrão Ni^0 . Entretanto, para obter um melhor entendimento sob o grau de redução real das amostras e saber em qual temperatura a redução ocorre, a Figura 5.9 apresenta a porcentagem de Ni^0 presente em cada amostra e a Figura 5.10 apresenta a porcentagem de NiO em função da temperatura de redução.

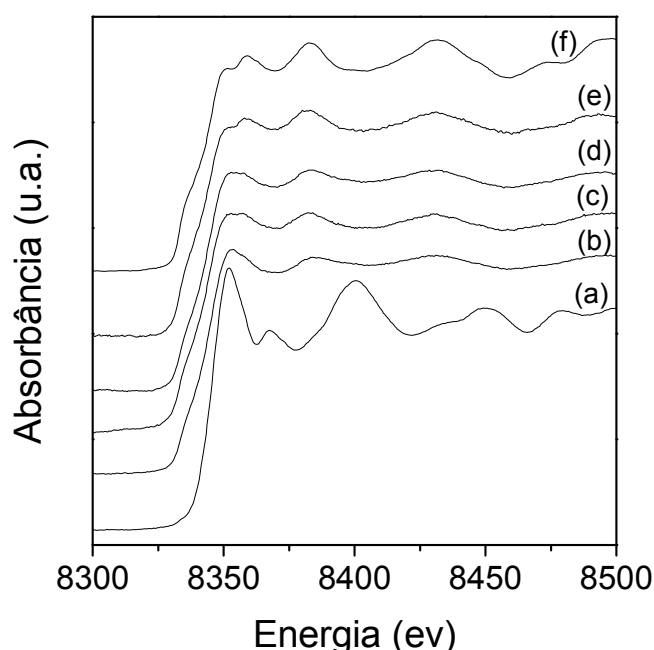


Figura 5.8 – Espectros XANES coletados após a redução no modo de transmissão para a borda K-Ni das amostras: (a) padrão de NiO, (b) NiAl, (c) NiCA, (d) NiCZA, (e) NiCZ e (f) padrão de Ni^0 .

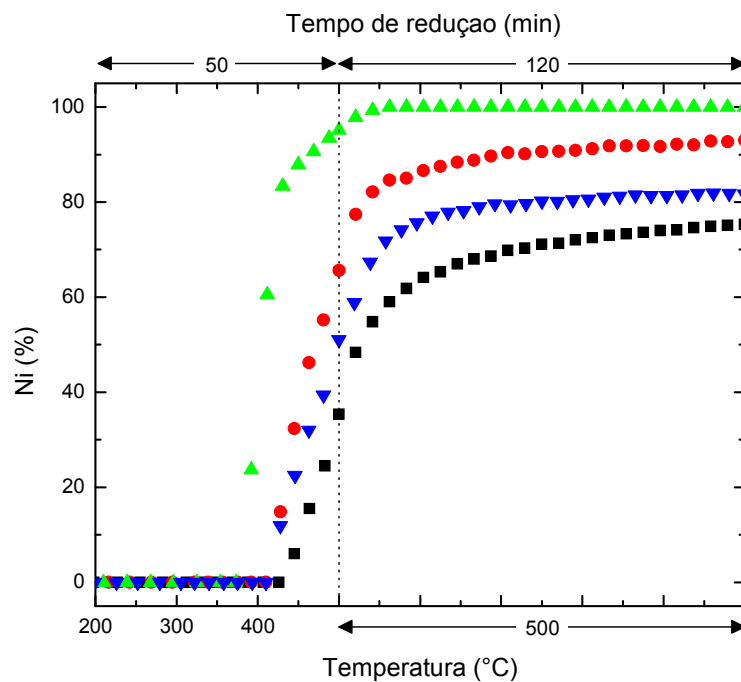


Figura 5.9 – Porcentagem de Ni^0 presente nas amostras ■ NiAl, ● NiCA, ▼ NiCZA e ▲ NiCZ em função da temperatura de redução.

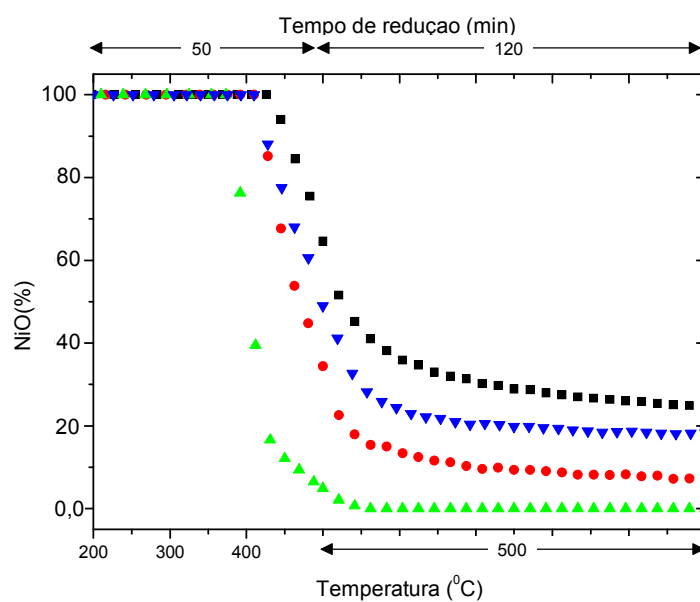


Figura 5.10 – Porcentagem de NiO presente nas amostras ■ NiAl, ● NiCA, ▼ NiCZA e ▲ NiCZ em função da temperatura de redução.

Nota-se que, como apresentado antes, todas as amostras iniciam a redução antes de 773 K. Entre as amostras, NiCZ iniciou a redução em uma menor temperatura. Observa-se que ao final das 2 horas de redução, a ordem de grau de redução foi $\text{NiCZ} > \text{NiCA} > \text{NiCZA}$

> NiAl. Para NiAl calculou-se um grau de redução de 75%, NiCZA de 82%, NiCA de 93% e NiCZ de 100%. Estes resultados estão coerentes com os dados de TPR e DRS apresentados no Capítulo 4, onde foram observados diferentes interações entre os suportes e o níquel.

5.1.1.3 – Capacidade de Armazenamento de Oxigênio (OSC)

A Tabela 5.2 apresenta os consumos reais de oxigênio durante a análise da capacidade de armazenamento de oxigênio das amostras. Os dados da Tabela 5.2 são referentes à oxidação do metal e dos suportes. Observa-se que a adição de CeO₂ e CeZrO₂ à alumina proporcionou uma alta capacidade de troca de oxigênio, já a amostra NiCZ, apresentou o maior consumo de oxigênio. Nota-se uma coerência entre os valores teóricos e experimentais, já que, a amostra NiAl apresentou menor consumo de O₂ e NiCZ o maior consumo.

Foi considerado um consumo teórico para a re-oxidação do níquel a partir dos valores de redução das amostras pela análise de XANES. Assim, a re-oxidação do níquel consumiria, teoricamente, 75% do consumo teórico para a amostra NiAl, 82% para NiCZA, 93% para NiCA e 100% para NiCZ. Esses dados também estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Consumos de oxigênio para o níquel e os suportes durante a análise de capacidade de armazenamento de oxigênio.

Catalisador	Cons. Teórico ($\mu\text{mol de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	Cons. teórico para grau de redução ($\mu\text{mol de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	Cons. Observado ($\mu\text{mol de O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)	Cons. Observado ($\mu\text{mol de O}_2/\text{g}_{\text{CeO}_2}$)
NiAl	1278	958	813	-
NiCA	1398	1309	1220	14689
NiCZA	1364	1114	1012	17017
NiCZ	1998	1998	1905	3917

Nota-se que todas as amostras apresentaram um consumo de oxigênio um pouco inferior ao consumo teórico considerando um grau de redução obtido por XANES. Os catalisadores a base de CeO₂ e CeZrO₂ apresentaram alta capacidade de troca de oxigênio. Não foi observada uma diferença considerável entre a capacidade de armazenamento de

oxigênio das amostras suportadas em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, já que, em ambas as amostras o consumo de oxigênio real foi próximo ao teórico. Este resultado difere de trabalhos encontrados na literatura (SILVA e colaboradores, 2008-b) onde a capacidade de armazenamento de oxigênio de um catalisador $\text{Pt}/\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi muito maior que para o catalisador $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Segundo SILVA e colaboradores (2008-b), o aumento das vacâncias de oxigênio é devido à alta mobilidade do oxigênio na solução sólida formada. Apesar de ter sido observada a formação de solução sólida do CeZrO_2 (Seção 4.1.2), não foi verificada um aumento na capacidade de armazenamento do oxigênio para a amostra suportada em $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em relação a $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. A explicação para esse comportamento diferente observado no presente trabalho pode estar relacionada com duas hipóteses (i) a formação de uma solução sólida não homogênea entre Ce e Zr, com uma pequena parte do Zr adicionado segregado em outra fase, diminuindo seu efeito na rede cristalina do óxido de cério e (ii) formação de maiores tamanhos de partícula do CeZrO_2 do que do CeO_2 na superfície da alumina, resultando em um menor grau de cobertura da alumina no $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e levando a menor interação entre Ni e CeZrO_2 . Essa última hipótese é bastante compatível com os resultados de TPD-CO e TPR. No entanto, experimentos mais detalhados de DRX e CO_2 -FTIR podem auxiliar a elucidar essa questão.

5.1.1.4 – Análise de Formação de Aluminato de Níquel

Na tentativa de verificar uma possível formação de NiAl_2O_4 durante as condições reacionais, foram realizados testes na condição reacional sem a presença de etanol na temperatura de 773 K para o catalisador NiAl. Os testes foram realizados de duas formas: foi utilizado um fluxo de H_2O e inerte pelo reator e, em outro teste, foi utilizando uma mistura H_2O , O_2 e inerte. Após estes testes, as amostras foram analisadas por difração de raios X e os difratogramas estão apresentados na Figura 5.11. Nota-se que não houve a formação de picos difração referentes à presença de NiAl_2O_4 . De acordo com a literatura, o pico de máxima intensidade para a fase NiAl_2O_4 estaria localizado na posição de 2θ de $60,5^\circ$ (PARIZOTTO e colaboradores, 2006). Este resultado sugere que mesmo durante os testes reacionais de reforma, não há mudança na estrutura do catalisador com uma possível formação de aluminato de níquel.

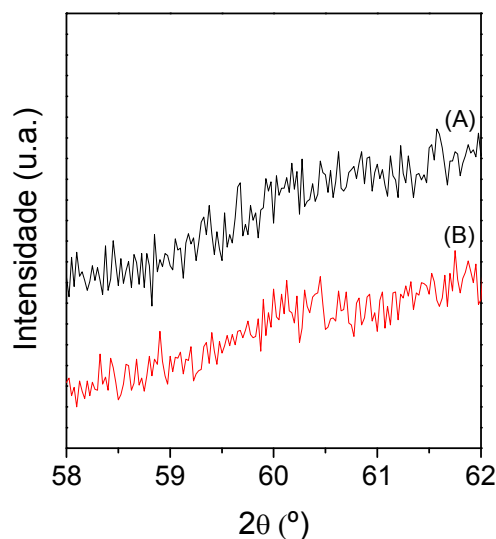


Figura 5.11 – Difratomogramas de raios X do catalisador NiAl após (A) tratamento com H_2O e (B) após tratamento com H_2O e O_2 .

A partir dos resultados de caracterização mostrados acima, de modo geral, pode-se observar que as amostras que contêm alumina apresentaram maiores áreas BET, que proporcionaram menor tamanho de partículas de NiO e maior dispersão aparente do níquel metálico. Não foi verificada nenhuma formação de aluminato de níquel através das técnicas de DRX, TPR e DRS. Após o aquecimento da amostra NiAl na temperatura de reação, não foi verificado formação de aluminato de níquel. A partir das técnicas de TPR e DRS, observou-se diferentes interações entre os suportes e o níquel. Estes resultados estão de acordo com as análises de redução observadas através do XANES, que mostraram maior redução para NiCZ e menor redução para NiAl. A partir do TPD-CO, notou-se maior capacidade redox para as amostras que contêm cério.

5.1.2 – Reações de reforma do etanol e análise de formação de carbono

Na busca de uma melhor compreensão dos mecanismos das reações de reforma a vapor e reforma autotérmica do etanol, foram realizados testes catalíticos em função da temperatura de reação e, para uma temperatura constante, os testes foram realizados em função do tempo de reação.