

ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A
PARTIR DO GÁS NATURAL E GLP

Leonardo de Souza Portela

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Martin Schmal, Dr.Ing.

Dr. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.

Dr^a. Deborah Vargas Cesar, D.Sc.

Dr^a. Neuman Solange de Resende, D.Sc.

Prof^a. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2007

PORTELA, LEONARDO DE SOUZA

Estudo de Catalisadores de Níquel
para a Produção de Hidrogênio a partir
do Gás Natural e GLP. [Rio de Janeiro] 2007

XI, 104 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Química, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, COPPE

1. Hidrogênio

2. Catalisadores de Ni/Al₂O₃

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

À Deus pela minha vida.

Aos meus pais que sempre estiveram ao meu lado torcendo por mim.

Ao professor Martin Schmal e ao Fábio Bellot Noronha pela amizade e orientação.

Ao André Luís Alberton pela amizade e principalmente por sempre atender aos meus pedidos.

Aos meus amigos Crisóstomo e Erika, que muito contribuíram para o andamento da tese, realizando favores, apoiando em diversos assuntos.

À Fernanda Muniz por me desenrolar em todas as pendências.

À Caroline Xavier pelos incentivos constantes.

À Amanda Ohara por sempre perguntar como estava o “elefante”.

Aos técnicos dos laboratórios do NUCAT: no prédio anexo, Gordinho; e no I-2000, Ao Anacleto, ao Ricardo, à Deborah, à Daniele, à Sônia e à Leila. Muito obrigado pela dedicação na realização das análises e na resolução de problemas.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT) pela realização de algumas análises. Ao Laboratório do Marcelo Maciel (IQ/UFRJ) pela realização de algumas análises de TPSR. Ao Laboratório de Microscopia do Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais (COPPE/UFRJ) pela realização das análises de MEV.

Ao CNPq pela concessão das bolsas de estudo.

A todos que de alguma forma tornaram este estudo possível.

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

ESTUDO DE CATALISADORES DE NÍQUEL NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
A PARTIR DO GÁS NATURAL E GLP

Leonardo de Souza Portela

Junho/2007

Orientadores: Martin Schmal

Fábio Bellot Noronha

Programa: Engenharia Química

A reação de oxidação parcial do gás natural e do GLP sobre catalisadores de níquel suportado em α - Al_2O_3 e γ - Al_2O_3 promovido com céria. Verificou-se que quanto maior a cadeia do hidrocarboneto maior a reatividade para a reação de oxidação parcial, necessitando de menores temperaturas para o início da produção de hidrogênio. Resultados de TPSR mostraram que após consumo total de oxigênio, instantaneamente houve alta produção de hidrogênio, devido a reforma com vapor procedente da combustão. Este aumento significativo, indica ainda a redução complementar do NiO em Ni metálico, favorecendo a reforma. Para todos os hidrocarbonetos estudados, inclusive as misturas propostas, a oxidação parcial se deu via mecanismo indireto. Resultados de ATG “in situ” mostraram significativo aumento de massa com o aumento de temperatura, indicando a formação de filamentos de carbono, produzindo intermediários CH_x , indicativos do mecanismo indireto observado. Temperaturas mais elevadas indicaram formação de coque, porém o promotor céria, além de favorecer a formação de filamentos de carbono, inibe a formação de coque.

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

STUDY OF NICKEL CATALYSTS TO HYDROGEN PRODUCTION FROM
NATURAL GAS AND LPG.

Leonardo de Souza Portela

June/2007

Advisors: Martin Schmal

Fábio Bellot Noronha

Department: Chemical Engineering

Partial oxidation of natural gas and LPG was studied on nickel supported α - Al_2O_3 and γ - Al_2O_3 catalysts, promoted with ceria. Results showed that higher hydrocarbon chains favor the partial oxidation, producing hydrogen production at lower temperatures. For all hydrocarbons studied, also the mixtures, the partial oxidation occurs by an indirect mechanism. TPSR results showed that after total consumption of oxygen, instantaneously high production of hydrogen occurred, due to the reforming reaction. It also suggests that NiO particles were reduced in the metallic form, favoring the reforming reaction. TGA results in situ showed great mass gain with increasing temperature, indicating the formation of carbon filaments during the reaction besides coke at higher temperatures. Ceria promoted the carbon filaments and the activity but also inhibited the coke formation at higher temperatures.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - GÁS NATURAL.....	4
2.2 - GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO – GLP.....	6
2.3 - O HIDROGÊNIO COMO ENERGIA DO FUTURO.....	7
2.4 - PROCESSOS DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	13
2.5 - PROCESSOS DE REFORMA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	14
2.5.1 - REFORMA A VAPOR.....	14
2.5.1.1 - Catalisadores Empregados na Reforma a Vapor de Hidrocarbonetos Leves.....	16
2.5.2 - OXIDAÇÃO PARCIAL.....	18
2.5.2.1 - Termodinâmica da Reação.....	19
2.5.2.2 - Mecanismo da Reação.....	21
2.5.2.3 - Catalisadores Empregados na Oxidação Parcial de Hidrocarbonetos Leves.....	26
2.5.2.4 – A Influência do CeO ₂	29
2.5.3 - REFORMA AUTOTÉRMICA.....	32
2.6 – O PROCESSO DE PRÉ-REFORMA.....	33
2.7 - CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	35
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	38
3.2 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	39
3.3 – ÁREA SUPERFICIAL (BET).....	39
3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DIFUSIVA (EDS).....	39
3.5 - REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	39
3.6 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX).....	40
3.7 – ANÁLISE TERMODINÂMICA.....	40
3.8 – REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR).....	41
3.9 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) “ <i>IN SITU</i> ”	42

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	43
4.2 - ÁREA SUPERFICIAL.....	43
4.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV).....	44
4.4 – ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DIFUSIVA (EDS).....	48
4.5 - REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	52
4.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	54
4.7 - ESTUDO TERMODINÂMICO.....	58
4.8 - REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR).....	64
4.8.1 - Oxidação Parcial do Gás Natural.....	64
4.8.2 - Oxidação Parcial do GLP.....	73
4.8.3 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE TPSR.....	82
4.9 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA “ <i>IN-SITU</i> ”	86
5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	91
5.1 – CONCLUSÕES.....	91
5.2 – SUGESTÕES.....	92
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÊNDICE I	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processamento do gás natural (os componentes entre parênteses estão em pequenas quantidades).....	4
Figura 2.2 - Distribuição dos gasodutos no Brasil.....	6
Figura 2.3 - Fontes de geração de hidrogênio.....	10
Figura 2.4 - Economia baseada no hidrogênio a partir da descarbonização de combustíveis fósseis.....	11
Figura 2.5 - Participação do hidrogênio na matriz energética brasileira.....	12
Figura 2.6 - Taxa comparativa de formação de coque a partir de diversos hidrocarbonetos.....	15
Figura 2.7 - Taxa de reação para a reforma a vapor do metano (◆), etano (■) e n-butano (▲). Dados obtidos com uma razão $H_2O:C = 2$; pressão parcial de $H_2O=100$ torr.....	17
Figura 2.8 - Resultados do equilíbrio termodinâmico.....	20
Figura 2.9 - Oxidação parcial pela rota indireta.....	21
Figura 2.10 - Conversão do metano durante 24h de reação de oxidação parcial. Temperatura = $800^\circ C$ e Velocidade Espacial = $260 h^{-1}$	30
Figura 2.11 - Consumo de metano durante pulsos de metano a $800^\circ C$ sobre Pt/Al_2O_3 , Pt/ZrO_2 e $Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	31
Figura 2.12 - Processo de reforma autotérmica.....	32
Figura 2.13 - Processo de pré-reforma.....	33
Figura 2.14 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível.....	36
Figura 4.1 - Micrografias do catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$ obtidas por MEV.....	45
Figura 4.2 - Micrografias do catalisador $Ni/\gamma-Al_2O_3$ obtidas por MEV.....	46
Figura 4.3 - Micrografias do catalisador $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ obtidas por MEV.....	47
Figura 4.4 - EDS do catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$: (a) Micrografia do catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$; (b) Distribuição do Al; (c) Distribuição do Ni.....	49
Figura 4.5 - EDS do catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$: (a) Micrografia do catalisador $Ni/\gamma-Al_2O_3$; (b) Distribuição do Al; (c) Distribuição do Ni.....	50
Figura 4.6 - EDS do catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$: (a) Micrografia do catalisador $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$; (b) Distribuição do Al; (c) Distribuição do Ni; (d) Distribuição do Ce.....	51
Figura 4.7 - Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores $Ni/\alpha-Al_2O_3$, $Ni/\gamma-Al_2O_3$, $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ e do NiO mássico.....	52
Figura 4.8 - Difratoograma do NiO mássico.....	54
Figura 4.9 - Difratoograma do suporte $\alpha-Al_2O_3$ (1) e do catalisador $Ni/\alpha-Al_2O_3$ (2).....	55
Figura 4.10 - Difratoograma do suporte $\gamma-Al_2O_3$ (1) e do catalisador $Ni/\gamma-Al_2O_3$ (2).....	55
Figura 4.11 - Difratoograma do CeO_2 mássico.....	56
Figura 4.12 - Difratoograma do suporte $\gamma-Al_2O_3$ (1) e $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ (2) e do catalisador $Ni/CeO_2/\gamma-Al_2O_3$ (3).....	56
Figura 4.13 a - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GN a $300^\circ C$ em função da razão O_2 /mistura.....	59

Figura 4.13 b - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GN a 500°C em função da razão O ₂ /mistura.....	59
Figura 4.13 c - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GN a 700°C em função da razão O ₂ /mistura.....	60
Figura 4.13 d - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GN a 900°C em função da razão O ₂ /mistura.....	60
Figura 4.14 a - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GLP a 300°C em função da razão O ₂ /mistura.....	61
Figura 4.14 b - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GLP a 500°C em função da razão O ₂ /mistura.....	61
Figura 4.14 c - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GLP a 700°C em função da razão O ₂ /mistura.....	62
Figura 4.14 d - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GLP a 900°C em função da razão O ₂ /mistura.....	62
Figura 4.15 - Perfis de TPSR da reação de oxidação parcial do metano sobre o catalisador Ni/ α -Al ₂ O ₃	64
Figura 4.16 - Perfis de TPSR da reação de oxidação parcial do metano sobre o catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	65
Figura 4.17 - Perfis de TPSR da reação de oxidação parcial do metano sobre o catalisador Ni/CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	65
Figura 4.18 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do etano sobre o catalisador 15%Ni/ α -Al ₂ O ₃	67
Figura 4.19 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do etano sobre o catalisador 15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	68
Figura 4.20 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do etano sobre o catalisador Ni/CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	68
Figura 4.21 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 90% metano e 10% etano sobre o catalisador 15%Ni/ α -Al ₂ O ₃	70
Figura 4.22 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 90% metano e 10% etano sobre o catalisador 15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	71
Figura 4.23 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 90% metano e 10% etano sobre o catalisador 15%Ni/12%CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	71
Figura 4.24 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 50% metano e 50% etano sobre o catalisador 15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	73
Figura 4.25 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do propano sobre o catalisador Ni/ α -Al ₂ O ₃	74
Figura 4.26 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do propano sobre o catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	75
Figura 4.27 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do propano sobre o catalisador Ni/CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	75
Figura 4.28 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do butano sobre o catalisador Ni/ α -Al ₂ O ₃	77
Figura 4.29 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do butano sobre o catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	77

Figura 4.30 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do butano sobre o catalisador Ni/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	78
Figura 4.31 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 50% propano e 50% butano sobre o catalisador Ni/α-Al ₂ O ₃	79
Figura 4.32 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 50% propano e 50% butano sobre o catalisador Ni/γ-Al ₂ O ₃	80
Figura 4.33 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 50% propano e 50% butano sobre o catalisador Ni/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	80
Figura 4.34 – Influência do tipo de suporte.....	83
Figura 4.35 – Influência da adição de CeO ₂	84
Figura 4.36 – Comparação entre as temperaturas para o início da formação do hidrogênio para os três catalisadores quando submetidos a reação com os hidrocarbonetos puros.....	84
Figura 4.37 – Mecanismo da reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados.....	85
Figura 4.38 - Análise termogravimétrica “ <i>in-situ</i> ” para a reação de oxidação parcial da mistura 90% metano e 10% etano sobre os catalisadores 15%Ni/α-Al ₂ O ₃ , 15%Ni/γ-Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	87
Figura 4.39 - Análise termogravimétrica “ <i>in-situ</i> ” para a reação de oxidação parcial da mistura 50% propano e 50% butano sobre os catalisadores 15%Ni/α-Al ₂ O ₃ , 15%Ni/γ-Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃	89
Figura 4.40 - EDS do catalisador 15%Ni/γ-Al ₂ O ₃ após a reação de oxidação parcial do GLP.....	90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composições típicas do gás natural.....	5
Tabela 2.2 - Composição típica do GLP.....	7
Tabela 2.3 - Maturidade das tecnologias para produção, transporte e armazenamento do hidrogênio.....	9
Tabela 2.4 - Comparação entre os custos dos processos de produção de hidrogênio.....	14
Tabela 2.5 - Composição da carga e dos produtos de um pré-reformador.....	31
Tabela 2.6 - Tipos, características e aplicações das células a combustível.....	33
Tabela 4.1 - FRX dos catalisadores empregados.....	39
Tabela 4.2 - Área superficial dos catalisadores.....	39
Tabela 4.3 - Área superficial dos catalisadores.....	40
Tabela 4.4 – Temperatura para o início da formação do hidrogênio para os três catalisadores estudados quando submetidos a reação com diferentes hidrocarbonetos.....	75
Tabela 4.5 – Entalpia de dissociação da ligação C-H.....	79
Tabela I.1 - Fragmentos correspondentes às espécies analisadas no TPSR.....	103

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

As pesquisas envolvendo combustíveis e fontes de energia alternativa vêm crescendo de forma acelerada devido às questões energéticas e ambientais no mundo. O hidrogênio é a origem ideal de energia química que pode ser convertida em eletricidade, diretamente e eficientemente via célula a combustível, com emissões zero de componentes orgânicos voláteis e óxidos de nitrogênio, caracterizando-se como uma fonte de energia limpa.

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem a energia química de uma reação diretamente em energia elétrica. As células a combustível podem ser usadas para geração de eletricidade em fontes estacionárias (residências, instalações comerciais) ou veiculares (Vilas, 2003; Aldabó, 2004).

Diferentes combustíveis podem ser usados para a produção de hidrogênio, como os combustíveis fósseis (gás natural, gasolina, diesel, GLP, carvão) e os renováveis (biomassa, etanol). Hoje em dia, grande parte da produção mundial de hidrogênio é proveniente dos combustíveis fósseis, com o gás natural sendo responsável por cerca de 50 % da produção (Armor, 1999). Acredita-se que esta dependência dos combustíveis fósseis como fonte primária de hidrogênio ainda perdurará por muito tempo, ou pelos menos, até que as tecnologias utilizando recursos totalmente renováveis estejam efetivamente consolidadas.

A escolha do combustível é função da aplicação desejada, mas também, da infraestrutura de produção e de distribuição. Em células a combustível para fontes estacionárias, o gás natural tem sido a opção preferida. Entretanto, o gás natural não possui uma ampla rede de distribuição, principalmente, no Brasil onde, basicamente, somente os grandes centros urbanos são atendidos. Por outro lado o GLP (uma mistura de propano e butano) abastece praticamente todas as localidades no Brasil, mesmo as regiões mais remotas, que o utilizam para cocção de alimentos. Neste sentido, ele é um bom candidato como combustível das células para fornecimento de energia elétrica em regiões remotas do país.

A reação endotérmica da reforma a vapor do gás natural é o processo de produção de hidrogênio mais eficiente e o mais utilizado ultimamente (Piccoli et al., 2006). Esta tecnologia já se encontra consolidada e vem sendo otimizada ao longo das últimas décadas. Catalisadores a base de níquel são utilizados mais frequentemente, os quais combinam baixo custo e alta atividade (Bittencourt, 2003). Entretanto, a reforma a vapor possui como inconveniente o alto consumo de energia para realização da reação. A partir daí, a oxidação parcial surge como um outro processo importante para produção de hidrogênio. A sua principal vantagem é a exotermicidade da reação (Aldabó, 2004).

Diversos catalisadores têm sido utilizados na reação de oxidação parcial do metano (Ghenciu, 2002). Porém, existem muito poucos estudos sobre oxidação parcial do etano, propano e butano, não sendo encontrados trabalhos envolvendo a oxidação parcial do GLP na literatura. O desenvolvimento de catalisadores capazes de realizar a reação de oxidação parcial hidrocarbonetos mais pesados que o metano, sem a deposição de coque, é importante, pois eliminaria o processo de pré-reforma, reduzindo o tamanho dos reformadores, já que espaço físico é fundamental para a utilização de células a combustível.

Diante disto, este trabalho propõe-se a estudar a geração de hidrogênio utilizando catalisadores a base de níquel suportados em α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ e CeO₂/ γ -Al₂O₃ tanto a partir do gás natural como também do GLP para abastecer células a combustível, pelo processo de oxidação parcial. Será estudado o desempenho dos catalisadores de Ni nas reações de oxidação parcial do gás natural e do GLP. Outro aspecto a ser abordado, diferentemente das linhas de pesquisas atuais, é considerar a composição real do gás de entrada no processo, que no caso do gás natural, para o Brasil, após sair de uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), é de cerca de 90% de metano e 10% de etano, e do GLP engarrafado, uma mistura de propano e butano que varia numa proporção entre 60:40 e 40:60, sendo a composição média 50% de propano e 50% de butano (Farah, 2006).

Desta forma, os catalisadores foram caracterizados através de medidas de área superficial (BET), composição química por fluorescência de raios-x (FRX), microscopia eletrônica por varredura (MEV), espectrometria de energia difusa (EDS), difração de raios-X (DRX) e redução a temperatura programada (TPR). A atividade dos catalisadores foram avaliadas através da reação superficial a temperatura programada (TPSR) que permitiu,

também, avaliar o mecanismo da oxidação parcial do metano, etano, propano, butano e das misturas 90% metano e 10% etano (representando o gás natural), 50% propano e 50% butano (representado o GLP), sobre os catalisadores de níquel. Além disso, foram feitas análises termogravimétricas “*in-situ*”, que permitiram avaliar a deposição de carbono na superfície do catalisador.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - GÁS NATURAL

O gás natural, quando retirado dos poços, associado ou não ao petróleo, apresenta como constituintes hidrocarbonetos parafínicos gasosos e líquidos que vão do metano ao nonano, contendo ainda nitrogênio, gás carbônico e alguns compostos sulfurados.

Chama-se gás natural associado o gás que é produzido associado à produção de óleo. Quando o gás é produzido separado do óleo ele é dito não associado. Após o processamento nas Plantas de Gás Natural (PGN's), esta matéria prima é separada em gás natural residual (metano, nitrogênio, CO₂ e algum etano), GLP (propano, butano e algum etano e pentano) e LGN (pentanos, hexano, heptano, octano e nonano) (Farah, 2006). A Figura 2.1 apresenta os produtos derivados do gás natural após processamento em uma PGN.

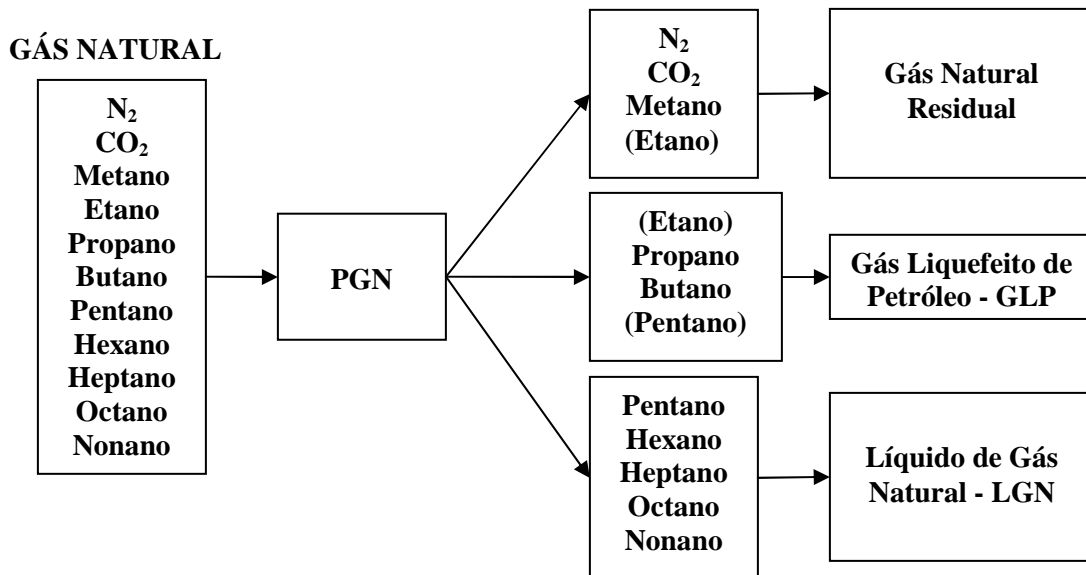


Figura 2.1 - Processamento do gás natural (os componentes entre parênteses estão em pequenas quantidades).

A Tabela 2.1 mostra as composições típicas do gás natural no campo de produção e após o processamento em uma PGN. A ausência de compostos sulfurados no gás não processado é devido ao tratamento primário aplicado ao gás natural ao chegar na plataforma de produção, que além de promover a separação da água e sedimentos provenientes do reservatório, realiza também uma etapa de dessulfurização (Santos, 2006).

Tabela 2.1 - Composições típicas do gás natural (Santos, 2006).

Composição (%)	Gás Natural		
	Associado	Não Associado	Residual (Processado)
Metano	76,0	92,0	89,0
Etano	12,0	3,7	8,7
Propano	7,0	1,3	0,4
Butano	3,0	0,2	-
Pentano ⁺	0,6	0,1	-
CO	-	-	-
CO ₂	0,7	1,3	0,6
O ₂	-	-	-
H ₂	-	-	-
N ₂	0,7	1,4	1,3

O gás natural no Brasil é utilizado, principalmente, como combustível industrial (cerca de 80% do total), como combustível doméstico e automotivo, ocasião em que toma o nome de gás natural veicular (GNV) e também como matéria-prima na indústria petroquímica. O gás natural residual não se liquefaz a temperatura ambiente, pois seu principal constituinte o metano, possui temperatura crítica de -82°C. Assim para sua utilização em larga escala é necessária que sua distribuição se faça por redes de gasodutos conectando o sistema produtor aos pontos de consumo (Farah, 2006).

A atualmente, o gás natural por apresentar uma relação hidrogênio carbono alta, é a melhor opção para sistemas de células a combustível aplicados a energia estacionária, onde pode ser alimentados diretamente pela canalização existente sem necessidade de tanques de armazenamento (Aldabó, 2004).

No Brasil essa rede de gasodutos se encontra em sua maior parte no litoral, ficando as regiões mais centrais desprovidas desse insumo. Entretanto, estudos de integração da parte central do país com a malha de gasodutos existentes vêm sendo

realizados. Isto pode ser visto na Figura 2.2 que nos mostra a distribuição dos gasodutos no território brasileiro.

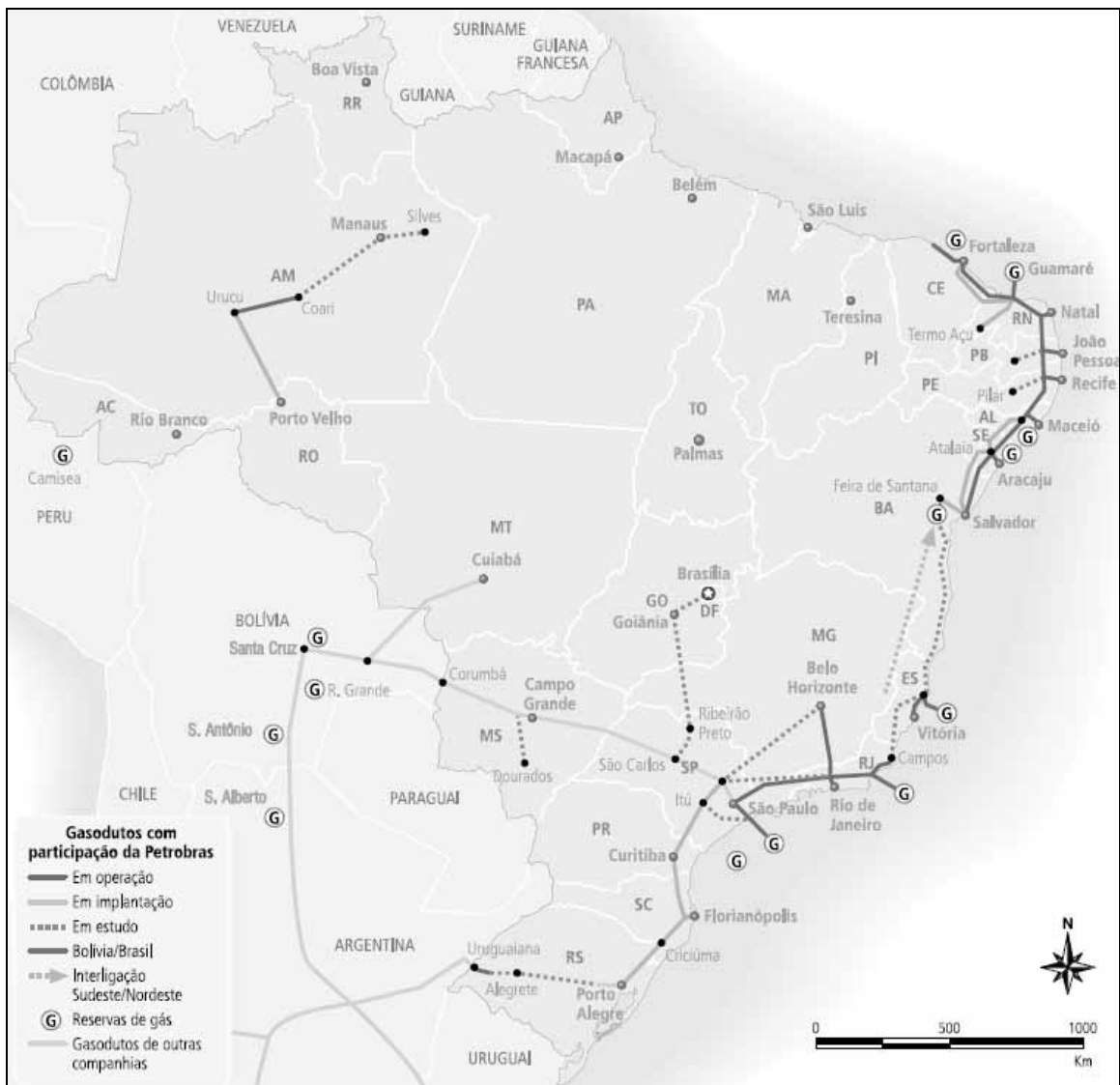


Figura 2.2 - Distribuição dos gasodutos no Brasil (Gás e Energia, 2003).

2.2 - GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO - GLP

Define-se como gás liquefeito de petróleo (GLP) a mistura formada, em quase sua totalidade, por hidrocarbonetos de três a quatro átomos de carbono. Além das PGN's, o GLP pode ser oriundo dos processos de refino de petróleo, tais como, destilação

atmosférica, coqueamento retardado e craqueamento catalítico fluido (FCC), sendo este último responsável pela maior parte da produção em uma refinaria de petróleo.

A principal aplicação do GLP é na cocção de alimentos, estimada em torno de 90% da demanda brasileira. Pode ser utilizado, também, como matéria-prima na petroquímica e como combustível industrial.

O GLP é basicamente constituído por hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de 3 a 4 átomos de carbono, podendo ocorrer, pequenas quantidades de etano e pentanos. A Tabela 2.2 apresenta a composição típica do GLP, considerando seus principais constituintes. Nota-se o predomínio absoluto dos hidrocarbonetos de três e quatro átomos de carbono que atingem um total de 94,5%, sendo cerca de 49,0% de três átomos e cerca de 46,4% de quatro átomos de carbono (Farah, 2006).

Tabela 2.2 - Composição típica do GLP (Farah, 2006).

Constituinte	Valor Médio %	Valor Mínimo %	Valor Máximo %
Etano	3,1	0	7
Propano	23,7	0	56
Propeno	24,9	14	34
iso-Butano	16,9	11	31
n-Butano	16,9	5	25
Butenos	12,4	0	16
Butadieno	0,2	0	0,6
Pentanos	1,4	0	2,2
Pentanos ⁺	0,5	0	0,8

Devido à sua composição, embora gasoso nas CNTP, o GLP pode ser liquefeito por pressurização, podendo então ser armazenado em tanques e transportado para regiões mais remotas.

2.3 - O HIDROGÊNIO COMO ENERGIA DO FUTURO

O hidrogênio é amplamente utilizado pelas indústrias em diversas aplicações. O uso do hidrogênio pode ser dividido nas seguintes categorias (Ramachandran & Menon, 1998):

a) Reagente de processos de hidrogenação (maior uso) - o hidrogênio é utilizado para promover a quebra de hidrocarbonetos, remover enxofre e nitrogênio de hidrocarbonetos sulfurados e nitrogenados e saturar compostos com duplas e triplas ligações;

b) Removedor de O₂ na indústria metalúrgica - remoção de pequenas quantidades de O₂ para prevenir os processos de oxidação e corrosão;

c) Combustível de máquinas à propulsão;

d) Líquido refrigerante;

e) Matéria-prima para produção de amônia.

Para ser utilizado como combustível, o hidrogênio não é obtido naturalmente e deve ser produzido de outras fontes de energia. A sua produção é cara e possui baixa eficiência. O transporte e o armazenamento também são caros e tecnicamente muito desafiadores (Simbeck, 2004).

Entretanto, devido às questões ambientais, a idéia do hidrogênio ser utilizado como fonte de energia está sendo extensamente estudada nos dias atuais. Por gerar uma energia limpa, abundante e renovável, o hidrogênio pode ser a fonte do milagre capaz de ultrapassar as limitações das energias fósseis e não renováveis. A sua aplicação mais óbvia, que tem sido o objeto de mais investigação, é nos transportes, enquanto combustível, mas também, pode ser utilizado como fonte alternativa para geração de eletricidade em grande escala. Ambas as utilizações atreladas à tecnologia de células a combustível (Vilas, 2003).

A utilização do hidrogênio como uma fonte de energia permitiria reduzir a dependência mundial com relação aos combustíveis fósseis e, também, contribuiria para a diminuição da emissão dos gases do efeito estufa e da poluição atmosférica (Goltsov & Veziroglu, 2001).

Contudo, tecnologias para produção do hidrogênio a partir de fontes renováveis e tecnologias de infra-estrutura para interligar a produção, o armazenamento e a distribuição são insuficientes para atender a demanda prevista, já que algumas destas se encontram em fase embrionária ou até mesmo ainda são inexistentes. A Tabela 2.3 lista essas tecnologias e o grau de desenvolvimento em que se encontram.

Tabela 2.3 - Maturidade das tecnologias para produção, transporte e armazenamento do hidrogênio (MME, 2005).

Tecnologia	Maturidade Tecnológica	
	no mundo	no Brasil
Produção		
Reformador de etanol	Embrionária	Embrionária
Eletrolisador convencional	Madura	Crescimento
Eletrolisador avançado	Crescimento	Embrionária
Reformador de gás natural	Madura	Crescimento
Gaseificador de leito fixo	Pós-madura	Madura
Gaseificador de leito fluidizado	Madura	Embrionária
Gaseificador catalítico	Crescimento	Embrionário
Transporte		
Gasoduto de H ₂	Madura	Embrionária
Gasoduto de GN+H ₂	Embrionária	Inexistente
Armazenamento		
Vasos pressurizados para H ₂ gasoso (até 200 bar)	Madura	Madura
Vasos pressurizados para H ₂ gasoso (200-300 bar)	Crescimento	Embrionária
Vasos pressurizados para H ₂ gasoso (> 300 bar)	Embrionária	Inexistente
Vasos para H ₂ líquido	Madura	Inexistente
Reservatório de H ₂ adsorvido em estruturas sólidas (nano-estruturas)	Embrionária	Embrionária
Reservatório de H ₂ adsorvido em estruturas sólidas (hidretos metálicos)	Madura	Embrionária
Reservatórios subterrâneos de H ₂	Crescimento	Inexistente
Processos de compressão de H ₂	Madura	Embrionária
Processos de liquefação de H ₂	Madura	Inexistente

A produção de hidrogênio para células a combustível a partir do processamento de combustíveis fósseis é uma alternativa para o período de transição para uma economia do hidrogênio, já que este seria produzido próximo ao local de consumo, aproveitando a infraestrutura já existente para o transporte da matéria-prima necessária (Petrovic et al., 2003). Como exemplos podemos citar as malhas de gasodutos para distribuição do gás natural que cortam os grandes centros e a rede de armazenamento e fornecimento de GLP engarrafado, o qual atinge as regiões mais distantes.

A maioria dos especialistas na área de energia está convencida de que, no futuro próximo, o gás natural e, em menor medida, outros combustíveis fósseis serão as fontes primárias de hidrogênio. Cerca de 48% da produção mundial vem do gás natural, como pode ser visto na Figura 2.3 (Armor, 1999). Todavia, as análises se baseiam no pressuposto de que haverá gás natural viável em quantidades suficientes para atender as demandas crescentes por hidrogênio. Entretanto, se o pico da produção mundial de gás natural ocorrer por volta de 2020, como predizem alguns geólogos, será necessário descobrir outros modos de produzir hidrogênio com uma boa relação custo benefício (Aldabó, 2004).

O sistema de produção global do hidrogênio, inicialmente baseado em combustíveis fósseis, será trocado progressivamente por fontes renováveis, quando estes sistemas forem mais eficientes e viáveis economicamente (Barreto, 2003).

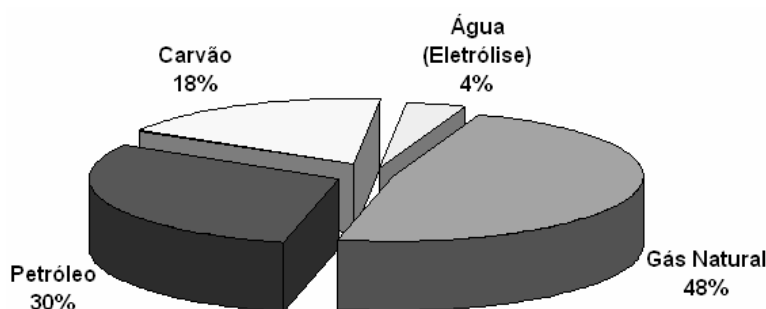


Figura 2.3 - Fontes de geração de hidrogênio.

É importante lembrar que, quando se utilizam combustíveis fósseis para produção de hidrogênio, o CO_2 é um importante subproduto e quanto maior o hidrocarboneto, maior é a produção relativa de CO_2 , que é o principal causador do efeito estufa (Armor, 1999).

O desenvolvimento da economia baseada no hidrogênio proveniente de combustíveis fósseis tem que caminhar junto com o aperfeiçoamento das técnicas de captura e armazenamento de CO_2 , entre as quais podemos citar: armazenamento geológico do CO_2 , carbonatação mineral, fixação do carbono na biomassa, em microalgas e no solo. (Simbeck, 2004 ; Muradov & Veziroglu, 2005).

Uma visão integrada, segundo a empresa STATOIL, do processo de descarbonização de combustíveis fósseis para produção de hidrogênio, distribuição até os

consumidores, aplicação em células a combustível para geração de eletricidade e redução da emissão de CO₂ no seu processo de produção, pode ser vista na Figura 2.4.

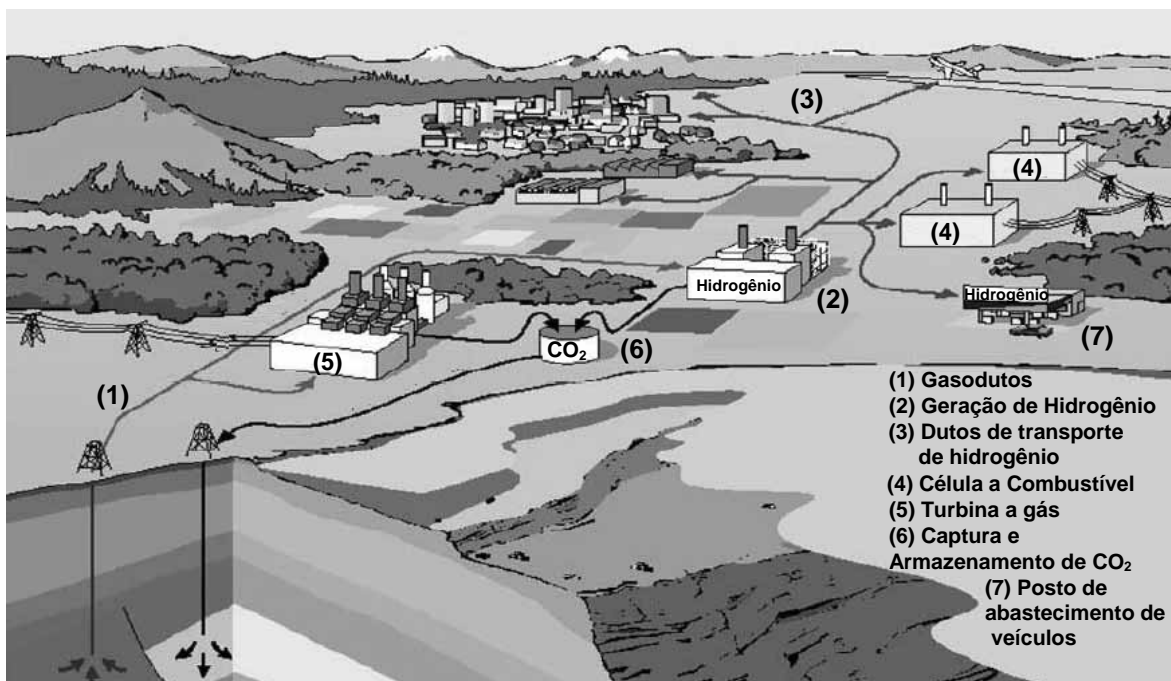


Figura 2.4 - Economia baseada no hidrogênio a partir da descarbonização de combustíveis fósseis.

Os desafios inerentes ao desenvolvimento da utilização do hidrogênio como o “combustível do futuro”, na realidade como vetor energético, em todo mundo são expressivos, entretanto, não configuram dificuldades intransponíveis. Um cenário montado pela empresa Shell mostra como será a evolução da economia baseada no hidrogênio associada à tecnologia de células a combustível até 2040.

Ano 2005:

- Primeiras células a combustível para aplicações fixas e em veículos, com grande interesse por parte dos consumidores.

Ano 2010:

- Perspectivas de expansão dos recursos de gás natural.
- Inovações na distribuição de combustível para as células a combustível.
- Energias renováveis limitadas a nichos.

Ano 2015:

- Convergência em torno das células a combustível para o transporte e usos fixos.
- Ampliação da rede de gás natural.

Ano 2020:

- As células a combustível atingem os 25% das vendas nos países da OCDE (Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Econômico).

Ano 2030:

- Transição para o armazenamento de H₂ sólido.
- Energias renováveis são puxadas pela forte procura de H₂.

Ano 2040:

- Expansão da infra-estrutura de H₂.

A intenção no Brasil é desenvolver ações que busquem tecnologias viáveis que conduzam a utilização do hidrogênio na década de 2020 em complemento a matriz energética nacional. Dentre as utilizações veiculares, figuram-se como prioritárias, as aplicações em veículos pesados para transporte urbano, coletivo e de carga , a fim de se diminuir as emissões atmosféricas de poluentes (Figura 2.5). A geração distribuída e o atendimento de comunidades isoladas, podendo fornecer energia elétrica a partir de células a combustível estacionárias, constituem-se em nichos de mercado a também serem trabalhados (Araújo, 2005).

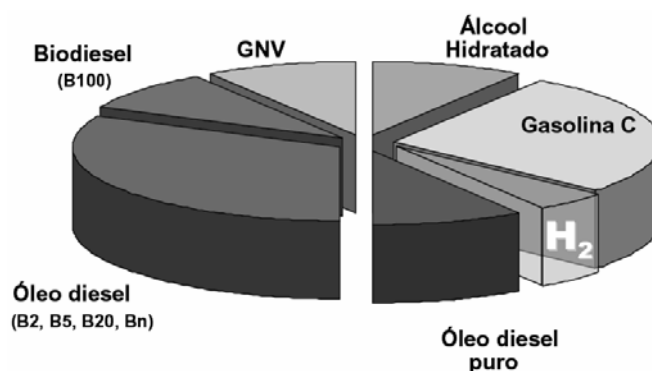


Figura 2.5 - Participação do hidrogênio na matriz energética automotiva brasileira.

2.4 - PROCESSOS DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

O hidrogênio pode ser produzido através de combustíveis fósseis pelos seguintes métodos:

- Craqueamento térmico de gás natural;
- Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados;
- Gaseificação do carvão;
- Reforma catalítica de gás natural.

Atualmente grande parte da produção mundial de hidrogênio é feita através da reforma catalítica (Piccoli et al. 2006).

A produção de hidrogênio também pode ser realizada a partir da água pelos seguintes métodos:

- Eletrólise da Água;
- Fotólise da Água;
- Eletrólise do Vapor;
- Decomposição Termoquímica da Água;
- Processo Fotoeletroquímico.

Entre os métodos citados para produção de hidrogênio a partir da água, o mais conhecido e também mais pesquisado é a eletrólise da água (Piccoli et al. 2006).

Além destes, ainda temos os métodos biológicos que ainda se encontram em fases de estudo, respondendo apenas por pequenas quantidades em escala de teste. Dentre estes podemos citar (Piccoli et al. 2006):

- Fermentação de compostos orgânicos;
- Biofotólise da água;
- Fotodecomposição de compostos orgânicos.

A Tabela 2.4 mostra uma comparação entres o custo do hidrogênio produzido por diferentes tecnologias já consolidadas.

Tabela 2.4 - Comparação entre os custos dos processos de produção de hidrogênio (Pereira, 2004).

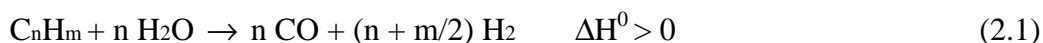
Processo produtivo	Custo do hidrogênio (Euro/Kg)
Reformação do gás natural	0,55
Oxidação Parcial	0,98
Gaseificação do carvão	1,20
Gaseificação da biomassa	1,42
Eletrólise hidrelétrica	1,31

2.5 - PROCESSOS DE REFORMA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Existem três grandes processos para a produção de hidrogênio em grande escala a partir de combustíveis fósseis: a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica, a qual combina a reforma a vapor e a oxidação parcial em um só processo (Hoang & Chan, 2004).

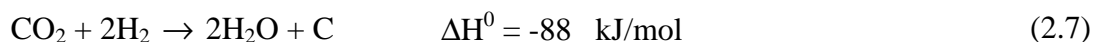
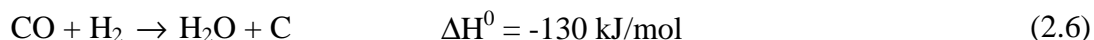
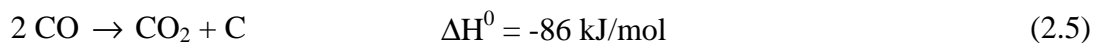
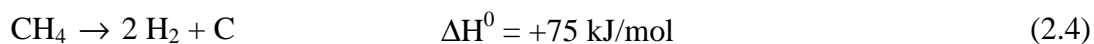
2.5.1 - REFORMA A VAPOR

O processo de reforma a vapor converte hidrocarbonetos em uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. As principais reações podem ser apresentadas como sendo (Rostrup-Nielsen, 1984):



O balanço total dessas reações é fortemente endotérmico e na presença de um catalisador à base de níquel, a mistura gasosa se aproxima do equilíbrio termodinâmico nas condições de saída do reator (Bittencourt, 2003).

Além das reações de reforma a vapor (2.2) e de “shift” (2.3), podem ocorrer reações indesejáveis que levam a formação de coque (2.4 a 2.7):



As reações de formação de coque são reduzidas pelo excesso de vapor na alimentação. Na prática, utiliza-se uma relação em torno de 3 quando operando com gás natural ou 5 quando operando com nafta ($\text{C}_5 - \text{C}_7$), de forma a reduzir a tendência à formação de coque no reformador.

Quando operando com gás natural contendo hidrocarbonetos pesados e principalmente com nafta, existe um maior potencial para formação de coque, devido à ocorrência de reações de craqueamento e pirólise (Bittencourt, 2003). A Figura 2.6 mostra um gráfico comparativo da tendência de formação de coque para diversos hidrocarbonetos.

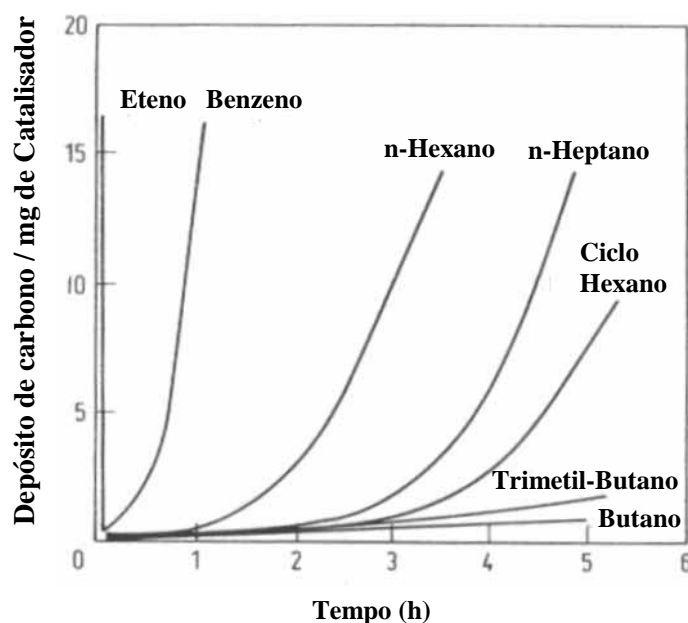
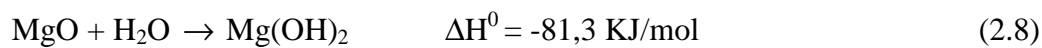


Figura 2.6 - Taxa comparativa de formação de coque a partir de diversos hidrocarbonetos (Rostrup-Nielsen, 1984).

2.5.1.1 - Catalisadores para a Reforma a Vapor de Hidrocarbonetos Leves

Os catalisadores mais empregados no processo industrial de reforma a vapor são os constituídos de uma fase ativa (níquel) depositada sobre um suporte (geralmente alumina, aluminato de cálcio ou magnésio) e por vezes de um promotor, como os metais alcalinos. O níquel tem sido considerado o metal mais adequado para o uso em catalisadores de reforma a vapor em escala industrial. Outros metais, tais como cobalto, platina, paládio, irídio, rutênio e ródio podem ser utilizados, muitas vezes com vantagens em termos de atividade ou de menor tendência à formação de coque. No entanto, o níquel é considerado a melhor escolha levando-se em conta o custo de produção industrial.

Os suportes utilizados, em geral, são baseados em alfa-alumina, aluminato de magnésio ou aluminato de cálcio. Modernamente, os catalisadores à base de aluminato de magnésio não contêm óxido de magnésio livre (MgO). A presença de MgO no catalisador levava ao risco de quebra do mesmo pela ocorrência da reação (2.8).



Para catalisadores operando com gás natural pesado (C_1 até C_4) ou com nafta (C_5 até C_7), utiliza-se na fração superior do reator de reforma um catalisador promovido por metais alcalinos como potássio. Nestes catalisadores, o potássio está sobre a forma de sais complexos, como alumino-silicatos (ex: “kalsilite” $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$). O mecanismo proposto para ação do potássio como promotor é que ocorra a sua lenta liberação dos sais complexos, formando KOH, que é volátil e, atua como agente efetivo para remoção do coque sobre a superfície do catalisador. Conseqüentemente observa-se ao longo da campanha uma redução do teor de K nos catalisadores. Este tipo de catalisador, embora mais resistente à formação de coque, deve ser utilizado somente quando necessário, pois apresenta uma menor atividade e leva, portanto, a uma maior temperatura nas paredes do reator. Além de acelerar a remoção de carbono, a adição de compostos alcalinos reduz uma eventual acidez do catalisador reduzindo, assim, a formação de coque por reações de craqueamento catalítico da carga (Bittencourt, 2003).

Wang et al. (2002) estudaram a reforma a vapor do metano, etano e butano sobre o catalisador 1%Pd/CeO₂ entre 620 e 770 K e compararam o desempenho com catalisadores de 1%Pd/Al₂O₃ e 1%Pt/CeO₂. Foram levantadas as taxas de reação para cada hidrocarboneto como função da formação de CO₂ e CO (Figura 2.7).

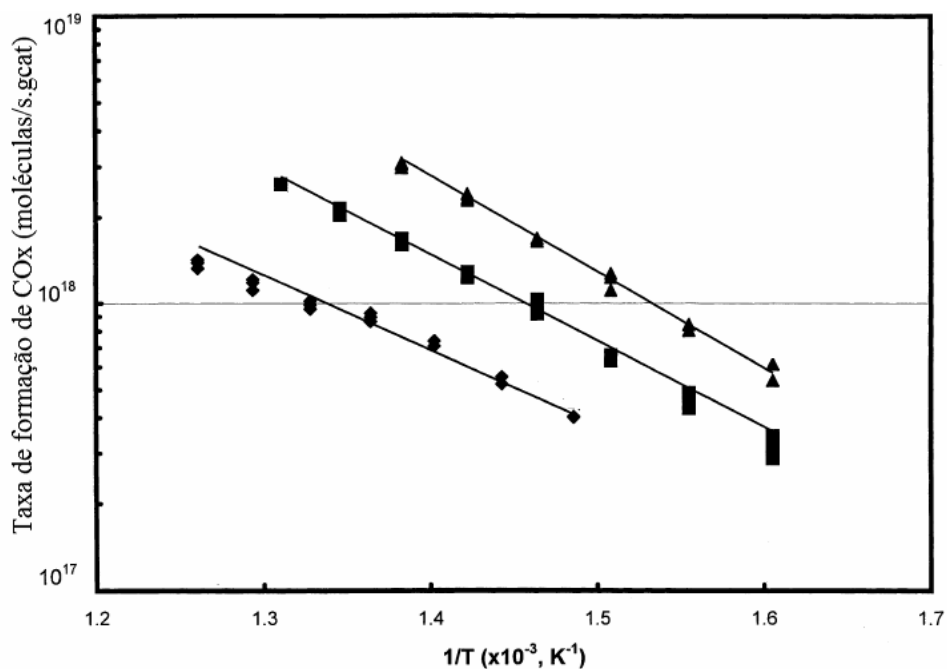


Figura 2.7 – Taxa de reação para a reforma a vapor do metano (◆), etano (■) e n-butano (▲) sobre o catalisador 1%Pd/CeO₂. Dados obtidos com uma razão H₂O:C = 2; pressão parcial de H₂O=100 torr.

Pode-se verificar que quanto maior a temperatura mais elevada é a taxa de reação para todos os hidrocarbonetos, dentro da faixa analisada. Outra característica importante, é que quanto mais longa a cadeia do hidrocarboneto maior a taxa de reação para uma mesma temperatura. Quando comparado com os catalisadores 1%Pd/Al₂O₃ e 1%Pt/CeO₂, o catalisador estudado apresentou-se mais ativo e mais seletivo que o catalisador suportado em alumina, devido às propriedades redox do suporte CeO₂, no entanto não apresentou diferenças significativas em relação ao catalisador de platina.

Resini et al. (2005) realizaram a reação de reforma a vapor do propano e do propeno sobre os catalisadores Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ e Ni/NiAl₂O₄. Foi verificado que sobre o catalisador de Pd a reforma a vapor do propeno é mais rápida e seletiva do que a reação

com propano. Sobre Pd a reforma a vapor do propano é provavelmente inibida por envenenamento dos sítios. Ao contrário, sobre o catalisador de Ni, tanto o propano quanto o propeno apresentaram taxas de reação e seletividades similares. Isto sugere um diferente mecanismo para os dois catalisadores. Os sítios ativos do Pd tem habilidade de adsorver olefinas e catalisar sua transformação, utilizando as ligações sigmas e pi.

O efeito da presença dos lantanídeos (La, Ce e Yb) sobre o catalisador Ni/A₂O₃ no processo de reforma a vapor do propano foi investigado por Natesakhawat et al. (2005). O acompanhamento da reação no estado estacionário mostrou que a adição de pequenas quantidades (2% p/p) de lantanídeos aumenta a atividade e a estabilidade significativamente. Resultados de TPR e XPS revelaram que a presença desses elementos aumentou a redutibilidade do catalisador. Esse efeito positivo ficou mais evidente no catalisador 20%Ni-2%Ce/Al₂O₃. Dados de quimissorção de hidrogênio indicaram que o catalisador 20%Ni-2%Ce/Al₂O₃ exibiu uma grande área superficial de níquel quando comparado com o 20% Ni/A₂O₃. A área superficial desses catalisadores também foi afetada pela temperatura de calcinação.

A reforma a vapor do GLP, para produção de hidrogênio, sobre catalisador de CeO₂ de alta área superficial, foi estudada por Laosiripojana & Assabumrungrat (2006). A elevada área superficial foi obtida pelo método de preparação por precipitação que utilizou um surfactante catiônico (brometo de cetil-trimetil-amônio) com cloreto de cério, sob pH controlado de 11,5. O catalisador apresentou uma maior reatividade e uma maior resistência à deposição de coque quando comparado com o catalisador Ni/Al₂O₃.

2.5.2 - OXIDAÇÃO PARCIAL

A oxidação parcial é a queima incompleta do combustível. É um processo rápido, em reator pequeno, altamente exotérmico com elevação da temperatura. A utilização de catalisadores reduz drasticamente a temperatura de reação (Aldabó, 2004).

É usada normalmente quando a carga da unidade é um hidrocarboneto pesado, o qual não pode reagir sobre a superfície do catalisador sem depositar quantidades apreciáveis de carbono. A oxidação parcial de hidrocarbonetos leves, como o gás natural,

também é economicamente atrativa quando se querem produzir altas relações hidrogênio:monóxido de carbono e elevadas pressões de gás da síntese (Moore, 1983).

O processo de oxidação parcial do metano teve seu estudo iniciado por volta dos anos trinta, porém foi perdendo espaço para o processo de reforma devido à inexistência de catalisadores que evitassem a grande formação de coque durante a reação, já que a manipulação das variáveis capazes de reduzir o problema, aumento da relação O_2 /hidrocarboneto e aumento da temperatura de reação, poderia levar perigo de explosão ao processo (Tsang, 1995). Entretanto, estudos envolvendo o desenvolvimento de catalisadores resistentes à formação de coque vêm sendo realizados visando permitir o uso comercial da oxidação parcial para produção de hidrogênio.

Uma das vantagens da oxidação parcial sobre a reforma a vapor é a exotermicidade da reação. A reforma a vapor do metano para geração de hidrogênio e monóxido de carbono é altamente endotérmica, requerendo assim, o fornecimento de calor externo para conduzir a reação, enquanto que a oxidação parcial por ser exotérmica, pode ser iniciada por um simples processo de combustão (Aldabó, 2004). Podemos destacar também, que os reformadores a vapor requerem tempos de residência maiores para obter o gás de síntese no equilíbrio. Portanto, a reação de reforma a vapor é realizada em reatores tubulares grandes, enquanto que a reação de oxidação parcial catalítica pode ser realizada dentro de reatores significativamente menores, devido às altas taxas de reação (Hickman & Schmidt, 1992). De acordo com Armor (1999), outra vantagem é a flexibilidade da carga, que pode ser composta por hidrocarbonetos de maior peso molecular. Todavia, esta vantagem é melhor aproveitada no processo não catalítico, ou com a utilização de catalisadores resistentes à formação de coque.

2.5.2.1 - Termodinâmica da Reação

Zhu et al. (2001) estudou a termodinâmica da oxidação parcial do metano pelo método de minimização da energia livre de Gibbs. As espécies possíveis consideradas no cálculo do produto final foram: CH_4 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , C , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CH_3OH , $HCHO$ e $HCOOH$.

Na Figura 2.8 temos os gráficos de composição dos produtos no equilíbrio em função da razão inicial de $O_2:CH_4$ para diferentes temperaturas, normalizados pela quantidade inicial de metano na alimentação.

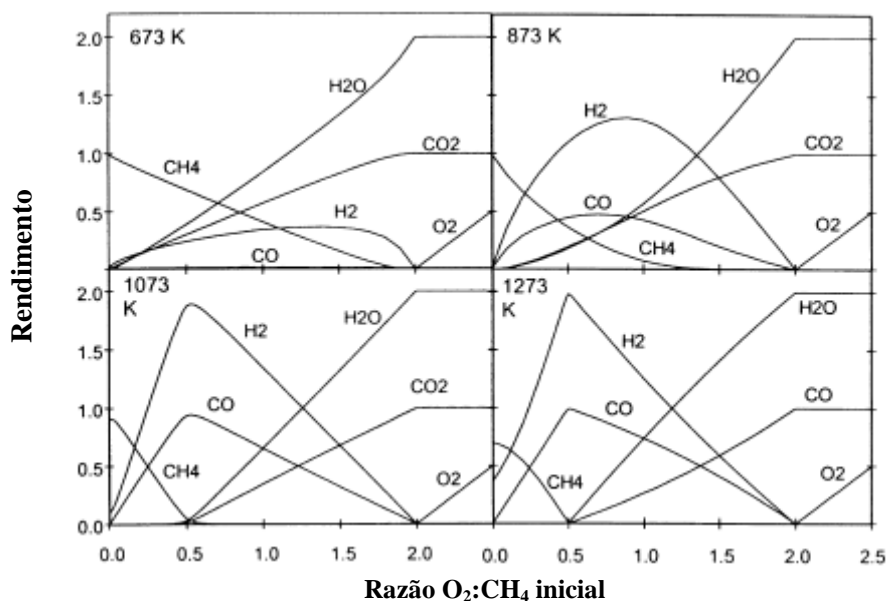


Figura 2.8 – Resultados do equilíbrio termodinâmico (Zhu et al., 2001)

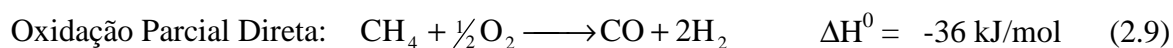
Analisando os gráficos, vemos que para razões $O_2:CH_4 > 2$ os produtos são basicamente CO_2 e H_2O , o que nos indica que a reação de combustão é a mais favorecida nesta situação. Para razões $O_2:CH_4$ entre 2 e 0,5 (para temperaturas acima de 1073K), a oxidação parcial e a combustão total coexistem, produzindo uma mistura de H_2 , CO , H_2O e CO_2 . Nesta região todo o O_2 é consumido. E, para razões $O_2:CH_4 < 0,5$ os produtos envolvem H_2 , CO e CH_4 . Na razão $O_2/CH_4 = 0,5$ observamos um máximo na produção de hidrogênio, principalmente em temperaturas elevadas.

A temperatura tem um efeito significativo na seletividade para hidrogênio e CO . Em baixas temperaturas o CH_4 não é totalmente convertido, mesmo em razões $O_2/CH_4 > 0,5$, resultando em baixa produção de hidrogênio e CO . Em temperaturas elevadas, a reação principal é a oxidação parcial e a produção de gás de síntese aumenta. Assim, por cálculos termodinâmicos, conclui-se que a reação de oxidação parcial do metano a hidrogênio e CO necessita de temperaturas de operação maiores que 1073K.

A formação de C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₃OH, HCHO e HCOOH foi detectada em pequenas quantidades, COM rendimentos menores que 10⁻⁷. Somente em temperaturas extremamente elevadas foram encontradas quantidades notáveis de C₂H₄ e C₂H₂ (Zhu et al., 2001)

2.5.2.2 - Mecanismo da Reação

Existem dois mecanismos para oxidação parcial do metano. A rota direta, no qual o metano reage diretamente com o O₂, gerando os produtos da oxidação parcial, CO e H₂.



E a rota indireta, que consiste na combustão total de parte do metano e em seguida a reforma a vapor e seca do metano restante, com a H₂O e o CO₂ gerados na primeira etapa (Prettre et al., 1946; Fathi et al., 2000). A Figura 2.9 ilustra de forma simplificada essa rota.

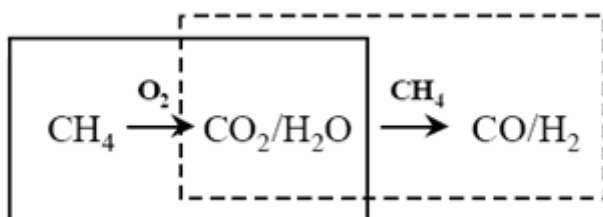
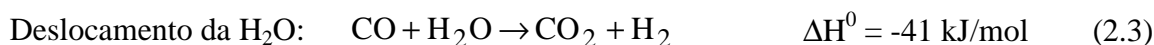
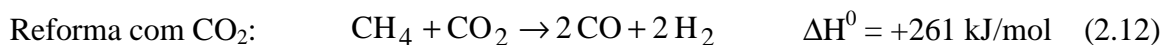
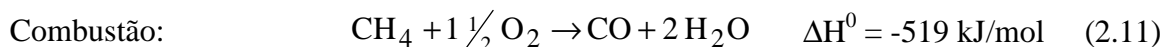
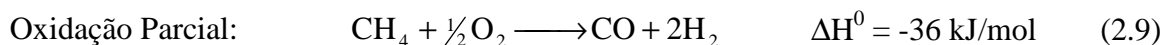
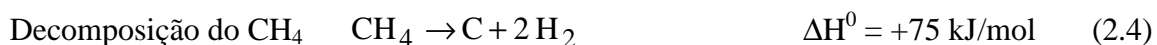
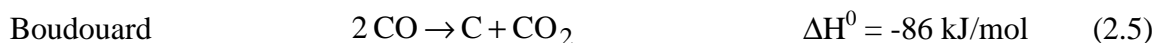


Figura 2.9 - Oxidação parcial pela rota indireta (Smet, 2000).

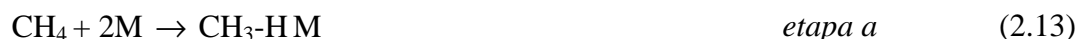
As principais reações que ocorrem durante o processo de oxidação parcial pela rota indireta são (De Groote & Froment, 1996 ; Zhu et al., 2001):





As reações exotérmicas e não seletivas de oxidação (2.9), (2.10) e (2.11) podem resultar em altas temperaturas no catalisador, que são indesejáveis com respeito à estabilidade e podem causar limitações quanto ao transporte de calor. As reações de Boudouard (2.5) a de decomposição do metano (2.4) são responsáveis pela deposição de carbono no catalisador (Mallens et al., 1996).

A oxidação parcial do metano pela rota direta tem o seguinte mecanismo (Quin et al., 1996):



Onde M é o metal.

O metano adsorve sobre o sítio ativo do metal enfraquecendo as ligações carbono hidrogênio, resultando em uma desidrogenação do hidrocarboneto (etapas a-c), para formar as espécies C-M e H-M. O oxigênio adsorvido também se decompõe gerando a espécie O-M (etapa d). Estas duas espécies formadas reagem (etapa e) liberando o sítio ativo do metal e gerando como produtos o hidrogênio e o CO (etapas f-g).

Jin et al. (2000) estudaram o mecanismo da oxidação parcial do metano sobre o catalisador Ni/ α -Al₂O₃. Os autores mostraram por meio de experimentos de reação superficial a temperatura programada (TPSR) que o metano se dissocia sobre o níquel metálico (Ni⁰) formando hidrogênio e espécies de carbono na superfície. O hidrogênio gasoso é liberado da superfície do catalisador desde que o hidrogênio adsorvido se

recombine facilmente. Segundo os autores o metano se dissocia na superfície do níquel metálico da seguinte forma:



Entretanto, os autores verificaram que o metano pode promover a redução do óxido de níquel, ocorrendo a produção de CO_2 e H_2O simultaneamente a redução do NiO a Ni^0 . O metano então se dissocia sobre este Ni^0 formado para gerar H_2 . O aumento da quantidade de carbono na superfície do catalisador resulta em uma diminuição do número de sítios ativos Ni^0 , e com isso há uma diminuição na conversão do metano. A ativação do metano com o NiO pode ser representada de acordo com a reação 2.22:



Os autores mostraram, também, que a ativação do oxigênio sobre Ni^0 procede via formação da ligação $\text{Ni}^0 \text{---} \text{O}$. O oxigênio adsorvido reage com carbono depositado levando a formação de CO . Eles sugeriram dois tipos de ligações $\text{Ni} \text{---} \text{O}$; uma ligação forte, $\text{Ni}^{+2} \text{---} \text{O}^{2-}$, e uma ligação relativamente fraca $\text{Ni}^{\delta+} \text{---} \text{O}^{\delta-}$. Sendo assim, as espécies $\text{Ni} \text{---} \text{C}$ podem reagir com essas duas espécies contendo oxigênio de acordo com as reações 2.23 e 2.24:



Baseados neste processo de ativação do metano e do oxigênio, os autores propuseram o seguinte mecanismo para a reação de oxidação parcial do metano sobre catalisadores de níquel.



(sobre NiO)



(*processo transiente em temperatura crítica*)



(*Ni --- C: espécie ativa superficial contendo C*)



(*Ni^{δ+} --- O^{δ-}: espécie móvel superficial contendo O*)

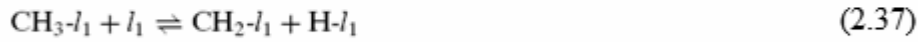
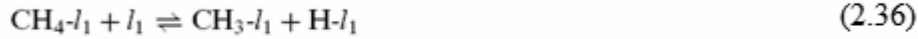
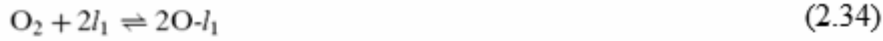


Ni⁰ é inicialmente oxidado a NiO antes de iniciar a reação (*etapa a*). Sobre NiO ocorre a oxidação completa de algum CH₄, resultando em um rápido aumento de temperatura no leito catalítico. A uma temperatura crítica, além da completa oxidação do metano, ocorre a redução transiente do NiO a Ni⁰ pelo metano, levando a uma formação adicional de CO₂ e H₂O (*etapa c*). A ativação dissociativa do metano forma espécies superficiais Ni⁰ --- C e H₂. As espécies Ni⁰ ---C podem então reagir com as espécies Ni^{δ+} --- O^{δ-} e Ni⁺²---O⁻² derivadas da ativação do O₂ formando CO e CO₂ respectivamente.

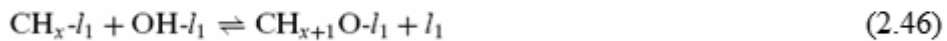
Wang et al. (1996) propuseram um mecanismo para a oxidação parcial do metano sobre catalisador de Rh/Al₂O₃.

Eventos nos sítios do Rh

Adsorção e dissociação do metano:



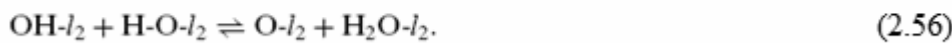
Reações na superfície:



Dessorção:



Eventos sobre os sítios da Al_2O_3 :



No mecanismo proposto l_1 e l_2 representam os sítios do Rh e da Al_2O_3 respectivamente. A adsorção do CH_4 sobre Rh é uma seqüência de quebras (reações 2-6), as quais são muito rápidas. Ambos $O-l_1$ e $OH-l_1$ podem resultar da dissociação da H_2O (reações 16 e 17). Oxigênio adsorvido e hidroxilas também podem ser produzidas pelo spillover da H_2O do suporte em baixas concentrações de $O-l_1$. As principais reações são entre o oxigênio adsorvido e as espécies CH_x . Estas espécies também podem reagir com os grupos hidroxilas, mas estas reações só têm importância quando estes grupos se apresentam em grandes concentrações ou existe uma quantidade de H_2O considerável no suporte. Quando a concentração de oxigênio adsorvido ($O-l_1$) é alta, isto é, quando o oxigênio gasoso está presente os produtos principais são CO_2 e H_2O e a adsorção de metano é inibida. Para baixas concentrações de $O-l_1$, a adsorção de CH_4 é rápida e atinge um máximo sendo os produtos principais CO e H_2 .

2.5.2.3 - Catalisadores Empregados na Oxidação Parcial de Hidrocarbonetos Leves

Diferentes catalisadores foram testados na reação de oxidação parcial do metano, envolvendo diversos metais: como níquel e os do grupo da platina (exemplo: Pt, Rh, Pd), sobre alumina ou suportes contendo óxido de cério, zircônio, cério-zircônio, lantânio ou titânio. O comportamento e a alta atividade do cério e dos óxidos mistos contendo cério, têm sido bastante investigados para aumentar a resistência à desativação de catalisadores por deposição de coque nos processos de oxidação parcial e para o controle de emissões em veículos automotivos. Alguns desses catalisadores por hora só apresentam interesse acadêmico. Os catalisadores dos metais do grupo da platina geralmente são mais ativos para a reação de oxidação parcial, entretanto, são mais caros e mais sensíveis aos compostos sulfurados, que por ventura venham a estar presentes na carga. Todavia o desejo de se fazer reformadores mais compactos, para aplicação em células a combustível, implica no desenvolvimento desses catalisadores mais ativos (Ghenciu, 2002).

Iwasaki et al. (2006) avaliaram catalisadores de Co sobre vários suportes para a reação de oxidação parcial do etano. O desempenho quanto à atividade dos suportes estudados seguiu a seguinte ordem: Y_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 \gg SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 $>$ MgO . Co sobre Y_2O_3 e sobre CeO_2 exibiram o melhor desempenho, entretanto o suporte

Y_2O_3 apresentou uma quantidade apreciável de coque após 2 h de reação a $700^\circ C$, enquanto que o suporte de CeO_2 apresentou alta atividade sem gerar quantidades significativas de coque.

A cinética e o mecanismo da reação de oxidação parcial do etano catalisada por Li/MgO e $Li/Na/MgO$ foi investigada por Swaan et al. (2004). Medidas iniciais de taxa de reação a $600^\circ C$ revelaram que Li/MgO produziu C_2H_4 , CO_2 , CO e H_2 por reações paralelas enquanto que o catalisador promovido com sódio produz C_2H_4 e CO_2 sem reações paralelas. Experimentos também foram realizados adicionando CO_2 e H_2O na corrente de entrada para estudar o mecanismo da produção de hidrogênio. Os resultados indicaram que a produção de hidrogênio e CO por reforma a vapor ou reforma a seca do etano, assim como pela reação de shift é improvável, sendo formados diretamente pelo etano por meio de etóxidos gerados na superfície.

O mecanismo da reação de oxidação parcial do etano e do propano sobre $Pt/\gamma-Al_2O_3$ e $Rh/\alpha-Al_2O_3$ foi estudado por Beretta & Forzatti (2004). Foi utilizado um reator anular de alta velocidade espacial e temperaturas inferiores a $700^\circ C$ para evitar as reações na fase homogênea. Sob condições ricas de combustível, o catalisador de platina produziu CO e H_2 em altas temperaturas ($>550^\circ C$), enquanto que CO_2 e H_2O foram observados em temperaturas menores. A formação de CO e H_2 foi consistente com o mecanismo direto de oxidação parcial, já que o tempo de contato não teve efeito na distribuição de produtos, e as reações secundárias de reforma a vapor e reforma seca mostraram-se ausentes. O catalisador $Rh/\alpha-Al_2O_3$ também se mostrou ativo para a reação de oxidação parcial de hidrocarbonetos, mas neste caso a produção de CO e H_2 foi fortemente dependente do tempo de contato, e a reforma a vapor foi importante sempre em tempos de contato curtos. Isto indica que sobre o ródio, ambas as rotas (direta e indireta) estão envolvidas no processo de formação de CO e H_2 . A principal diferença entre os dois metais nobres é que a platina produz CO e H_2 pela rota direta e o ródio pela rota direta e indireta.

A oxidação parcial do propano via rota indireta sobre o catalisador bimetálico $0,2\%Pt - 15\% Ni/\delta-Al_2O_3$ foi estudada por Çaglayan et al. (2005). Os resultados mostraram que o sistema bimetálico teve desempenho melhor quando comparado, na literatura, com os catalisadores de cada metal separado. A razão para esse efeito pode ser atribuído as trocas de calor entre as partículas durante a reação de oxidação parcial; o calor gerado pelos sítios

de Pt na reação exotérmica de combustão total do propano é transferido pelas partículas do catalisador até atingir os sítios ativos de Ni, nos quais se realizam a reação endotérmica de reforma a vapor o hidrocarboneto. Uma condição ótima foi encontrada pelos autores ($H_2O/C = 3$, $C/O_2 = 2,70$ e $W/F = 0,51$ gcat h/mol de HC) sob a qual se obteve a maior seletividade e produtividade de hidrogênio na faixa de temperatura estudada de 623 – 748K. Este ponto térmico neutro mostra a sustentabilidade da reação em termos energéticos.

A produção de hidrogênio pela oxidação parcial do propano sobre catalisador de Pt-Rh/CeO₂Al₂O₃ foi estudada por Barbier & Duprez (1992). Experimentos de oxidação a temperatura programada (TPO) do propano entre as temperaturas 200-550°C sob deficiência de O₂ foi realizado. Nestes perfis de TPO duas regiões foram observadas. Para temperatura entre 330-350°C o propano é oxidado exclusivamente em dióxido de carbono e água. Esta foi a faixa de temperatura onde ocorreu a o consumo total do oxigênio e a partir da qual o hidrogênio começou a ser produzido. Para $T > 350^\circ C$, existem duas zonas distintas no leito do catalisador: oxidação total catalisada pela platina no início do leito e a reforma a vapor catalisada pelo ródio na parte final.

Liu et al. (2001) estudaram a oxidação parcial do propano sobre catalisadores de níquel suportados em óxidos de metais alcalinos e terras-raras. Eles verificaram adição de LiO₂ e La₂O₃ em catalisadores de NiO/ γ -Al₂O₃ podem reduzir a acidez de Lewis e aumentar a capacidade de resistir a deposição de carbono durante a reação de oxidação parcial do propano.

Corbo & Migliardini (2007) investigaram a produção de hidrogênio pela oxidação parcial do gás natural e do GLP, representados por metano e propano respectivamente, em catalisadores de NiO/CaO/Al₂O₃, Ni/K₂O e Pt/CeO₂. O catalisador de NiO/CaO/Al₂O₃ apresentou a maior atividade inicial entre os três catalisadores estudados. Já o catalisador Pt/CeO₂ apresentou a menor temperatura inicial de reação para ambos os combustíveis, com seletividade e rendimento para o H₂ satisfatórios e constantes em uma ampla faixa de velocidade espacial, entretanto menores do que os dos catalisadores contendo níquel.

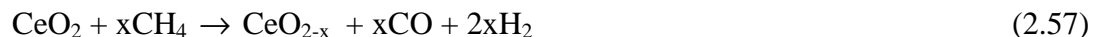
2.5.2.4 - A Influência do CeO₂

Determinados óxidos de terras raras tem sido amplamente estudado devido seu alto potencial em catálise . Dentro desse grupo destacamos o CeO₂, cuja grande aplicação, é devido a suas propriedades redox (Shyu et al. 1988).

Segundo Damyanova et al. (2002) os efeitos da presença do CeO₂ são:

- a) Estabilidade térmica e estrutural de catalisadores suportados em Al₂O₃;
- b) Dispersão dos metais suportados;
- c) Oxidação e redução dos metais nobres;
- d) Armazenamento e liberação de oxigênio
- e) Decréscimo da formação de carbono na superfície de catalisador;

Otsuka et. al utilizaram as propriedades redox do CeO₂ para catalisar a reação de oxidação parcial do metano a gás de síntese. Foi proposto um ciclo redox onde na primeira etapa o metano entra em contato com o CeO₂ e é parcialmente oxidado a H₂ e CO, enquanto que na segunda etapa, o óxido, parcialmente reduzido, é reoxidado a CeO₂ pela reação com CO₂ ou H₂O produzindo CO de alta pureza ou H₂ simultaneamente. Como os resultados mostraram baixa conversão do metano, foi sugerido que o CeO₂ não atua como catalisador e sim como um oxidante na etapa de oxidação do CH₄. As reações abaixo sumarizam este processo:



Recentemente, estudos mostraram que a adição de ZrO₂ à CeO₂ acarreta uma melhora na capacidade de armazenamento de oxigênio, nas propriedades redox e na resistência mecânica, além de melhorar a atividade catalítica em baixas temperaturas. Sendo assim, muitos esforços têm sido direcionados para obtenção de catalisadores mais eficientes e a utilização de suportes com sítios redox, tais como Ce_xZr_(1-x)O₂, que apresentaram papel fundamental nas reações de reforma do metano com CO₂ e na oxidação

parcial do metano, pois se mostraram capazes de diminuir a quantidade de carbono depositado na superfície do catalisador (Mattos et al., 2003).

Mattos et al., (2002) estudando a reação de oxidação parcial do metano em catalisadores de Pt observaram que o catalisador Pt/CeO₂-ZrO₂ foi mais estável que Pt/ZrO₂. Os resultados de redução à temperatura programada (TPR) mostraram um aumento na redutibilidade com a adição de ZrO₂. Esse alto grau de redução resultou no aumento da mobilidade de oxigênio do bulk do suporte para a superfície metálica, permitindo uma contínua remoção dos depósitos de carbono favorecendo a estabilidade do catalisador. Os resultados de reação superficial à temperatura programada (TPSR) mostraram que a oxidação parcial do metano ocorreu via mecanismo indireto.

Silva et al. (2005) estudaram o efeito da razão Ce/Zr em catalisadores Pt/Ce_xZr_(1-x)O₂/Al₂O₃ na oxidação parcial do metano, os resultados foram comparados com os catalisadores Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂/Al₂O₃. A Figura 2.10 mostra o desempenho desses catalisadores alcançando a conversão do metano em um intervalo de 24h de reação.

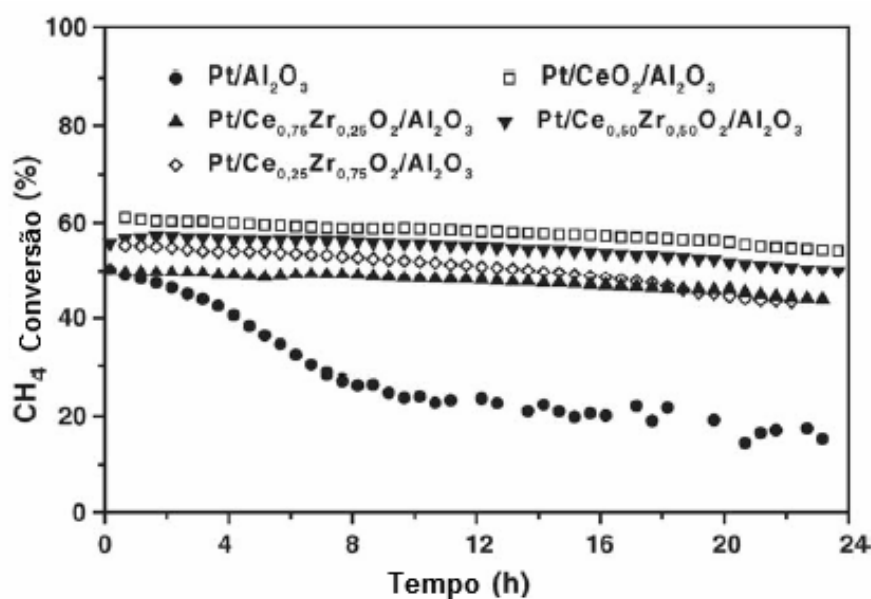


Figura 2.10 – Conversão do metano durante 24h de reação de oxidação parcial. Temperatura = 800°C e Velocidade Espacial = 260 h⁻¹.

Dentre os catalisadores estudados, Pt/CeO₂/Al₂O₃ e Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ apresentaram a maior atividade e maior estabilidade durante a reação de oxidação parcial

de metano. O catalisador Pt/CeO₂/Al₂O₃ mostrou um alto grau de cobertura da alumina e uma alta capacidade de armazenameto do oxigênio. Embora, o método de impreguação utilizado não tenha sido capaz de incorporar todo zircônio na rede do cério, o catalisador Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ também apresentou um excelente grau de cobertura e uma alta capacidade de armazenamento de oxigênio. Os autores afirmam que o alto grau de cobertura e a grande capacidade de armazenamento de oxigênio desses catalisadores promovem um mecanismo limpo, mantendo a superfície livre de depósitos de carbono evitando a desativação por bloqueamento dos sítios.

Mattos et al., (2002) estudaram esse mecanismo de limpeza da superfície do catalisador através de pulsos de CH₄ como pode ser observado na Figura 2.11.

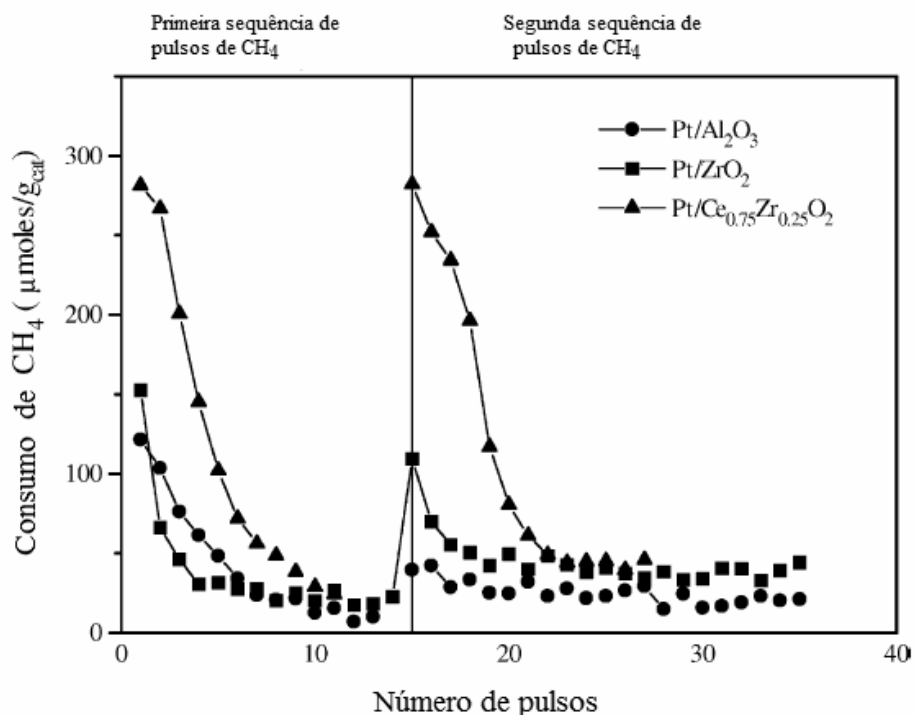


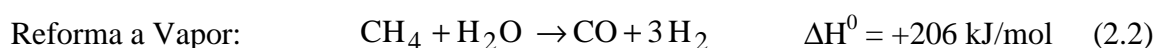
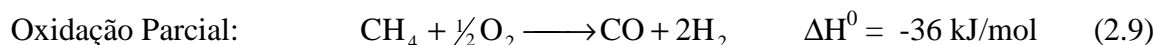
Figura 2.11 – Consumo de metano durante pulsos de metano a 800°C sobre Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂.

Na primeira sequência de pulsos ocorre a desativação dos três catalisadores com a consequente diminuição do consumo do metano. Após os pulsos de O₂, uma nova sequência de pulsos de metano é feita e o catalisador Pt/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ de maior capacidade de armazenamento de oxigênio retoma o consumo inicial devido a eliminação do carbono da superfície pela queima com o oxigênio armazenado na rede. Por outro lado, os demais

catalisadores com menor capacidade de armazenamento de oxigênio, não retomam a conversão inicial.

2.5.3 - REFORMA AUTOTÉRMICA

A reforma autotérmica é um processo alternativo para geração de hidrogênio. Este processo consiste na combinação das reações de oxidação parcial e de reforma a vapor adiabaticamente. É produzida, então, uma mistura de hidrogênio e CO sem consumo externo de calor, pois o processo aproveita a exotermicidade da reação de oxidação parcial para fornecer energia a reação endotérmica da reforma a vapor (Dias & Assaf, 2004).



Um esquema simplificado do processo de reforma autotérmica está ilustrado na Figura 2.12.

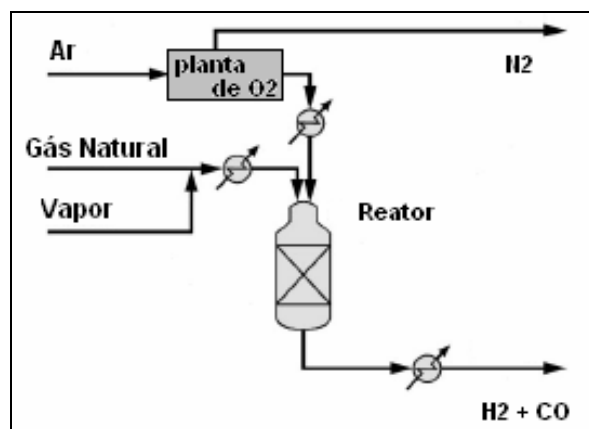


Figura 2.12 - Processo de reforma autotérmica (Rostrup-Nielsen, 2000).

Outra vantagem do processo de reforma autotérmica, além da auto-suficiência de energia, é a flexibilidade na alteração da proporção de reagentes na alimentação (hidrocarboneto:vapor:ar), possibilitando então, maior flexibilidade para variar a relação H₂/CO no produto. Enquanto as demais rotas para a geração de gás de síntese fornecem determinadas relações H₂:CO específicas, a reforma autotérmica permite a obtenção de

diferentes relações $H_2:CO$ apenas variando a composição da alimentação. Esse ajuste na alimentação permite minimizar a formação de coque, que é uma das principais causas de desativação do catalisador (Palm et al., 2002).

2.6 – O PROCESSO DE PRÉ-REFORMA

A reforma de hidrocarbonetos, apesar de ser o processo mais utilizado e mais viável em relação aos outros processos, ainda é um método caro de produção de hidrogênio. Um caminho a ser considerado, é aumentar eficiência energética do processo. A pré-reforma aparece como alternativa para esse aumento de eficiência. Este processo consiste converter hidrocarbonetos de cadeias maiores em metano, como o etano presente no gás natural, o propano e o butano presente no GLP ou como hidrocarbonetos da faixa dos pentanos até heptanos presente na nafta (Suzuki, et al., 2001). A Figura 2.13 mostra o processo de pré-reforma acoplado com a reforma a vapor.

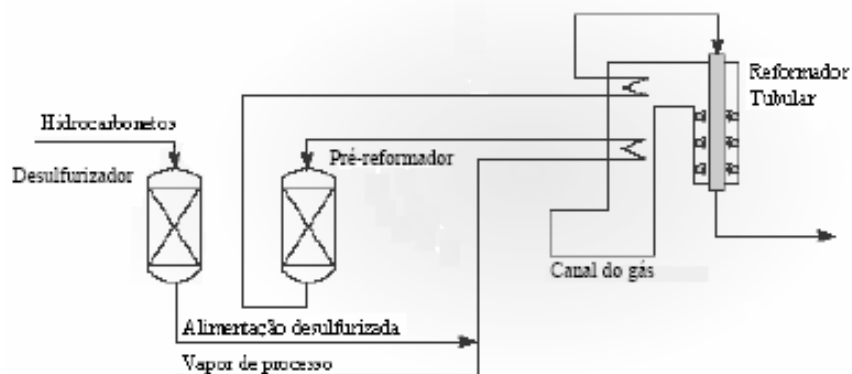
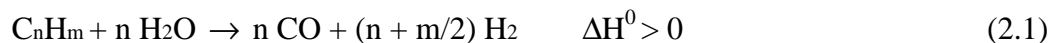
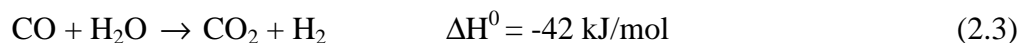
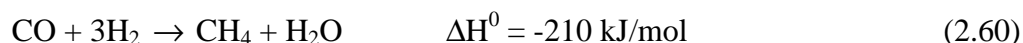


Figura 2.13 - Processo de pré-reforma (López, 2005).

Os hidrocarbonetos são previamente dessulfurizados para evitar a desativação do catalisador de pré-reforma que geralmente é de níquel ($Ni > 25\%$). A alimentação já dessulfurizada é misturada com vapor do processo e enviada ao pré-reformador onde hidrocarbonetos pesados são completamente convertidos, de acordo com a seguinte reação:



Seguida quase imediatamente pelo equilíbrio das reações de metanação e shift:



Pré-reformadores reduzem a demanda de calor do reformador principal diminuindo a consumo de combustível da unidade e reduzindo o tamanho do reformador. Como os pré-reformadores operam com temperaturas menores do que os processos de reforma, este pode estar integrado energeticamente com a unidade principal, utilizando a energia do vapor d'água excedente no processo de reforma a vapor ou o calor excedente gerado na processo de oxidação parcial, na reforma autotérmica. A economia conseguida com combustível pode chegar a 9,2 % do processo sem o pré-reformador (Armor, 1999 ; Suzuki et al., 2001).

Podemos destacar também que, como todos os hidrocarbonetos são levados a metano, a possibilidade de formação de coque no reformador principal é menor. Isto é mais significativo no processo de oxidação parcial catalítica, o qual terá um tempo de campanha maior devido a menor deposição de coque na superfície do catalisador quando operar com cargas de hidrocarbonetos mais pesados (Christensen et al., 1996 ; Rostrup-Nielsen, 1997 ; Suzuki et al., 2001).

A Tabela 2.5 mostra as condições de operação do processo de pré-reforma e confronta uma carga de hidrocarbonetos que entra em um pré-reformador com os seus produtos na corrente de saída. Nota-se que os hidrocarbonetos com mais de um átomo de carbono foram convertidos em metano e que uma quantidade apreciável de hidrogênio foi formada.

Tabela 2.5 - Composição da carga e dos produtos de um pré-reformador (Armor, 1999).

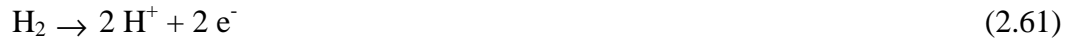
	Carga	Saída
Temperatura (°C)	500	441
Pressão (atm)	35,5	33,0
CH₄(%)	93	71,6
C₂H₆(%)	2,1	0
C₃H₈(%)	1,0	0
H₂(%)	3,0	22,0
CO(%)	0	0,1
CO₂(%)	0	6,3

Devido ao exposto, a pré-reforma torna-se importante na produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos pesados. No entanto, ela agrega mais um processo no circuito produtivo do hidrogênio, que para células a combustível é um complicador, pois espaço físico é fundamental. O desenvolvimento de catalisadores para a produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos pesados com baixa formação de coque, faria com que este processo fosse eliminado, podendo o reformador ser alimentado diretamente com a carga tornando-o mais compacto.

2.7 - CÉLULA A COMBUSTÍVEL

As células a combustível são dispositivos eletroquímicos, que convertem a energia de uma reação química em energia elétrica. A célula a combustível, então, funciona como um verdadeiro gerador elétrico (Brandão, 2004).

Como é mostrado no esquema simplificado da Figura 2.14, as células a combustível são, em princípio, baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica de um combustível gasoso, geralmente hidrogênio. Assim, hidrogênio é oxidado a prótons num eletrodo, liberando elétrons, segundo a reação (Wendt & Götz, 2000):



No eletrodo oposto, considerando-se as células a membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:



A reação global, que é acompanhada de liberação de calor, pode ser escrita da seguinte forma:

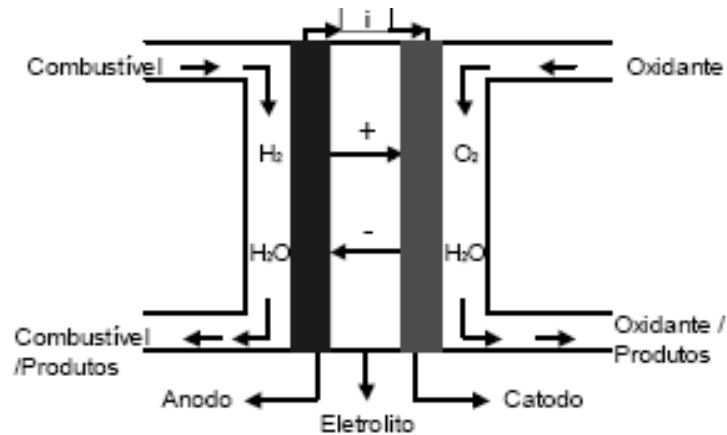
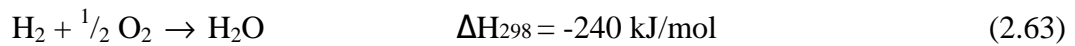


Figura 2.14 - Esquema de funcionamento de uma célula a combustível (Brandão, 2004)

Devido à sua alta reatividade, hidrogênio é, hoje em dia, a escolha mais apropriada para o combustível. Geralmente, classificam-se os vários tipos de células a combustível pelo tipo de eletrólito utilizado e pela temperatura de operação (Wendt & Götz, 2000). A Tabela 2.6 mostra as características dos diferentes tipos de células a combustível e suas aplicações.

Tabela 2.6 - Tipos, características e aplicações das células a combustível (Wendt & Götz, 2000).

Tipo	Eletrólito (espécie transportada)	Faixa de Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH ⁻)	60 – 90	- Alta eficiência (83% teórica)	- Sensível a CO ₂ - Gases ultra puros, sem reforma do combustível	- Espaçonaves - Aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero: Nafion® (H ₃ O ⁺)	80 - 90	- Altas densidade de energia - Operação flexível	- Custo da membrana potência e eficiência - Contaminação do catalisador com CO	- Veículos automotores e catalisador - Espaçonaves - Mobilidade
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O ⁺)	160 - 200	- Maior desenvolvimento tecnológico	- Controle da porosidade do eletrodo - Sensibilidade a CO - Eficiência limitada pela corrosão	- Unidades estacionárias - Unidades estacionárias (100 kW a alguns MW) - Cogeração eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Fundidos (CO ₃ ²⁻)	650 - 700	- Tolerância a CO/CO ₂ - Eletrodos à base de Ni	- Problemas de materiais - Necessidade da reciclagem de CO ₂ - Interface trifásica de difícil controle	- Unidades estacionárias de algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800 – 900	- Alta eficiência (cinética favorável) - A reforma do combustível pode ser feita na célula	- Problemas de materiais - Expansão térmica - Necessidade de pré-reforma	- Unidades estacionárias de 10 a algumas centenas de kW - Cogeração eletricidade/calor

Os diferentes tipos de células a combustível encontram-se em estágios distintos de desenvolvimento. Alguns tipos de tecnologias foram ou estão sendo abandonadas por problemas de durabilidade ou sensibilidade ou a contaminantes como, por exemplo, células combustíveis alcalinas (AFC, que requer oxigênio puro). Por outro lado, tecnologias como as de membranas poliméricas (PEMFC), as de óxido sólido (ou cerâmicas, SOFC) e as de carbonato fundido (MCFC) estão em desenvolvimento acelerado e já começam a entrar no mercado (Aldabó, 2004).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Foram preparados três diferentes tipos de catalisadores com teor nominal de 15 % de Ni suportado em α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ e CeO₂/ γ -Al₂O₃.

O suporte 12%CeO₂/ γ -Al₂O₃ foi preparado pelo método de impregnação úmida utilizando uma solução de nitrato de cério amoniacal (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ (*Aldrich*) com uma concentração suficiente para formar uma camada de 12% de CeO₂ na superfície do suporte γ -Al₂O₃, assim como foi obtido por Guimarães, (2001). A mistura composta pela solução e o suporte foi aquecida até 100°C sob vácuo para a evaporação da água em um evaporador rotativo *Endolab MA 120*. Após a evaporação, o catalisador foi levado à estufa a 120°C por 24 horas. A amostra foi calcinada a 550°C, sob fluxo de ar de 30mL/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min, por duas horas.

Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação úmida. Esta técnica exigiu o preparo de uma solução aquosa de Ni(NO₃)₃.6H₂O (*Acros Organics*), com uma concentração suficiente para obter um catalisador contendo 15% de NiO. A mistura composta pela solução de níquel e os suportes (α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ ou CeO₂/ γ -Al₂O₃) foi aquecida até 100°C sob vácuo para a evaporação da água em um evaporador rotativo *Endolab MA 120*. Após a evaporação, o catalisador foi levado à estufa a 120°C, por 24 horas. A amostra foi calcinada a 550°C, sob fluxo de ar de 30mL/min, com taxa de aquecimento de 10°C/min, por duas horas.

Além dos catalisadores, foi preparada uma pequena quantidade de NiO e CeO₂ por calcinação do Ni(NO₃)₂.6H₂O e (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ a 550°C, aquecido a uma taxa de 10°C/min em uma mufla, por duas horas. Após a calcinação, os dois óxidos foram triturados com pistilo e gral e peneirados, obtendo-se NiO e CeO₂ com granulometria inferior à 150 mesh.

3.2 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A composição química dos catalisadores foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X, empregando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, com o tubo de ródio. Pastilhas de catalisador, contendo aproximadamente 0,500g, foram analisadas sem pré-tratamento e sob vácuo.

3.3 – ÁREA SUPERFICIAL (BET)

Foram realizadas medidas de área específica através da adsorção de N₂ a 77 K num equipamento ASAP-2010 da Micromeritics. Primeiramente as amostras foram pré-tratadas a 300°C sob vácuo. Após resfriamento e pesagem, prosseguia-se com a obtenção das isotermas.

3.4 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DIFUSIVA (EDS)

Análises de MEV e EDS foram realizadas em um equipamento JEOL JSM 6460LV equipado com EDS Thermo Noran System Six Modelo 200, pertencente ao laboratório de Metalurgia e Materiais (PEM/COPPE/UFRJ). As condições usadas em todas as análises foram: voltagem 25 kV, distância de 10 mm, sinal BSE (Elétrons Primários Retroespalhados) e busca manual. As amostras foram primeiramente recobertas com ouro.

3.5 - REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

As análises de TPR foram realizadas em um reator de quartzo acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD). O sistema possui um forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle de vazão dos gases, e a linhas de alimentação de 1,74% H₂/Ar e Ar puro. Primeiramente foi realizada a secagem dos

catalisadores (0,100g) à 150 °C, sob fluxo de argônio de 30mL/min, por meia hora, sendo o reator, em seguida, resfriado à temperatura ambiente. A amostra então foi aquecida até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C /min, sob fluxo de 30mL/min de uma mistura 1,74% de H₂/Ar, acompanhando-se o consumo de H₂ pelo TCD.

3.6 – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) dos catalisadores foram realizadas num equipamento Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre (CuK α = 1,54178Å). Os difratogramas foram obtidos entre $2\theta = 3^\circ$ e 90° , usando um passo de $0,05^\circ$ e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

3.7 – ANÁLISE TERMODINÂMICA

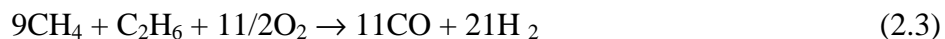
Os cálculos de equilíbrio termodinâmico multicomponente foram realizados utilizando o software comercial Hysys 3.01. O equilíbrio termodinâmico foi calculado por meio do método da minimização da energia livre de Gibbs. Este método, no software, está inserido no modelo reator de Gibbs. Este modelo pode ser usado para simular reatores com o propósito de se obter resultados de equilíbrios térmicos e materiais, sem a necessidade de se especificar as reações que estão ocorrendo no processo (método não estequiométrico).

Para as simulações montou-se um esquema simples, o qual era constituído de uma corrente de entrada, do reator de Gibbs e de uma corrente de saída. Foram avaliadas diferentes razões O₂:Hidrocarboneto na entrada do reator em diferentes temperaturas de reação.

Nos métodos não estequiométricos para determinação da composição no equilíbrio termodinâmico, é necessário definir previamente os compostos. Neste trabalho, a escolha destes compostos foi baseada em trabalhos teóricos e experimentais da literatura. Os seguintes compostos foram levados em consideração nos cálculos: CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, O₂, CO, CO₂, H₂, H₂O.

3.8 – REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

Experimentos de TPSR (Reação Superficial a Temperatura Programada) foram realizados em uma unidade multipropósito, equipada com um espectrômetro de massa (Balzers, Prisma – QMS 200). O pré-tratamento da amostra (100mg) consistiu na redução sob fluxo de H₂ a 500°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, por 1h, e resfriamento em He até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o catalisador entrava em contato com a mistura reacional na proporção de: 1CH₄:1/2O₂, para a oxidação parcial do metano, 1C₂H₆:1O₂, para a oxidação parcial do etano, 9CH₄: 1C₂H₆: 11/2 O₂, para a oxidação parcial do gás natural, 1C₃H₈:3/2O₂, para a oxidação parcial do propano, 1C₄H₁₀:2O₂, para a oxidação parcial do butano e 1C₃H₈:1C₄H₁₀:7/2O₂ para a reação de oxidação parcial do GLP, totalizando para cada caso uma vazão de 100 mL/min. Estas relações correspondem à quantidade estequiometricamente necessária de oxigênio para o processo de oxidação parcial de acordo com as seguintes reações:



O reator era, então, aquecido a uma taxa de 10 °C /min até a temperatura de 900°C e a corrente efluente do reator monitorada por espectroscopia de massas.

3.9 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (ATG) “*IN SITU*”

O instrumento utilizado para as análises de termogravimetria (ATG) “*in situ*” foi fabricado pela Rigaku, modelo TAS 100, com acessório TG 8110, próprio para a termogravimetria. Foi utilizado um cadinho de cerâmica inerte à reação. O pré-tratamento da amostra consistiu na redução sob fluxo de H_2 a $500^\circ C$ a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$, por 1h, e resfriamento em N_2 até a temperatura ambiente. Após o resfriamento, o catalisador entrava em contato com a mistura reacional na proporção de: $9CH_4: 1C_2H_6: 11/2 O_2$, para a oxidação parcial do gás natural e $1C_3H_8:1C_4H_{10}:7/2O_2$, para a reação de oxidação parcial do GLP. Estas relações correspondem à quantidade estequiométrica necessária de oxigênio para o processo de oxidação parcial de acordo com as reações (2.3 e 2.6). A temperatura foi elevada até $900^\circ C$ a uma taxa de $10^\circ C /min$ com acompanhamento da perda e do ganho de massa.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A composição química dos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios-x (FRX). Os resultados podem ser observados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - FRX dos catalisadores empregados.

	CATALISADORES		
	15%Ni/α-Al₂O₃	15%Ni/γ-Al₂O₃	15%Ni/12%CeO₂/γ-Al₂O₃
%Ni	20,56	17,28	17,12
%CeO₂	-	-	11,29

As análises de FRX indicam que a porcentagem de Ni obtida nos catalisadores foi superior ao teor desejado de 15%. Apenas teor de CeO₂ manteve-se dentro dos 12% programado.

4.2 - ÁREA SUPERFICIAL

Os valores de área superficial dos suportes e dos catalisadores empregados são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 respectivamente:

Tabela 4.2 - Área superficial dos suportes.

	SUPORTES		
	α-Al₂O₃	γ-Al₂O₃	12%CeO₂/γ-Al₂O₃
Área (m²/g)	<10	237	210
Vol. Micro poros (m³/g)	-	1,03	0,8

Tabela 4.3 - Área superficial dos catalisadores.

	CATALISADORES		
	15%Ni/ α -Al ₂ O ₃	15%Ni/ γ -Al ₂ O ₃	15%Ni/12%CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃
Área (m ² /g)	<10	182	158
Volume de poros (m ³ /g)	-	0,57	0,61

Conforme pode ser observado para os suportes, a área superficial da α -Al₂O₃ é bem menor que a área da γ -Al₂O₃. Valores comuns de área superficial para a γ -Al₂O₃ situam-se em torno de 200m²/g. A α -Al₂O₃ apresenta uma área menor devido a sua estrutura gerada, pela sinterização decorrente da alta temperatura de calcinação no seu processo de formação.

Para o suporte CeO₂/ γ -Al₂O₃, observa-se uma redução da área e do volume de poros em relação à γ -Al₂O₃ devido à formação de grandes partículas de CeO₂ em sua superfície e no interior dos seus poros. Estas partículas irão contribuir para redução da área e o do volume de poros disponíveis no suporte.

Analisando a área dos catalisadores detectamos uma diminuição de área e volume de poros devido à adição de níquel. A formação de aglomerados de óxidos do metal na superfície e no interior dos poros dos suportes faz com que sua área superficial e volume de poros diminuam, assim como foi observado para a adição de CeO₂ (Alberton, 2006).

4.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)

O estudo morfológico das amostras de Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ foi acompanhado por microscopia eletrônica por varredura (MEV) como mostram as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Os resultados de MEV do catalisador Ni/ α -Al₂O₃ mostram a presença de grandes partículas formadas pela deposição de níquel em forma de óxido sobre a α -Al₂O₃ de pouca área superficial. Para o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ podemos ver uma melhor distribuição do

níquel sobre a estrutura porosa da γ - Al_2O_3 . Comparando os catalisadores $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pode-se observar a presença do CeO_2 .

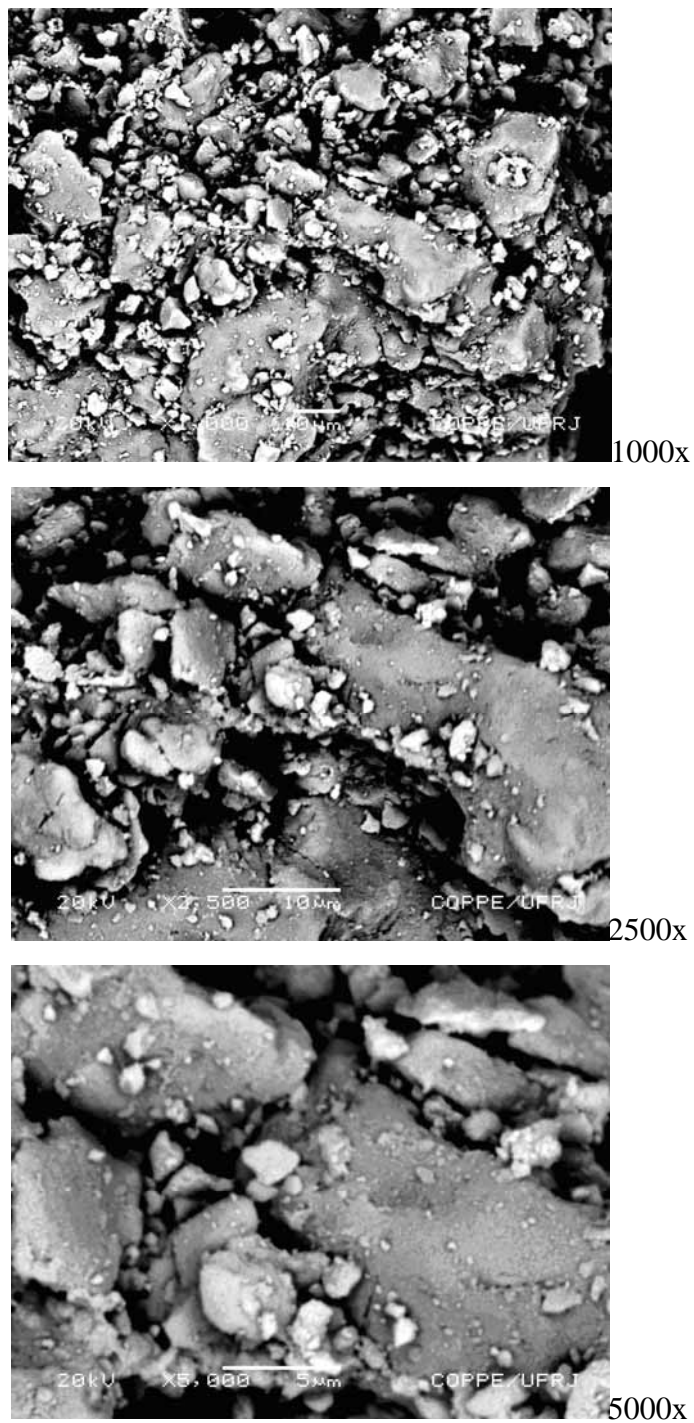


Figura 4.1 – Micrografias do catalisador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtidas por MEV.

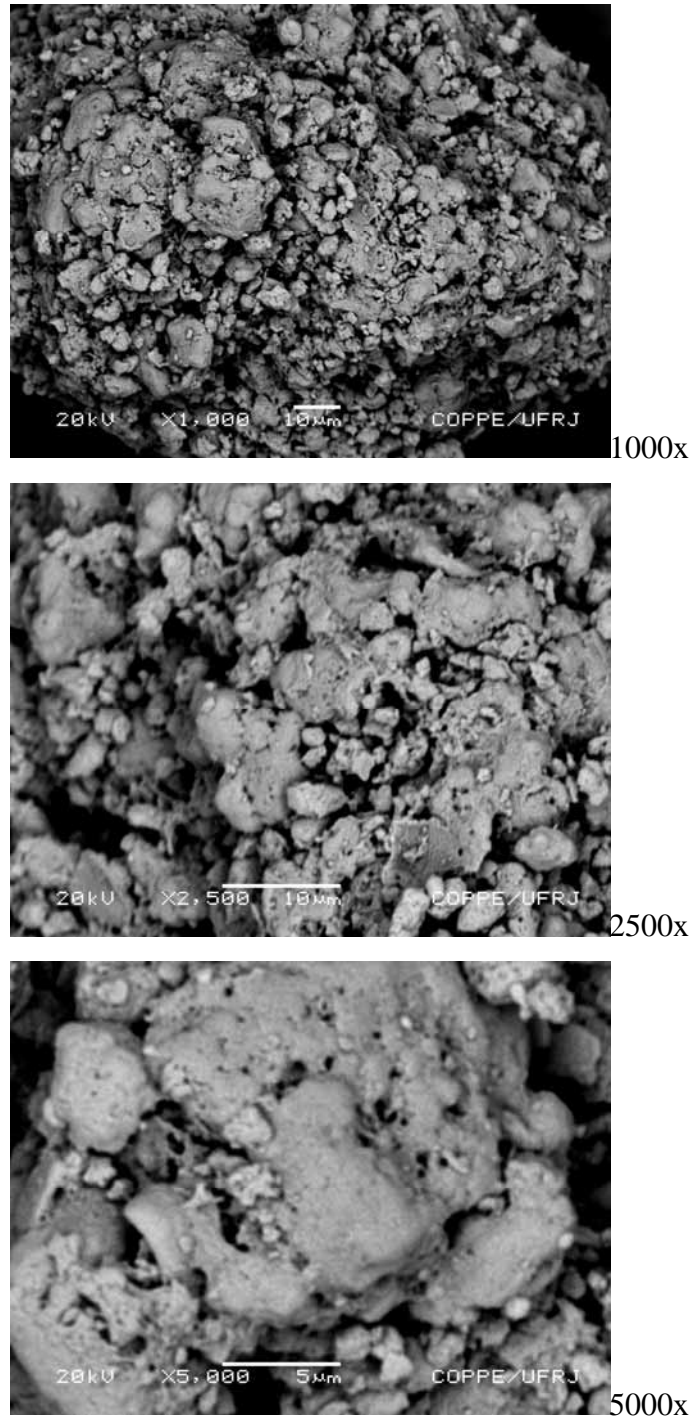


Figura 4.2 – Micrografias do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ obtidas por MEV.

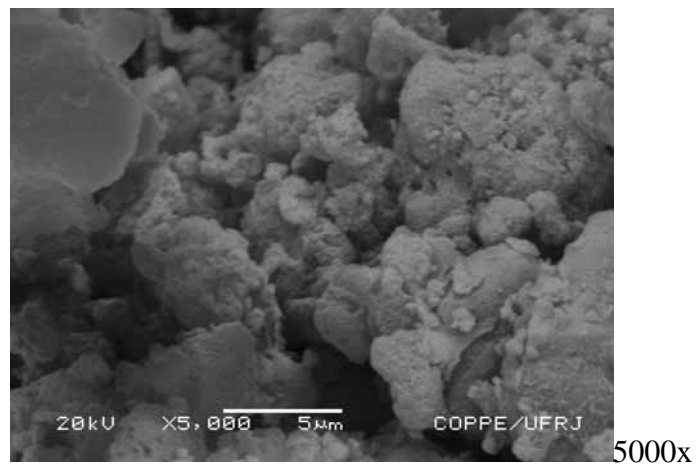
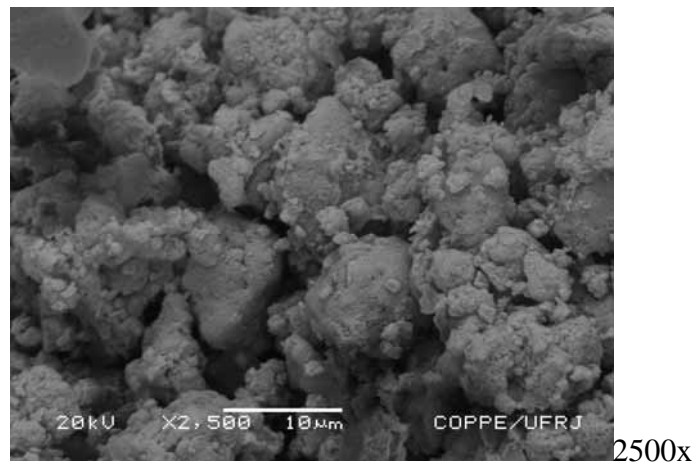
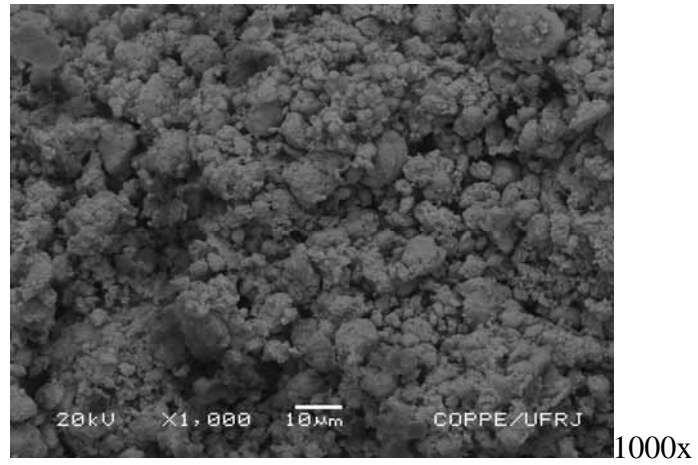


Figura 4.3 - Micrografias do catalisador Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃ obtidas por MEV.

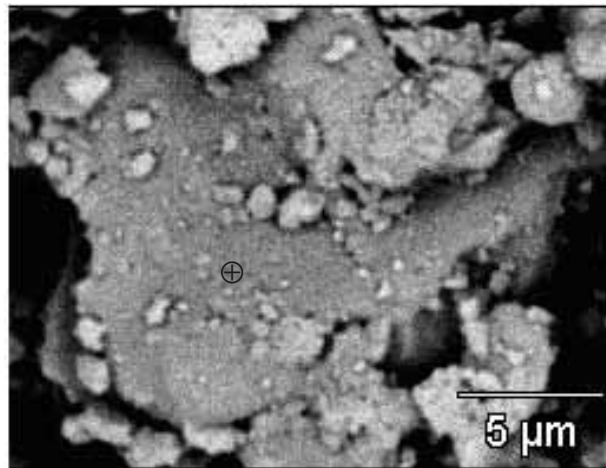
4.4 – ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DIFUSIVA (EDS)

A cobertura de Ni nos catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ e Ni/ γ -Al₂O₃ e a cobertura de Ni e CeO₂ no catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ foram acompanhadas por espectrometria de energia difusa (EDS) como mostram as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

A partir das análises de EDS pode-se verificar a existência das três fases esperadas: (i) O Al₂O₃ representado pelo Al no gráfico, obviamente em maior quantidade nos três catalisadores; (ii) A fase que contém níquel representada pelo Ni; (iii) O CeO₂ representado pelo Ce coexistindo com o níquel no catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃.

Comparando o mapeamento dos três catalisadores observa-se uma boa cobertura do níquel em todos os catalisadores. Para o catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ observa-se também uma boa cobertura do CeO₂ no suporte γ -Al₂O₃.

(a)



6000x

(b)

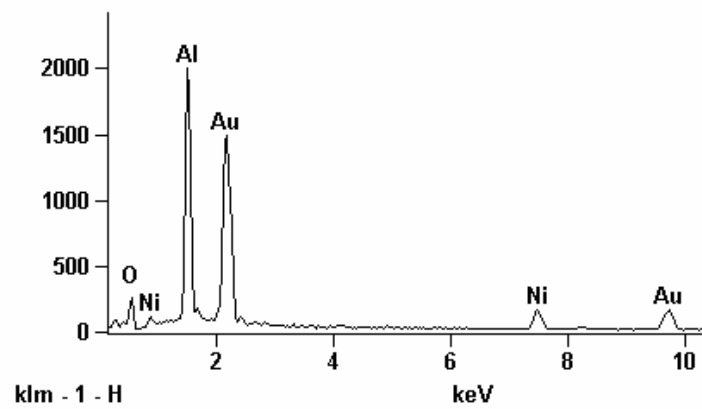
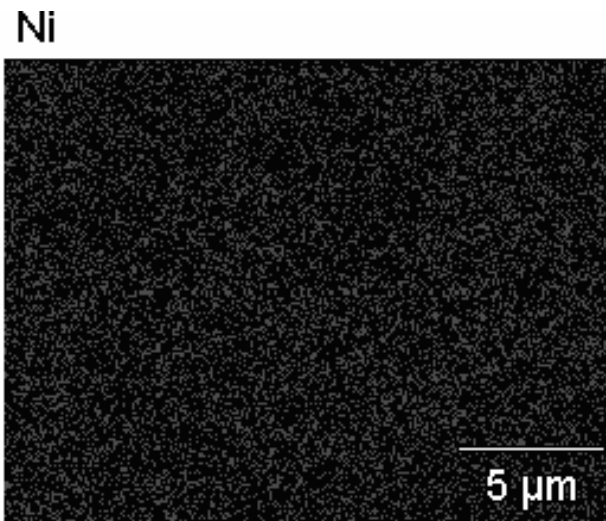
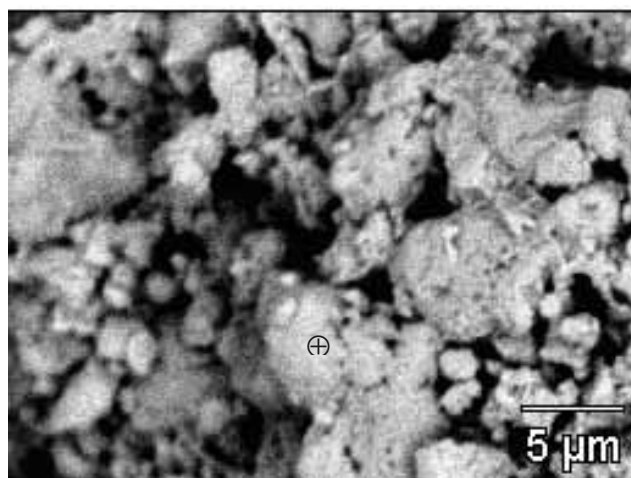


Figura 4.4 – EDS do catalisador Ni/α-Al₂O₃: (a) Micrografia do catalisador Ni/α-Al₂O₃; (b) Distribuição do Ni.

(a)



4000x

(b)

Ni

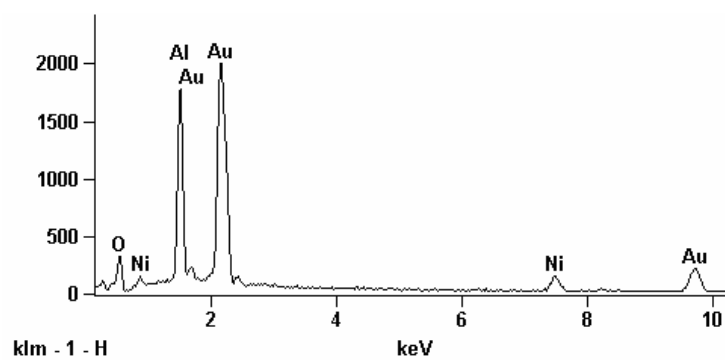
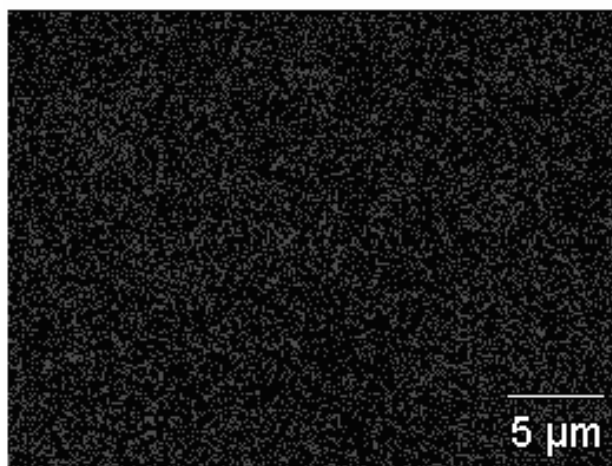


Figura 4.5 – EDS do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃: (a) Micrografia do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃; (b) Distribuição do Ni.

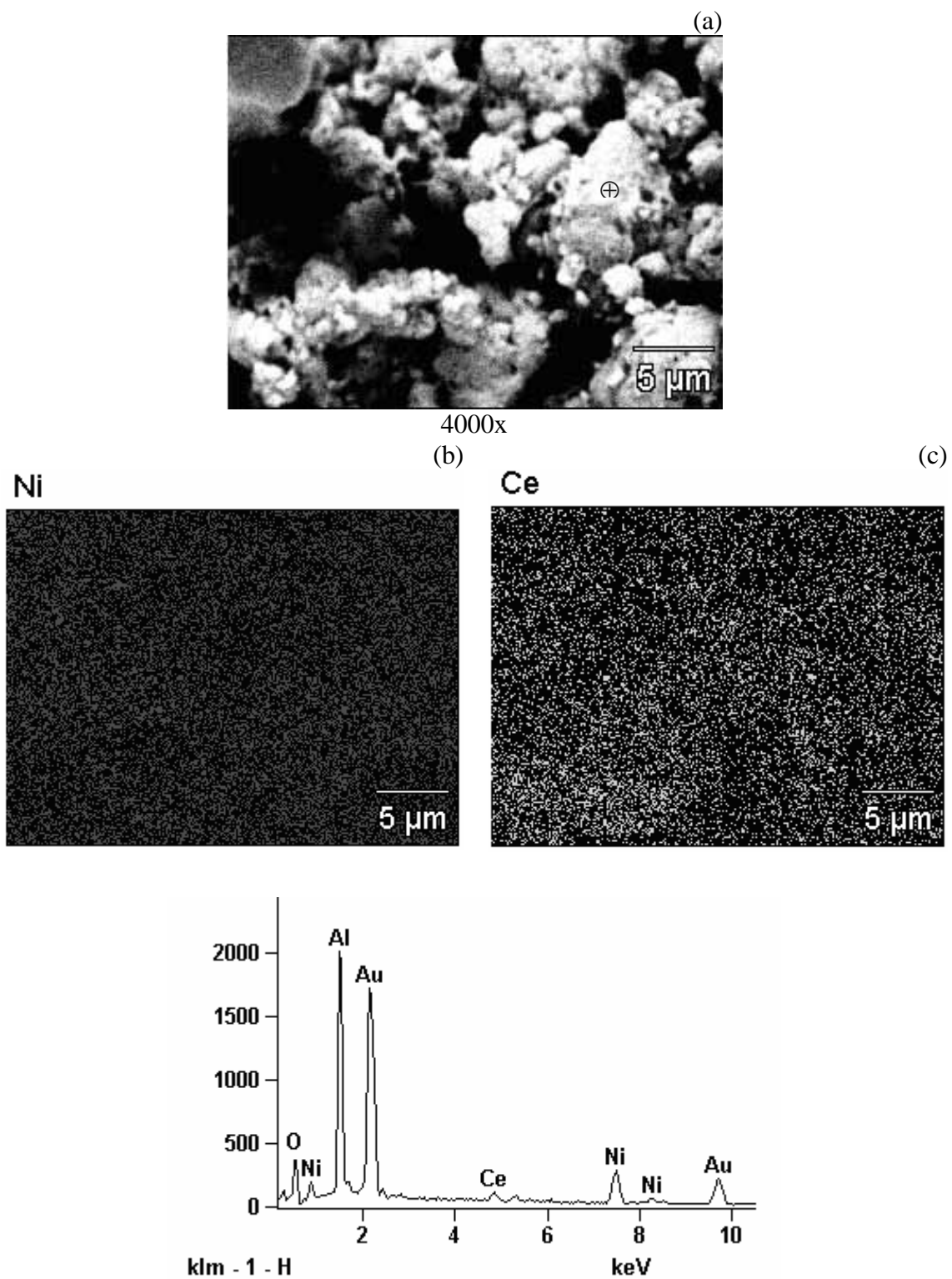


Figura 4.6 – EDS do catalisador Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃: (a) Micrografia do catalisador Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃; (b) Distribuição do Ni; (c) Distribuição do Ce.

4.5 - REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

A redutibilidade dos catalisadores foi estudada por TPR. Os perfis de redução dos diferentes catalisadores são apresentados na figura 4.7.

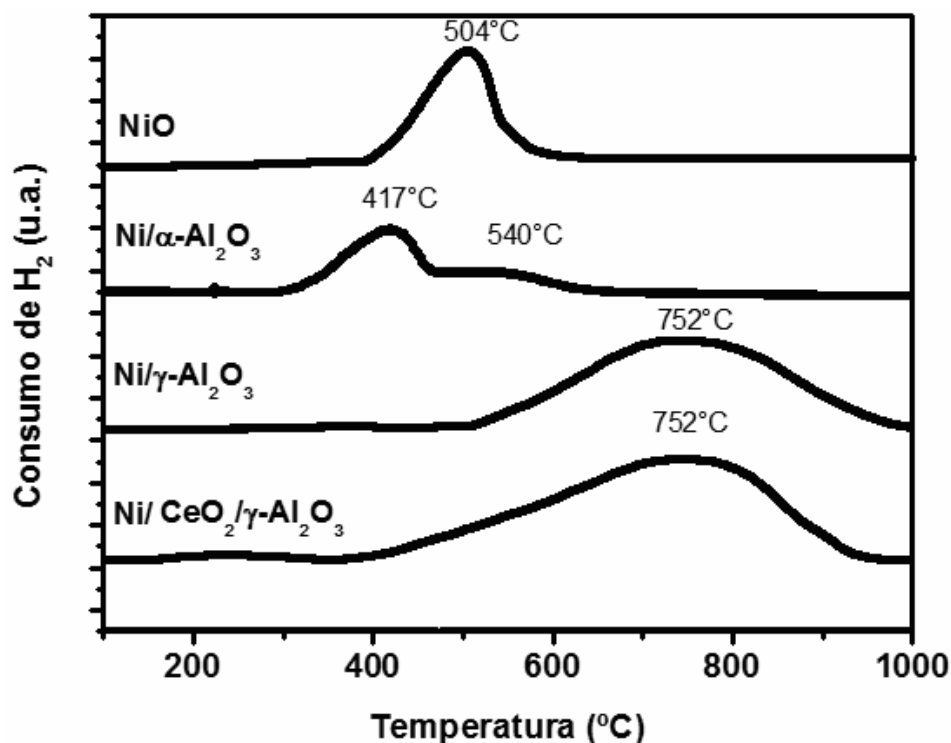


Figura 4.7 – Perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores Ni/α-Al₂O₃, Ni/γ-Al₂O₃, Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃ e do NiO mássico.

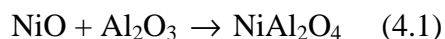
O perfil de TPR obtido para o NiO puro apresentou uma faixa de redução entre as temperaturas de 380 – 580°C com uma maior intensidade em 504°C, de acordo com o perfil obtido por Kubelková & Jaeger (1993).

Scheffer et al. (1989) observaram a formação de três regiões nos perfis de TPR de catalisadores de níquel suportados em alumina, contendo diferentes teores de Ni e calcinados em diferentes temperaturas. Eles chamaram de região I, a faixa de temperatura onde ocorre a redução dos íons nitratos residuais devido à baixa temperatura de calcinação. A região II, caracterizada pela presença de dois picos de consumo de hidrogênio, foi denominada como a redução do NiO e de uma espécie de níquel de maior interação com o

suporte. A região III, com pico de consumo de hidrogênio em temperaturas elevadas, foi descrita pelos autores como a redução do aluminato de níquel formado a partir da grande interação do metal com o suporte e altas temperaturas de calcinação.

Ho & Chou, 1995 estudando a influência da temperatura de calcinação no perfil de TPR para catalisadores de Ni/Al₂O₃ verificaram que quanto maior a temperatura de calcinação, maior a temperatura de redução das espécies de níquel. Isto indica que a menor redutibilidade do níquel está associada a forte interação metal-suporte que resulta na formação de aluminato de níquel.

Analisando os perfis de TPR, o catalisador Ni/ α -Al₂O₃ apresentou um consumo de H₂ entre 350 e 600°C, observando-se um pico de redução em 417 e um outro menor em 540°C. Esta faixa confirma a presença de NiO livre na superfície do catalisador, já que o suporte α -Al₂O₃ apresenta uma menor área superficial que dificulta a dispersão do metal e facilita a formação de partículas maiores do óxido puro. NiO livre seria caracterizado pelo primeiro pico em temperaturas mais baixas, e o segundo em temperatura mais elevadas, seria característico de uma espécie de níquel de maior interação com o suporte (Scheffer et al., 1989). O TPR do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ apresentou um pico de redução em torno de 752°C, característico da fase aluminato de níquel formada segundo a equação (4.1), que é resultante de uma forte interação entre o Ni e o suporte. Esta interação é favorecida pelo maior contato entre o Ni e o suporte devido a grande área superficial da γ -Al₂O₃ e altas temperaturas de calcinação (Ho & Chou, 1995; Scheffer et al., 1989).



O catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ apresentou um perfil muito parecido com o do Ni/ γ -Al₂O₃ em temperaturas altas, indicando a presença de níquel na forma do aluminato. Passos et al., 2005 afirmam que CeO₂ também sofre redução em temperaturas elevadas podendo formar Ce₂O₃. É interessante destacar que o perfil de redução do Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ teve início em torno de 350°C, temperatura típica da redução do NiO. A possível presença de NiO no catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ pode ser atribuída a camada de óxido de cério formada na superfície do suporte, que diminuiu a interação com o metal.

4.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

As Figuras 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam os difratogramas de raios-X característicos do NiO mássico, do CeO₂ mássico, dos catalisadores de níquel suportados e dos respectivos suportes.

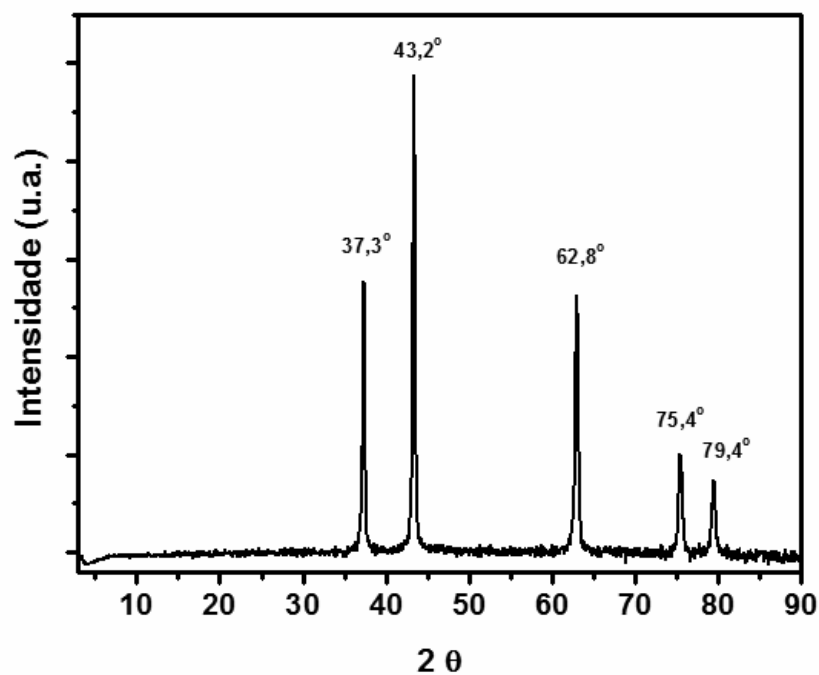


Figura 4.8 - Difratograma do NiO mássico.

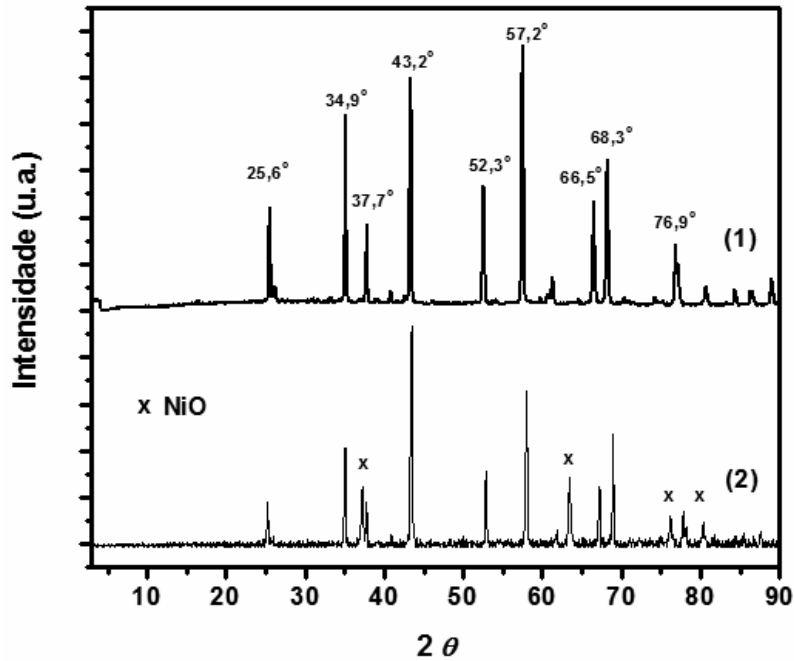


Figura 4.9 - Difratoograma do suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) e do catalisador $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2).

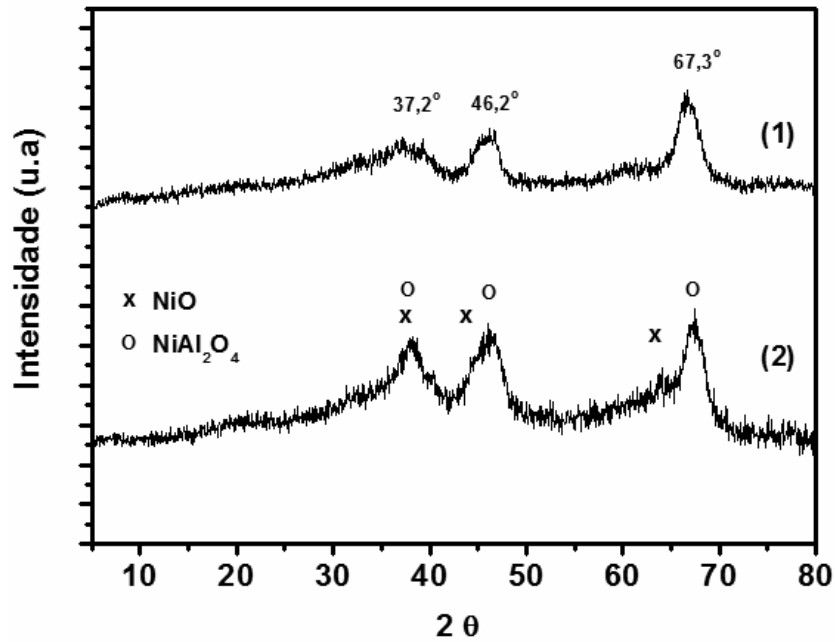


Figura 4.10 - Difratoograma do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) e do catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2).

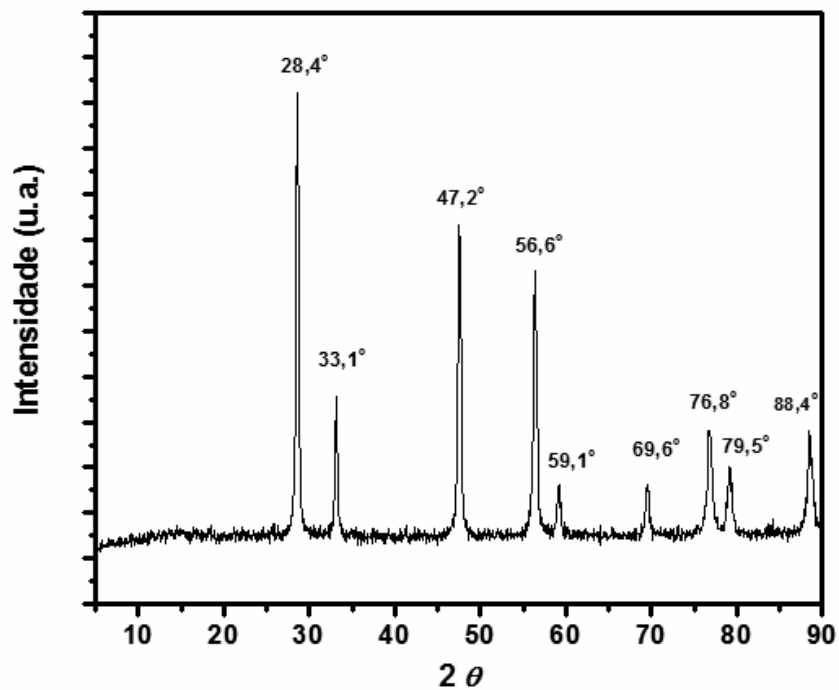


Figura 4.11 - Difratoograma do CeO₂ mássico.

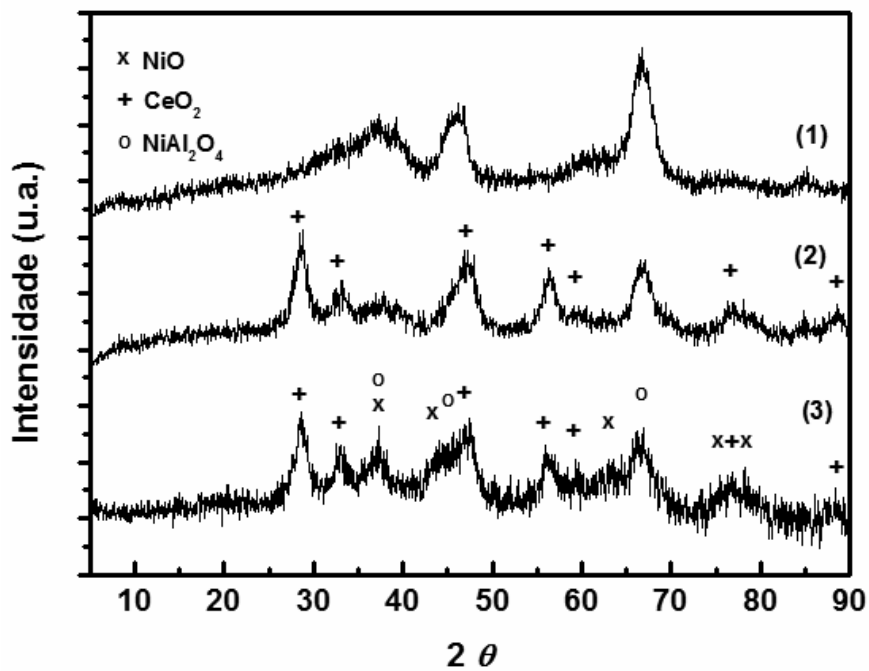


Figura 4.12 - Difratoograma do suporte γ -Al₂O₃ (1) e CeO₂/ γ -Al₂O₃ (2) e do catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ (3).

Foram observadas as estruturas cristalinas correspondentes à α - Al_2O_3 ($2\theta = 25,6^\circ, 34,9^\circ, 37,7^\circ, 43,2^\circ, 52,3^\circ, 57,2^\circ, 66,5^\circ, 68,3^\circ$ e $76,9^\circ$) e a γ - Al_2O_3 ($2\theta = 37,2^\circ, 46,2^\circ$ e $67,3^\circ$) confirmando a presença das mesmas nos respectivos catalisadores. A mesma observação foi feita por Wang & Lu (1998) em experimentos de DRX para catalisadores de Ni suportados em α - Al_2O_3 e em γ - Al_2O_3 .

No catalisador Ni/ α - Al_2O_3 (figura 4.9) foram observadas as linhas correspondentes ao NiO mássico ($2\theta = 37,3^\circ, 62,8^\circ, 75,4^\circ$ e $79,4^\circ$), de acordo com o difratograma obtido para o óxido puro (Figura 4.8).

A Figura 4.10 mostra os difratogramas do suporte γ - Al_2O_3 e do catalisador Ni/ γ - Al_2O_3 . Os picos característicos da fase cristalina NiO não foram claramente identificados no catalisador Ni/ γ - Al_2O_3 , já que os picos largos da γ - Al_2O_3 podem estar sobrepostos ao do NiO mascarando sua presença conforme Roh et al. (2003), ou então o teor de níquel encontra-se abaixo do limite de detecção do equipamento, como afirmam Chen et al. (2005). Lisboa (2005) afirma que em função da proximidade dos picos principais dos compostos NiO e NiAl_2O_4 com os picos da γ - Al_2O_3 , a identificação das fases torna-se muito difícil, uma vez que podem ocorrer deslocamentos na posição angular dos picos de difração em função da interação entre elas e assim ocorrer uma sobreposição dos picos característicos. Souza et al. (2004) afirmam que a coexistência de NiO e aluminato é esperada somente para temperaturas de calcinação menores que 500°C , pois temperaturas maiores favorecem a interação metal-suporte, diminuindo a fração de NiO e aumentando a de aluminato no catalisador.

Para o suporte CeO_2/γ - Al_2O_3 e para o catalisador Ni/ CeO_2/γ - Al_2O_3 foram observadas as estruturas cristalinas correspondentes à fase CeO_2 , de acordo com o difratograma obtido para espécie pura ($2\theta = 28,3^\circ, 32,6^\circ, 47^\circ, 56,4^\circ, 59,5^\circ, 76,6^\circ$ e $88,4^\circ$) (Figura 4.11).

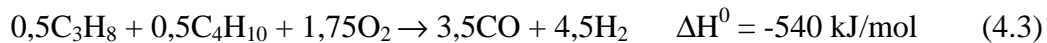
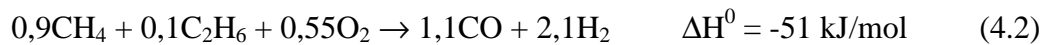
No catalisador Ni/ CeO_2/γ - Al_2O_3 , além do CeO_2 , podemos identificar ainda os picos característicos da fase NiO ($2\theta = 37,3^\circ, 43,2^\circ, 62,8^\circ, 75,4^\circ$ e $79,4^\circ$) e da fase NiAl_2O_4 ($2\theta = 35^\circ, 45^\circ$ e 67°) sobrepostos aos da γ - Al_2O_3 , coexistindo na superfície do catalisador. Isto sugere que o CeO_2 que recobre a superfície da γ - Al_2O_3 dificulta a interação entre o Ni e

o suporte da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorecendo a formação de partículas menores de NiO em detrimento à formação de aluminato.

4.7 - ESTUDO TERMODINÂMICO

O estudo termodinâmico foi feito para entender o mecanismo da reação de oxidação parcial do gás natural (GN) e do gás liquefeito de petróleo (GLP). O GN foi representado por uma mistura contendo 90% metano e 10% etano e o GLP por uma mistura contendo 50% propano e 50% butano. Estes valores representam a composição real média desses gases (Farah, 2006).

As figuras 4.13 a -d e 4.14 a-d mostram os produtos no equilíbrio termodinâmico para as reações de oxidação parcial do GN e do GLP, respectivamente, em função da razão $R = \text{O}_2 : (\text{Mistura})$ em diferentes temperaturas. Para tanto, foi considerado a reação de um mol de mistura para cada caso, conforme as reações 4.2 e 4.3.



Estudo Termodinâmico do GN

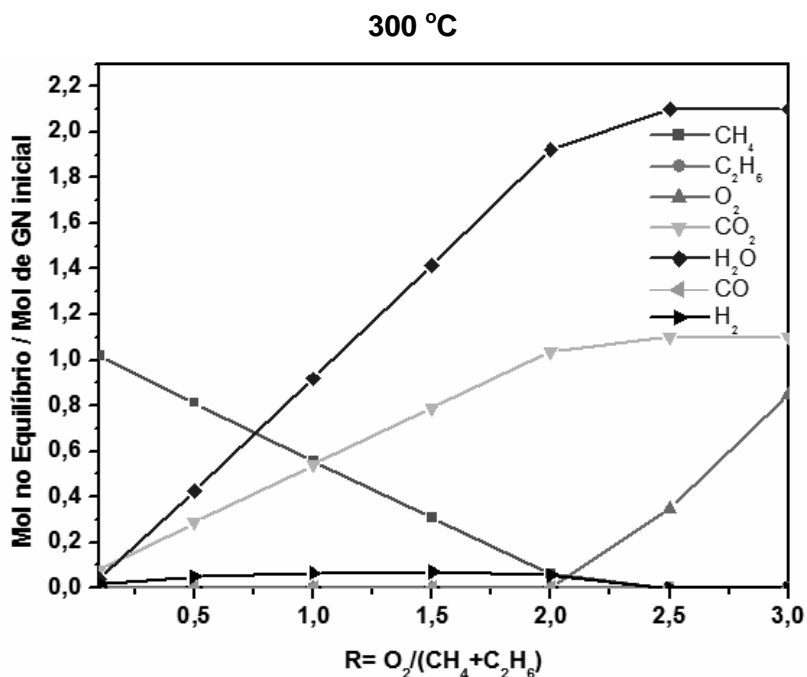


Figura 4.13 a - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GN a 300°C em função da razão O₂/mistura.

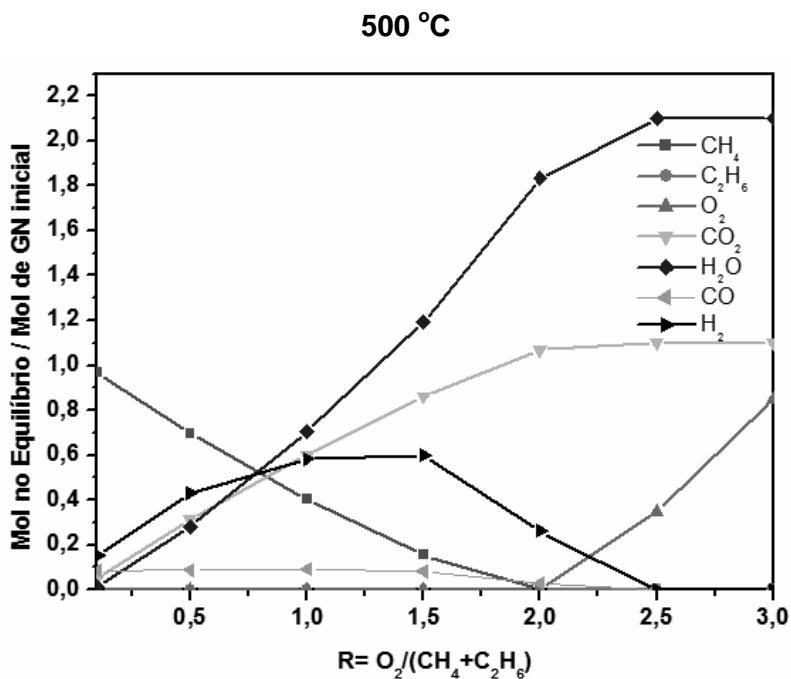


Figura 4.13 b - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GN a 500°C em função da razão O₂/mistura.

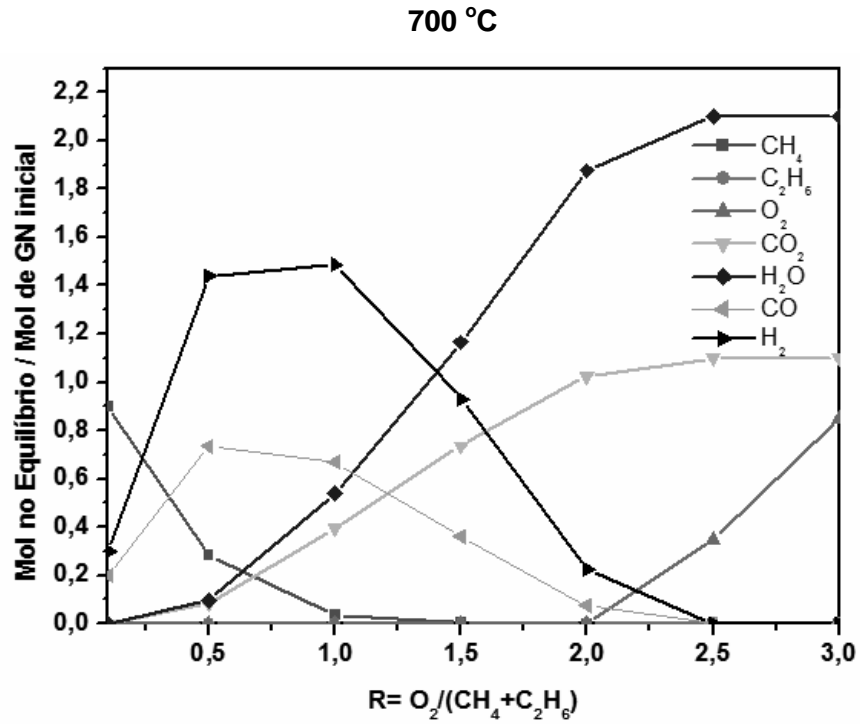


Figura 4.13 c - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GN a 700°C em função da razão O₂/mistura.

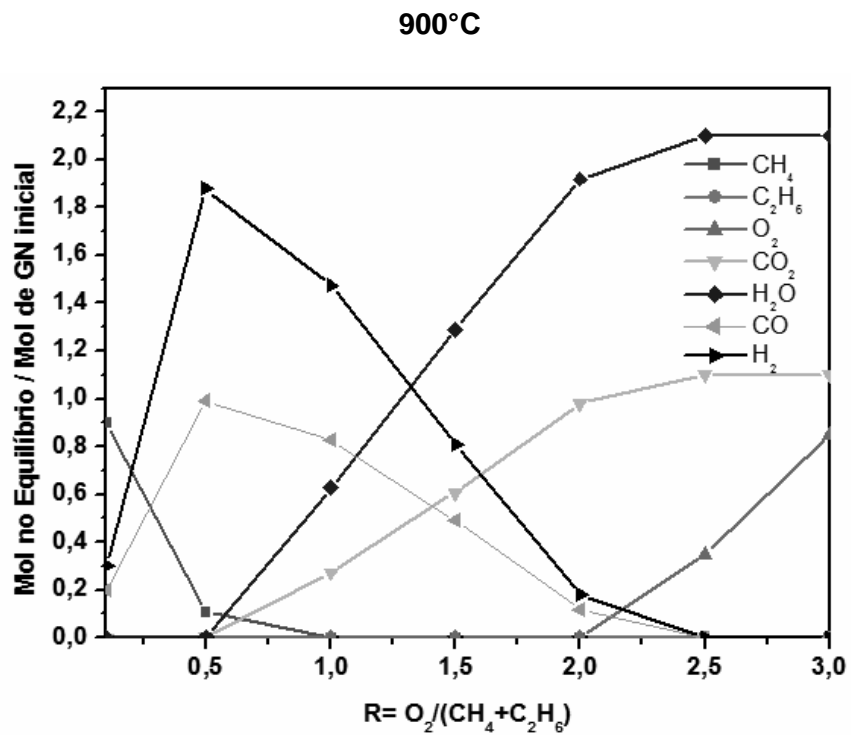


Figura 4.13 d - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GN a 900°C em função da razão O₂/mistura.

Estudo termodinâmico do GLP

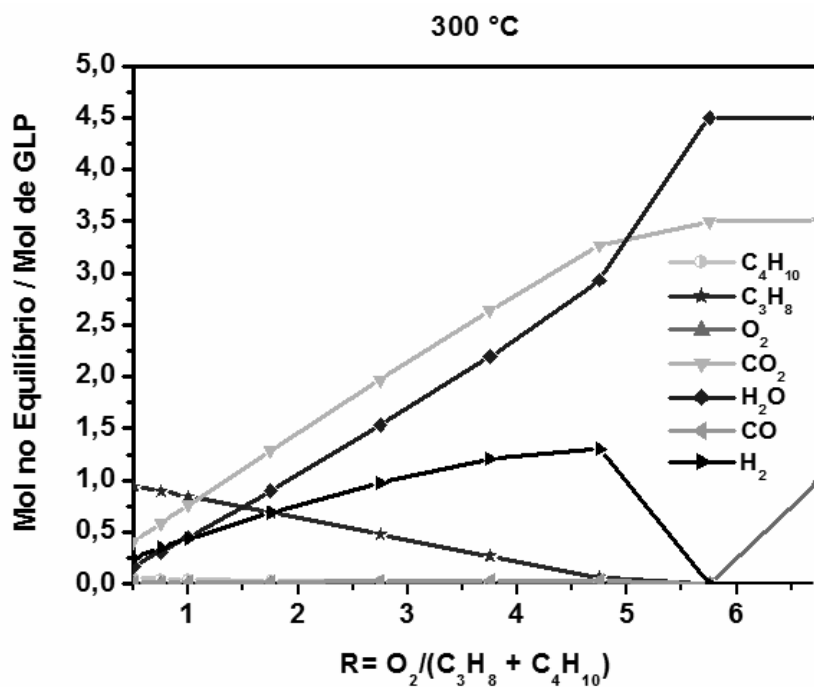


Figura 4.14 a - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GLP a 300°C em função da razão O₂/mistura.

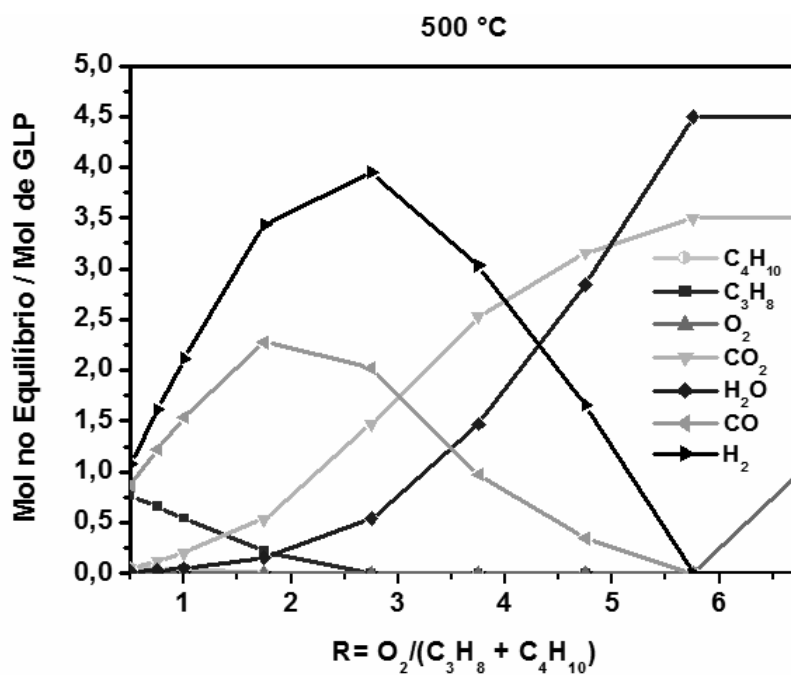


Figura 4.14 b - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GLP a 500°C em função da razão O₂/mistura.

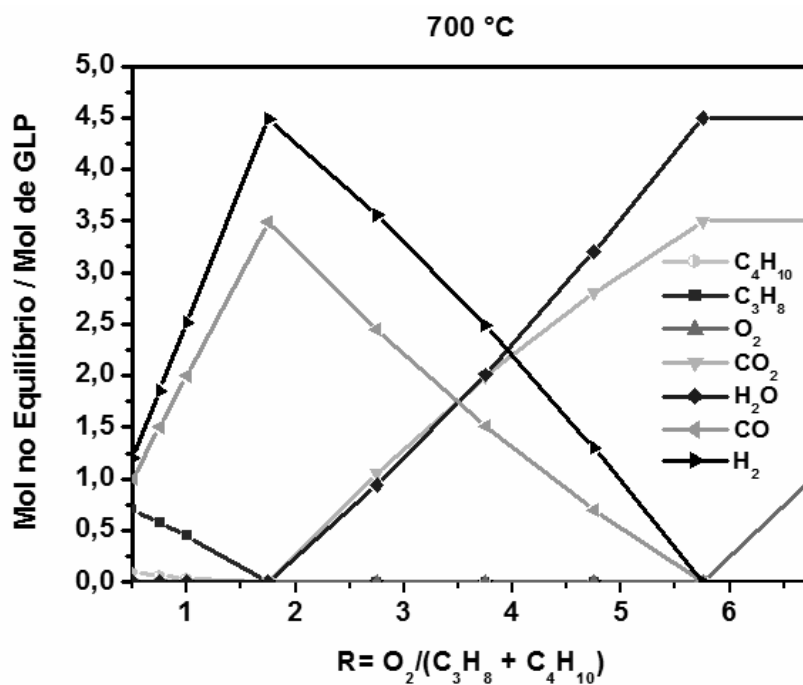


Figura 4.14 c - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GLP a 700°C em função da razão O_2 /mistura.

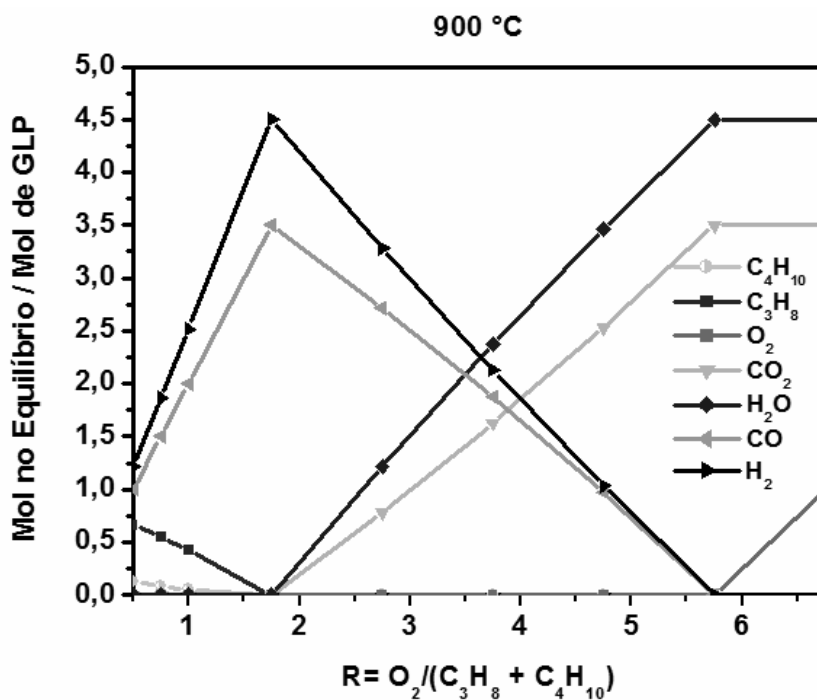
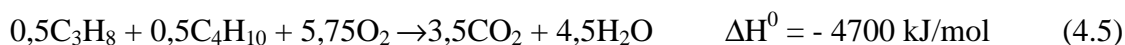
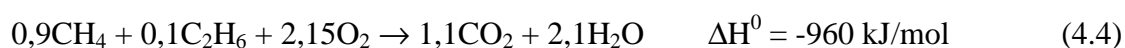


Figura 4.14 d - Equilíbrio termodinâmico para a reação de oxidação parcial do GLP a 900°C em função da razão O_2 /mistura.

A partir das Figuras 4.13 a-d e 4.14 a-d, nota-se a presença de três regiões distintas, em função da razão R e da natureza da mistura reacional (GN e GLP). Estas regiões são definidas a partir do valor de R correspondente a quantidade estequiométrica para a combustão total das misturas, sendo R=2,15 e 5,75 para o GN e o GLP, respectivamente. Abaixo deste valor de R, o oxigênio é totalmente consumido (reações 4.4 e 4.5), havendo ainda presença de GN e GLP e de uma mistura contendo H₂, CO, H₂O e CO₂. No ponto R= 2,15 e 5,75 para o GN e o GLP, respectivamente, observa-se apenas a formação de CO₂ e H₂O. Acima deste ponto, além de CO₂ e H₂O existe, também, um excesso de O₂.



A produção de H₂ e de CO é fortemente influenciada pela temperatura. A baixas temperaturas ocorre uma pequena formação de H₂ e CO, sendo este efeito mais significativo no caso do GN. Em temperaturas altas (700 e 900 °C), nota-se um máximo de formação de H₂ e CO em R= 0,55 e 1,75 para o GN e o GLP, respectivamente, que correspondem aos valores estequiométricos (reações 4.2 e 4.3).

Zhu et al. (2001) observaram os mesmos perfis para a oxidação parcial do metano. Isto indica que os hidrocarbonetos metano, etano, propano e butano apresentam a mesma seqüência de reações para a formação dos produtos H₂, CO, CO₂ e H₂O. Para essa série, altera-se somente a quantidade de O₂ necessária, sendo maior quanto mais longa é a cadeia do hidrocarboneto. Efeito contrário ocorre para a temperatura, já que quanto maior a cadeia do hidrocarboneto menos energia é necessária para que a reação ocorra, ou seja, temperaturas menores são exigidas.

4.8 - REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

4.8.1 - Oxidação Parcial do Gás Natural

Análises de TPSR foram feitas para estudar o mecanismo da reação de oxidação parcial do gás natural. Realizou-se a reação sobre os catalisadores estudados utilizando o metano e o etano puro separadamente e, também uma mistura composta por 90% de metano e de 10% etano que representa o GN.

Nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 estão apresentados os perfis de TPSR para o processo de oxidação parcial do metano sobre os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ na relação O₂/CH₄ = 1/2. Esta relação corresponde à quantidade estequiométrica necessária de oxigênio para a oxidação parcial do metano via reação 4.6:

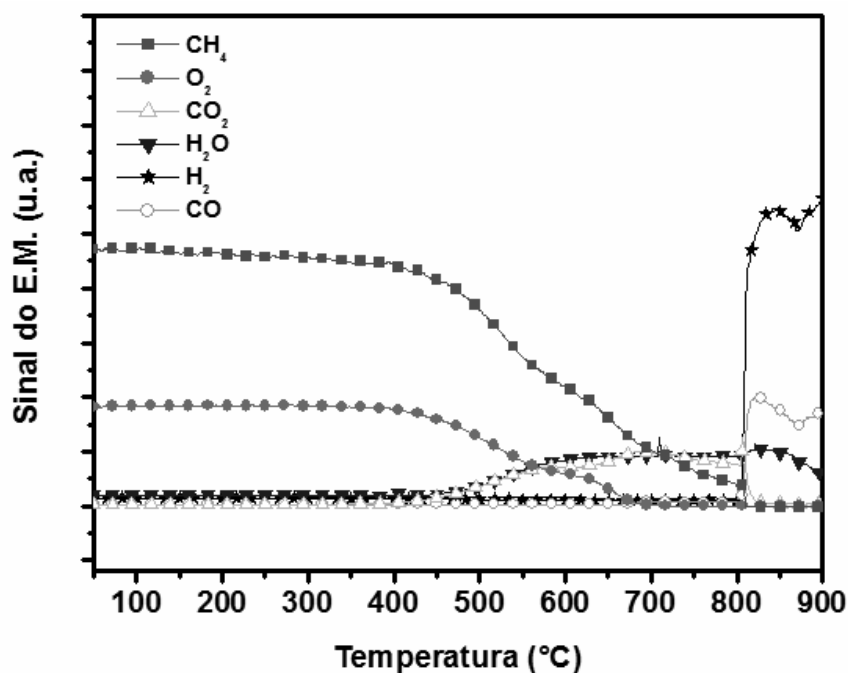


Figura 4.15 - Perfis de TPSR da reação de oxidação parcial do metano sobre o catalisador Ni/ α -Al₂O₃.

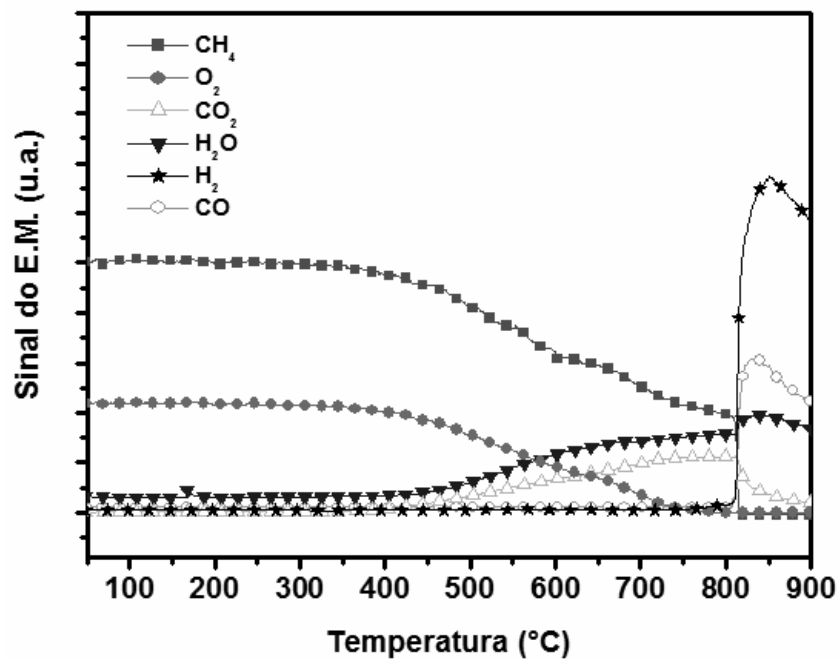


Figura 4.16 - Perfis de TPSR da reação de oxidação parcial do metano sobre o catalisador Ni/γ-Al₂O₃.

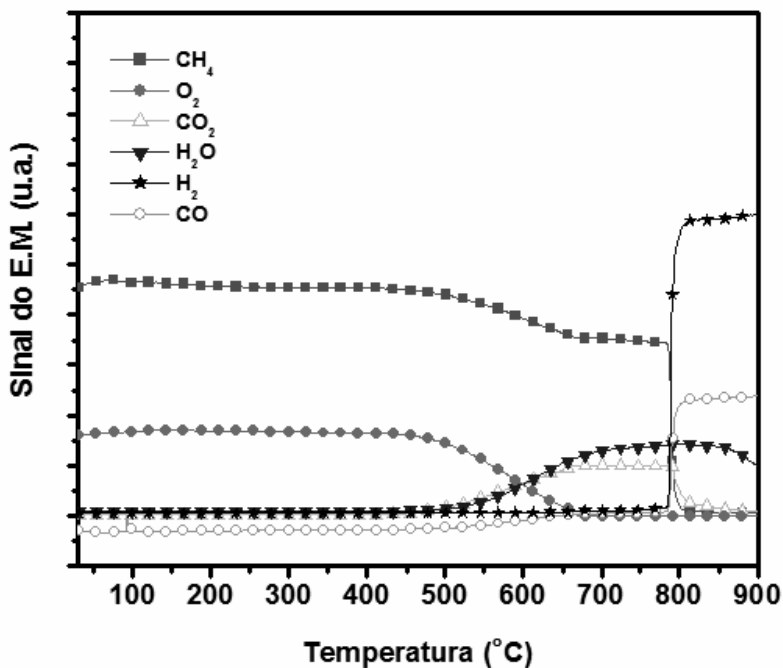


Figura 4.17 - Perfis de TPSR da reação de oxidação parcial do metano sobre o catalisador Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃.

Observa-se que a temperatura para a ocorrência do início da produção de hidrogênio para os três catalisadores estudados, Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃, fica entorno de 807°C, 811°C e 787°C respectivamente. A natureza do suporte não teve uma influência significativa neste parâmetro para esta reação, ficando as temperaturas relativamente próximas entre si.

Analisando os perfis de TPSR apresentados, pode-se destacar a existência de duas regiões em que predominam reações diferentes. Na primeira região, que vai até a temperatura em que inicia a produção de hidrogênio temos o consumo simultâneo de CH₄ e O₂ gerando como produtos CO₂ e H₂O característico da reação de combustão total do metano (reação 4.7).



Na segunda região, a mais alta temperatura, observa-se uma grande formação de H₂ e de CO simultaneamente ao consumo de CO₂ e de H₂O, indicando a ocorrência das reações de reforma a vapor e do CO₂ com metano (reações 4.8 e 4.9).



Esta seqüência de reações indica que o processo de oxidação parcial do metano sobre os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ ocorre via mecanismo indireto.

Prettre et al., (1946) estudaram a obtenção de gás de síntese, a partir da oxidação parcial do metano, a 725-900°C e 1atm, utilizando catalisadores de níquel suportados e uma mistura de CH₄ e O₂, na proporção CH₄:O₂=2:1. Com base nas variações de temperatura no leito catalítico, esses autores concluíram que inicialmente, ocorreu uma reação exotérmica e, em seguida, uma reação endotérmica. O comportamento exotérmico foi atribuído à combustão total de 25% do CH₄, o que resultou no completo consumo de O₂. O efeito endotérmico observado foi associado à reação do CH₄ restante com a H₂O e com o CO₂, ambos produzidos pela reação de combustão do metano, gerando CO e H₂, através das

reações de reforma a vapor e com CO₂ do metano. Eles propuseram então, que a oxidação parcial do metano sobre o Ni dava-se pelo mecanismo indireto.

Nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 estão apresentados os perfis de TPSR para o processo de oxidação parcial do etano sobre os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ na relação O₂/C₂H₆ = 1. Esta relação corresponde à quantidade estequiometricamente necessária de oxigênio para a oxidação parcial do etano via reação 4.10.

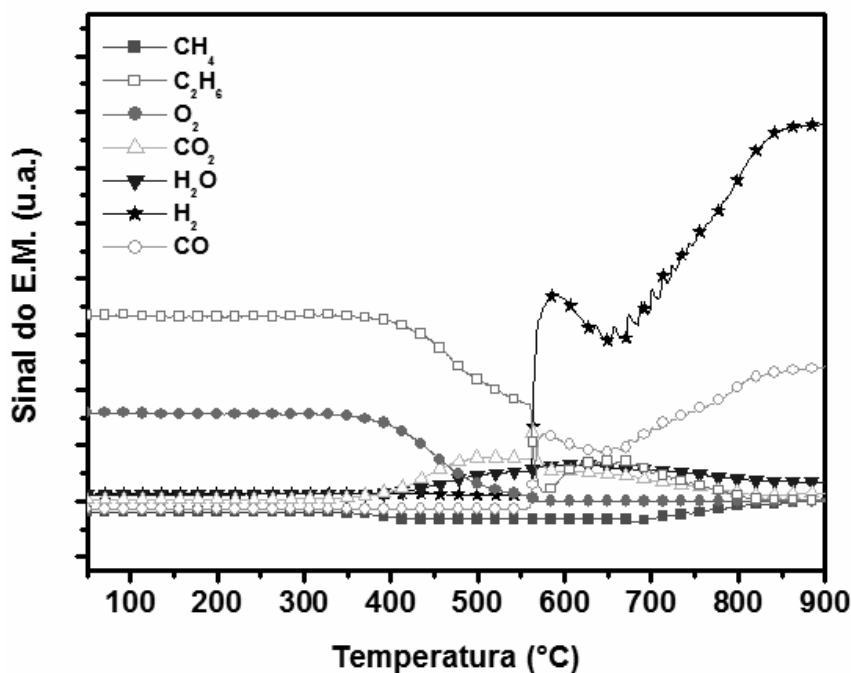


Figura 4.18 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do etano sobre o catalisador Ni/ α -Al₂O₃.

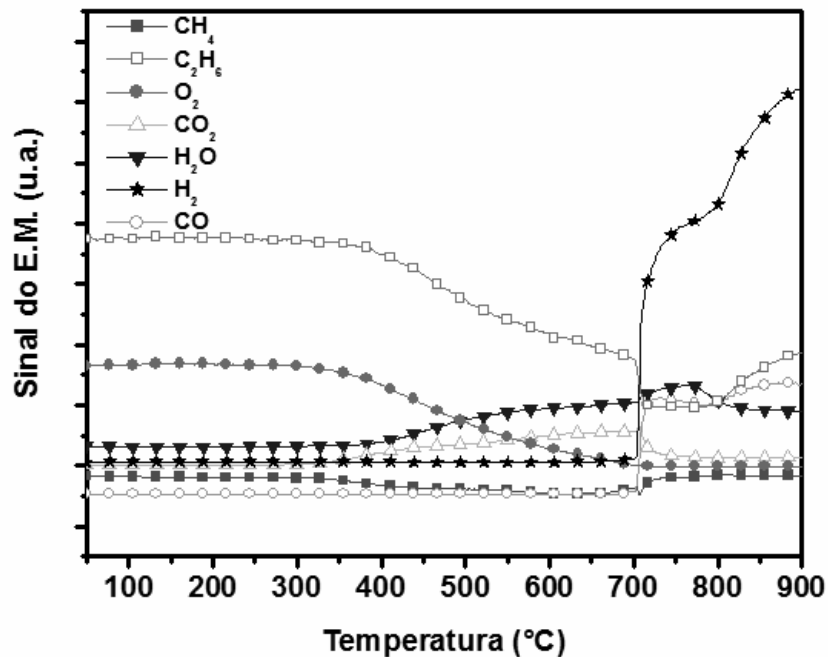


Figura 4.19 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do etano sobre o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃.

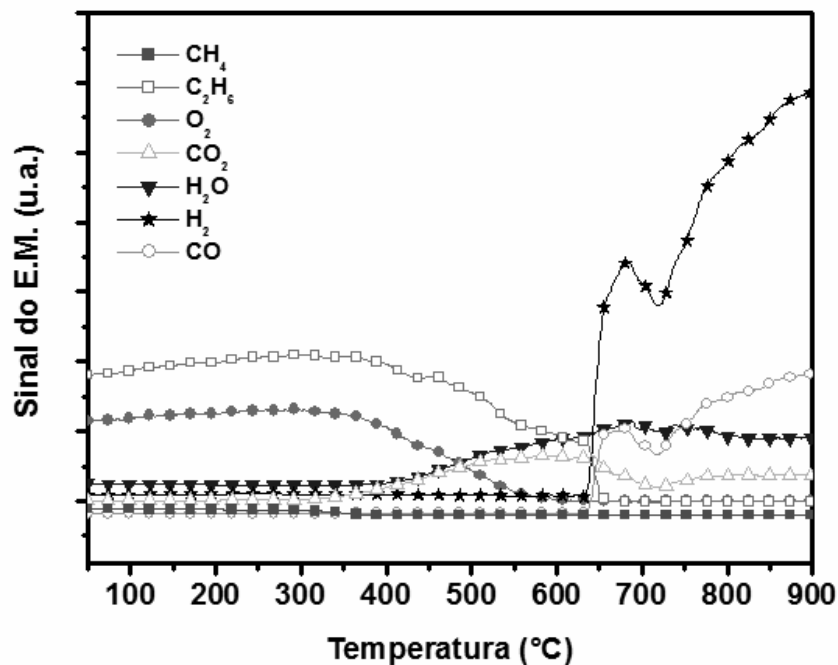
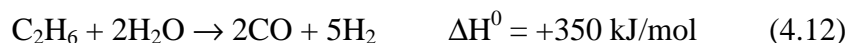


Figura 4.20 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do etano sobre o catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃.

Inicialmente, é importante ressaltar que o consumo do etano e do oxigênio foi acompanhado pela formação de CO₂ e de H₂O, mas não foi detectada a produção de metano. Além disto, a temperatura em que ocorre o início do consumo do etano foi semelhante a observada no TPSR do metano. Entretanto, o início da produção de H₂ e do CO ocorreu em temperatura bem menor no TPSR do etano. Neste caso, a temperatura para o catalisador Ni/ α -Al₂O₃ ficou em torno de 565°C, sendo 705°C para o 15%Ni/ γ -Al₂O₃ e de 640°C para o Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃. Nota-se que estas temperaturas foram menores do que as temperaturas para a reação de oxidação parcial do metano. Isto sugere que o etano é mais reativo do que o metano para tal reação, necessitando de uma menor quantidade de energia. Ao contrário do que foi observado no metano, a temperatura em que ocorreu o início da formação de H₂ foi fortemente influenciada pela natureza do suporte. Dentro da série estudada, a maior temperatura foi observada para o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ indicando que este possuiu uma menor atividade quando comparado aos demais. Como na análise de TPSR do metano, os perfis de TPSR do etano também mostram a existência de duas regiões distintas. Em temperaturas inferiores às de início da produção de hidrogênio têm-se o consumo simultâneo do C₂H₆ e O₂, gerando como produtos CO₂ e H₂O, caracterizando a combustão total do etano (reação 4.11).



Após este ponto, os produtos da combustão total reagem com o excesso de etano para gerar CO e H₂, por meio das reações de reforma a vapor e reforma seca com CO₂ (reações 4.12 e 4.13).



Assim como para o metano, esta seqüência de reações indica que o processo de oxidação parcial do etano sobre os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ ocorre via mecanismo indireto.

Iwasaki et al. (2006) estudando a oxidação parcial do etano sobre catalisadores de Co, também verificaram que a formação do gás de síntese ocorria via mecanismo indireto.

Nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 estão apresentados os perfis de TPSR para o processo de oxidação parcial do gás natural representado por uma mistura de 90% de metano e 10% de etano sobre os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ usando a relação O₂/mistura = 0,55. Esta relação corresponde à quantidade estequiometricamente necessária de oxigênio para a oxidação parcial de um mol da mistura via reação global 4.2. Além disso, essa relação apresentou um máximo na produção de hidrogênio no estudo termodinâmico.

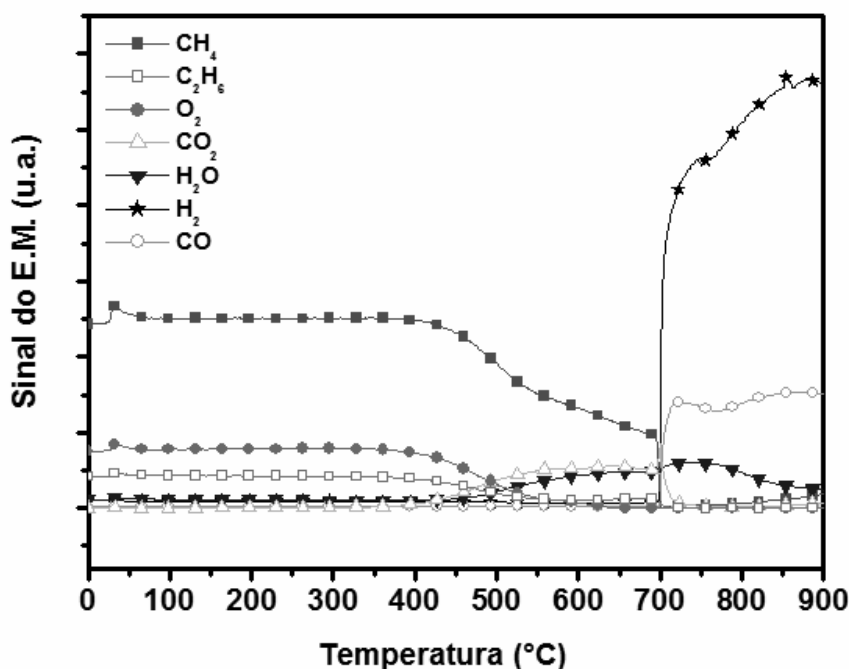
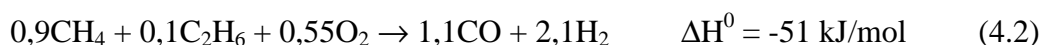


Figura 4.21 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 90% metano e 10% etano sobre o catalisador Ni/ α -Al₂O₃.

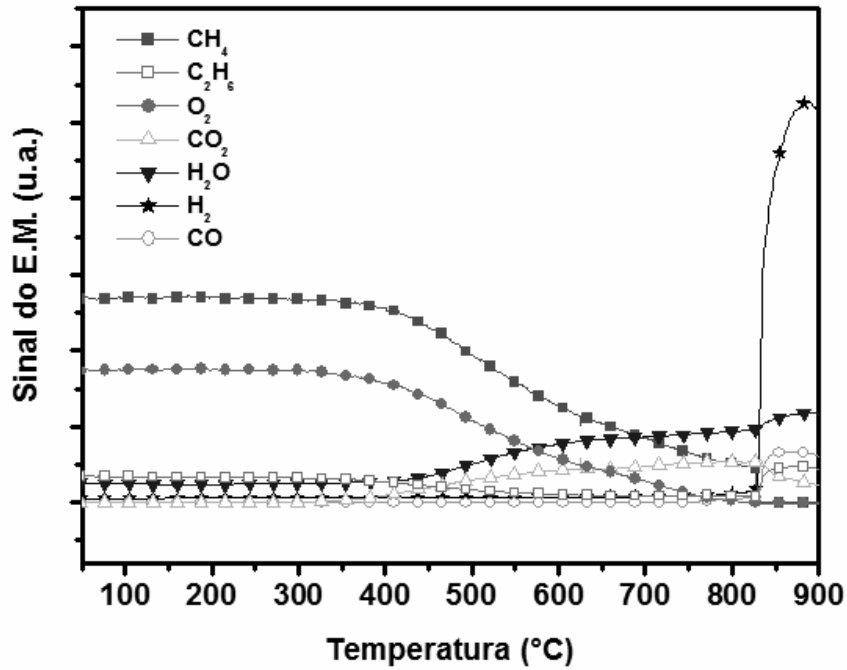


Figura 4.22 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 90% metano e 10% etano sobre o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃.

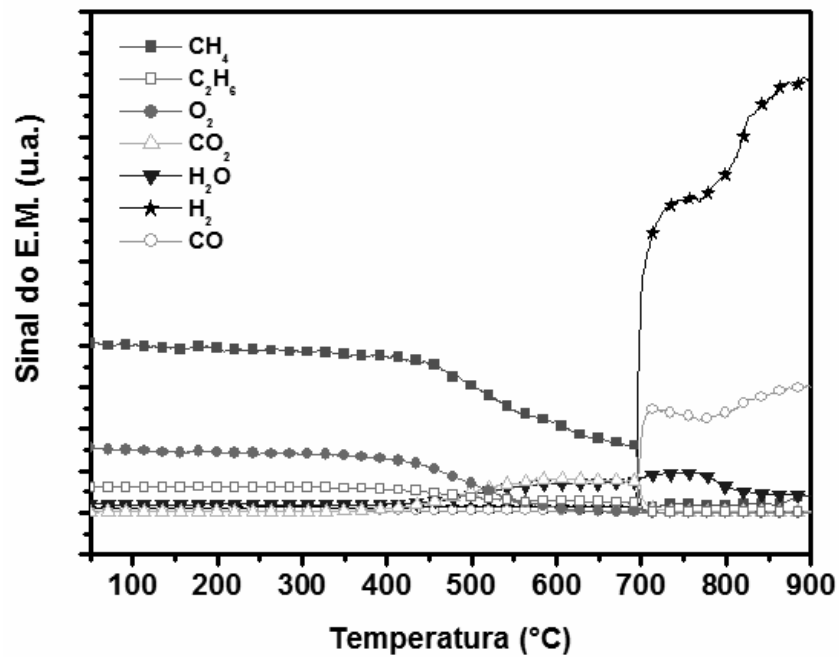
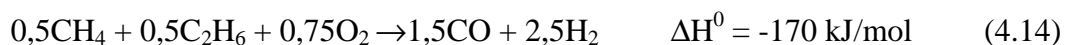


Figura 4.23 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 90% metano e 10% etano sobre o catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃.

Na oxidação parcial do gás natural as temperaturas para o início da produção de hidrogênio ficaram em torno de 700°C para o catalisador Ni/ α -Al₂O₃, 830°C para o Ni/ γ -Al₂O₃ e de 696°C para o Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃. Nota-se que com a adição de 10% de etano na corrente de metano, as temperaturas para o início da produção de hidrogênio diminuíram, exceto para o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃. As duas regiões onde ocorre primeiro a oxidação total do hidrocarboneto e depois as reações de reforma a vapor e a reforma com o CO₂ também foram observadas, sugerindo que o processo de oxidação parcial do gás natural segue a rota indireta (reações 4.7, 4.8, 4.9, 4.11, 4.12 e 4.13).

Para verificar como a presença de maiores quantidades de etano influencia na reação de oxidação parcial do gás natural, realizou-se a reação utilizando a mistura 50% de metano e 50% de etano. Esta reação foi feita apenas para o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, o qual apresentou um comportamento diferente dos demais, já que tanto para a reação com etano puro, quanto para reação com 10% de etano na mistura, o início da produção de hidrogênio ocorreu em uma temperatura mais elevada que nos outros catalisadores da série.

A Figura 4.24 mostra o perfil de TPSR para o processo de oxidação parcial com a mistura de 50% de metano e 50% de etano sobre o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ usando a relação O₂:mistura = 0,75. Esta relação corresponde à quantidade estequiométrica necessária de oxigênio para a oxidação parcial de um mol da mistura via reação global 4.14:



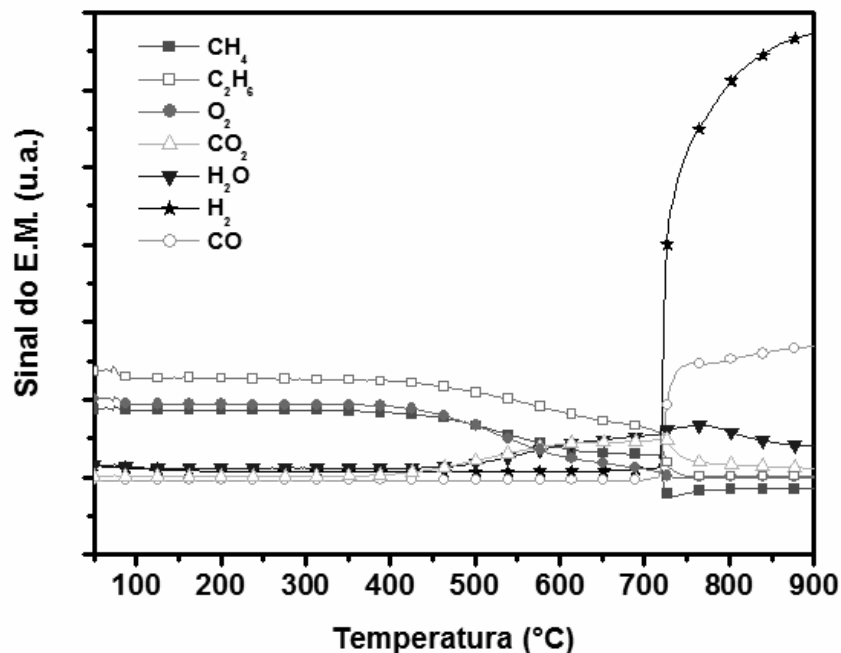


Figura 4.24 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 50% metano e 50% etano sobre o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃.

Não houve mudanças na seqüência de reações do mecanismo. Houve redução na temperatura de início da produção de hidrogênio, entretanto ainda maior que os valores de temperatura obtidos para os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ utilizando uma mistura de 90% de metano e 10% de etano. Isto indica que a presença de NiAl₂O₄, diminui a atividade do catalisador na oxidação parcial do gás natural, necessitando de condições mais severas (Lisboa, 2005). Estes resultados sugerem também que os demais catalisadores são mais ativos devido a presença de níquel sob a forma de NiO, que reduzido a temperaturas mais baixas favorece a formação de Ni⁰.

4.8.2 - Oxidação Parcial do GLP

Estudos de TPSR foram feitos para a oxidação parcial do GLP, utilizando propano e butano puro separadamente e uma mistura de 50% propano e 50% butano que representa a composição média do GLP.

As Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 mostram os perfis de TPSR para o processo de oxidação parcial do propano sobre os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ usando uma relação O₂/C₃H₈ = 3/2. Esta relação corresponde à quantidade estequiometricamente necessária de oxigênio para a oxidação parcial do propano via reação 4.15:

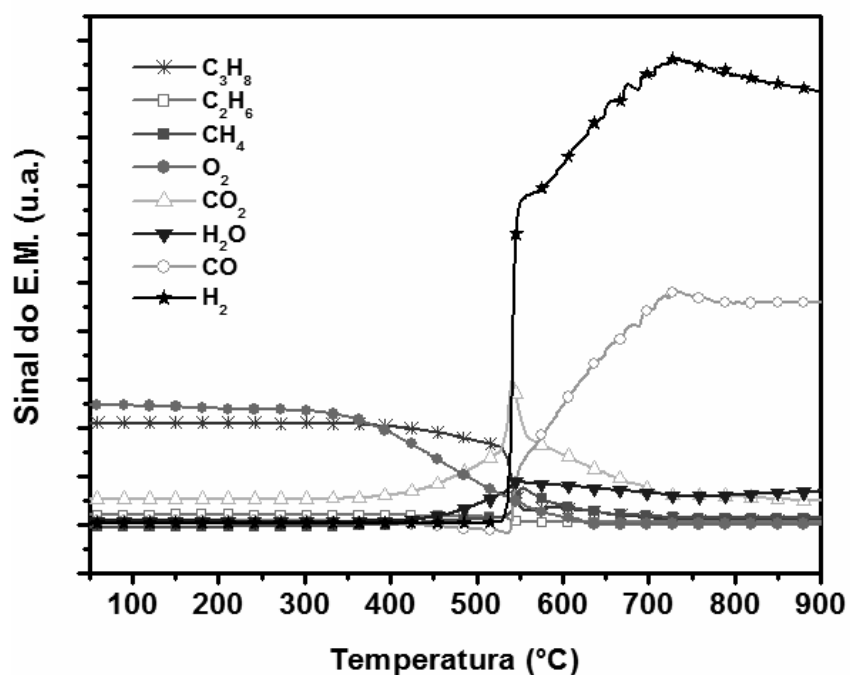
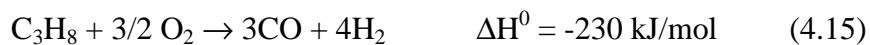


Figura 4.25 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do propano sobre o catalisador Ni/ α -Al₂O₃.

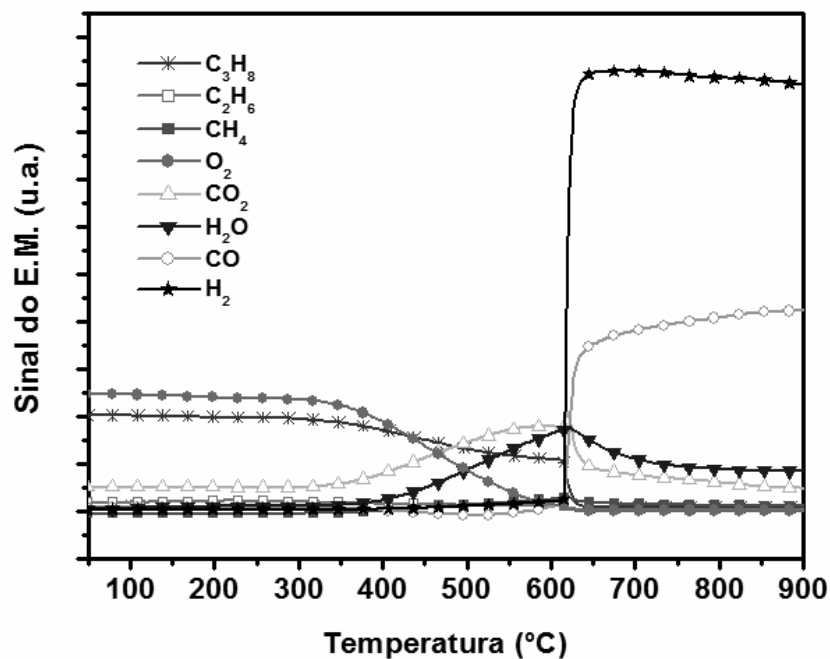


Figura 4.26 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do propano sobre o catalisador Ni/γ-Al₂O₃.

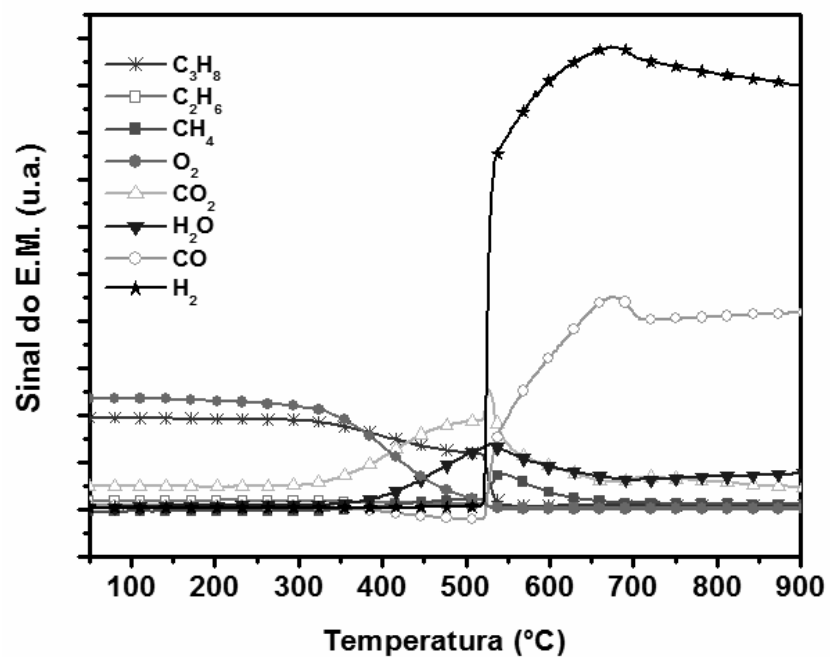


Figura 4.27 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do propano sobre o catalisador Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃.

Na oxidação parcial do propano a produção de hidrogênio começou a 534°C, 615°C e 523°C para os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃, respectivamente. Nota-se que estas temperaturas foram menores que as temperaturas para a reação de oxidação parcial do metano e do etano. Isto sugere que o propano é mais reativo para tal reação do que os hidrocarbonetos anteriormente estudados, necessitando de uma menor quantidade de energia. Observou-se o mesmo mecanismo indireto de oxidação parcial do propano. Numa primeira etapa há oxidação total do propano gerando H₂O e CO₂ (reação 4.16) e a seguir houve produção de hidrogênio, predominando as reações de reforma a vapor e reforma a seca com CO₂ do propano (reação 4.17 e 4.18).



Faria et al. (2004) estudaram o mecanismo da reação de oxidação parcial do propano sobre catalisadores de Pd/CeO₂/Al₂O₃. Para a relação O₂/propano = 2,5 eles observaram que o consumo de propano teve início próximo 250 °C e caiu abruptamente em 427 °C. A concentração de oxigênio no meio reacional decresceu até seu consumo completo. Somente a partir deste ponto CO e H₂ começaram a ser formados via reações de reforma. Diante desta seqüência de reações, eles concluíram que a oxidação parcial do propano sobre o catalisador de Pd dava-se via mecanismo indireto.

As Figuras 4.28, 4.29 e 4.30 mostram os perfis de TPSR para a oxidação parcial do butano sobre os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ na relação O₂:Butano = 2 conforme a reação 4.19.



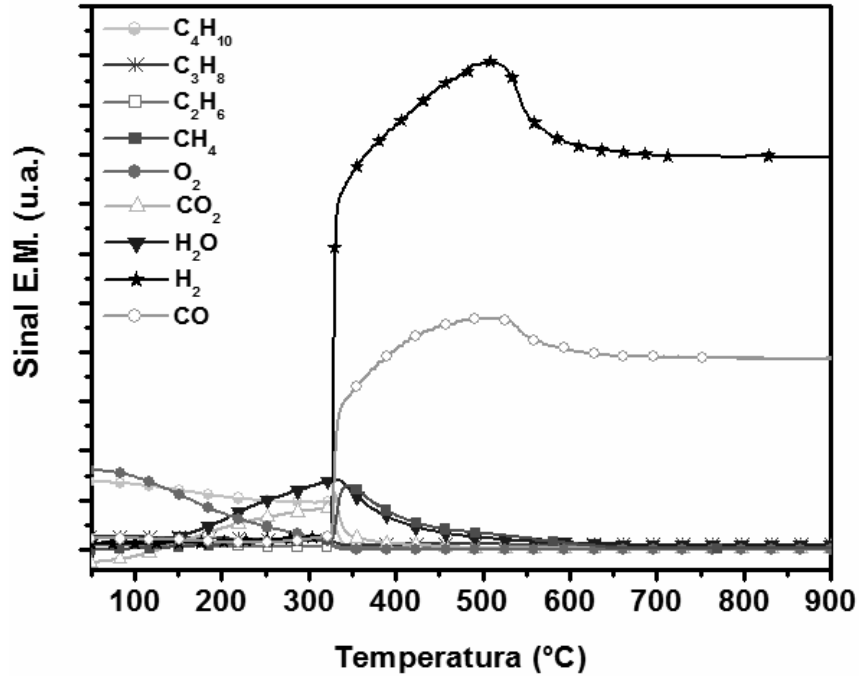


Figura 4.28 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do butano sobre o catalisador Ni/ α -Al₂O₃.

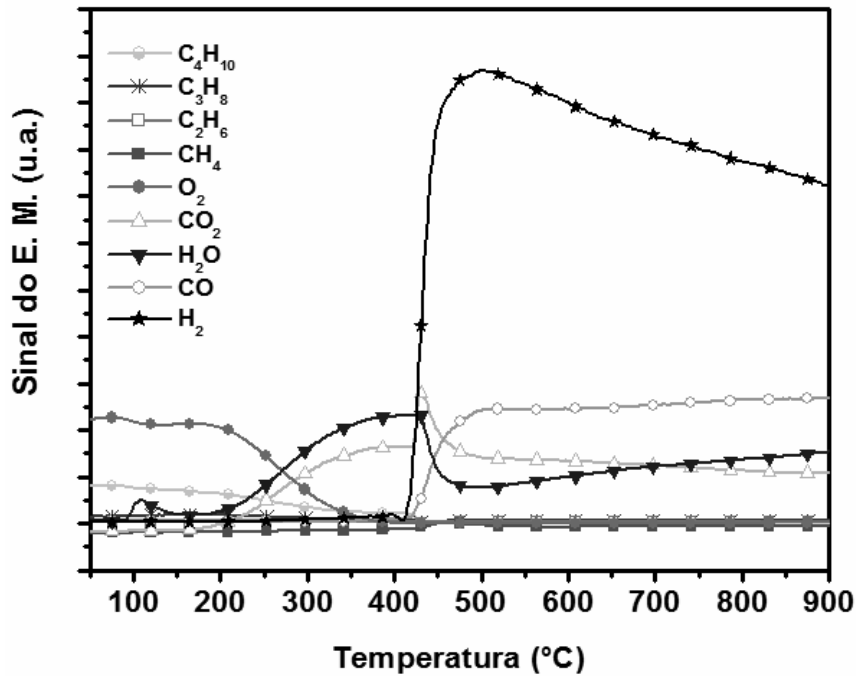


Figura 4.29 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do butano sobre o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃.

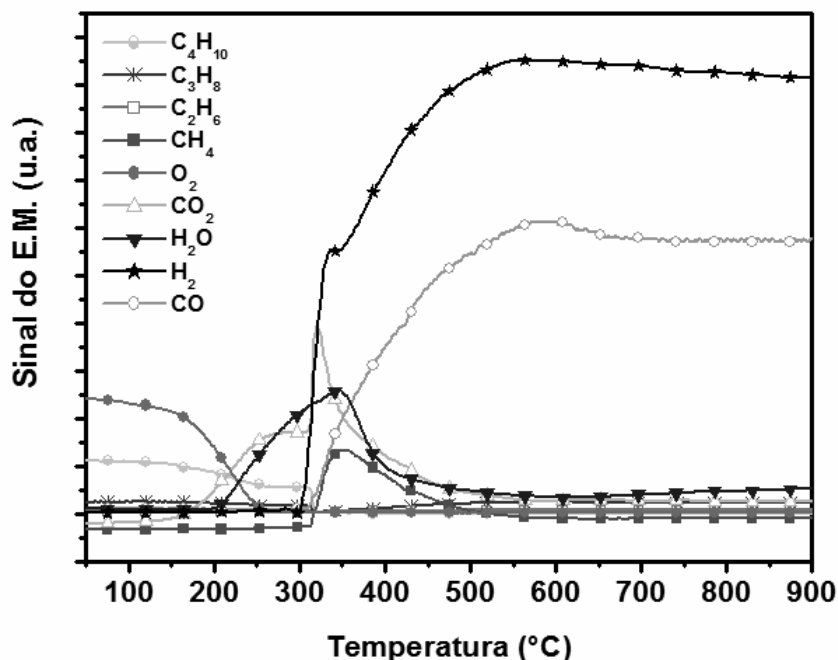


Figura 4.30 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial do butano sobre o catalisador Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃.

Na oxidação parcial do butano as temperaturas iniciais de produção de produção de hidrogênio foram 326°C, 415°C e 301°C para os catalisadores Ni/α-Al₂O₃, Ni/γ-Al₂O₃ e Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃, respectivamente. As temperaturas foram menores comparando com a oxidação parcial do metano, do etano e do propano. Isto sugere que quanto maior o hidrocarboneto na seqüência estudada, mais reativo ele fica, necessitando de uma menor quantidade de energia para que as reações de oxidação parcial se processem. Observou-se o mesmo mecanismo indireto de oxidação parcial para o butano. Numa primeira há oxidação total do butano, gerando H₂O e CO₂ (reação 4.20) e a seguir tem-se hidrogênio, prevalecendo as reações de reforma a vapor e reforma seca com CO₂ do butano com formação de CO e H₂ (reação 4.21 e 4.22).



As Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 mostram os perfis de TPSR para a oxidação parcial do GLP, com uma mistura de 50% propano e 50% butano sobre os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ na relação O₂/mistura = 1,75. Esta relação corresponde à quantidade estequiometria necessária de oxigênio para a oxidação parcial de um mol da mistura via reação global (4.3). Além disso, esta relação apresentou um máximo na produção de hidrogênio no estudo termodinâmico.

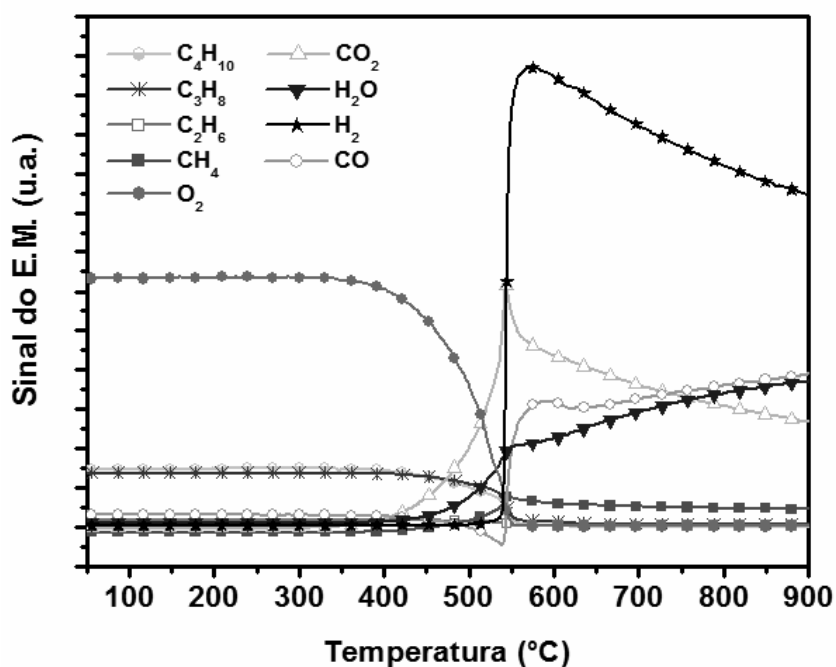
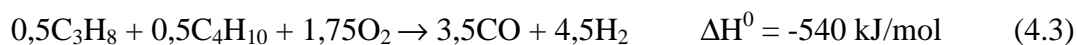


Figura 4.31 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 50% propano e 50% butano sobre o catalisador Ni/ α -Al₂O₃.

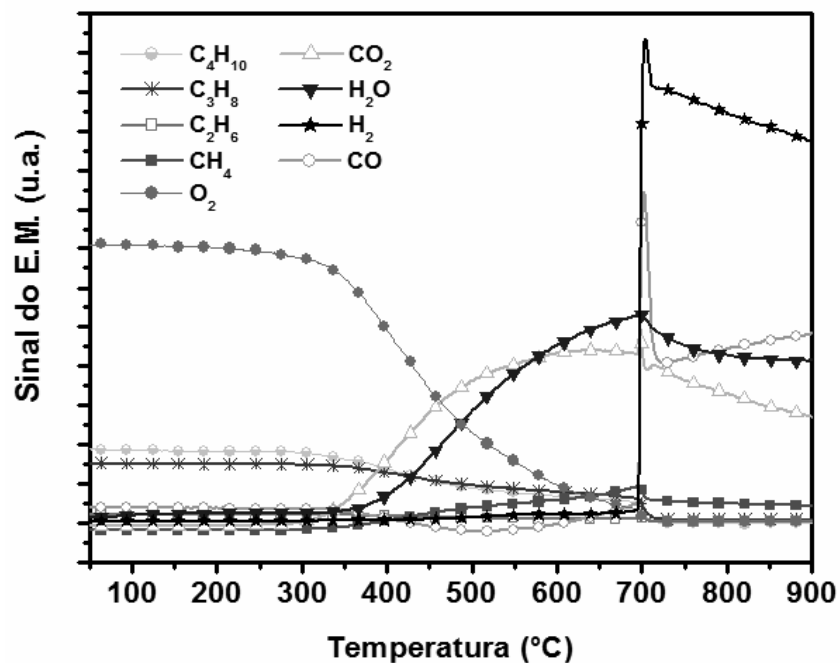


Figura 4.32 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 50% propano e 50% butano sobre o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃.

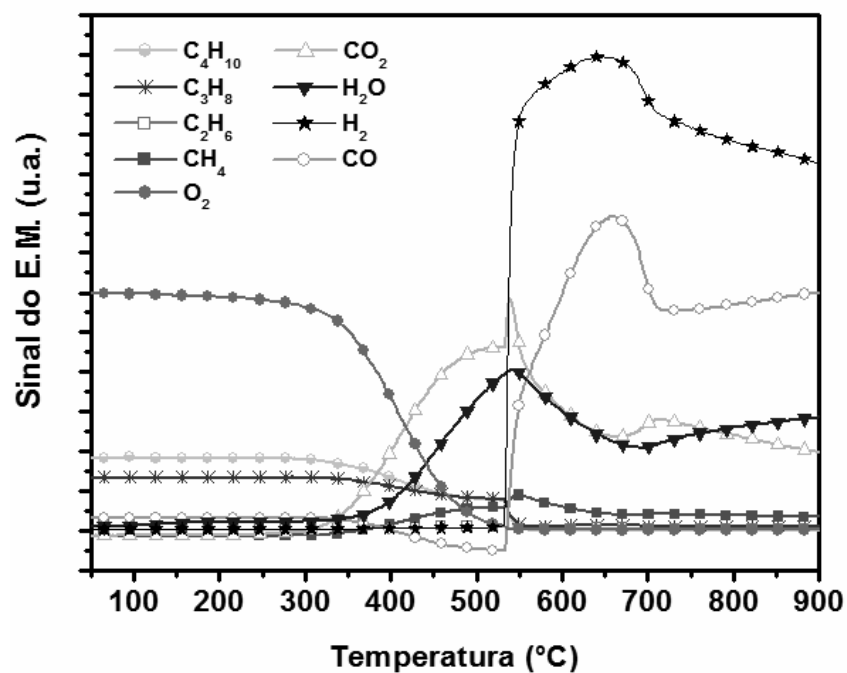


Figura 4.33 - Perfil de TPSR para a reação de oxidação parcial da mistura 50% propano e 50% butano sobre o catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃.

Na oxidação parcial do GLP as temperaturas para o início da formação do hidrogênio ficaram em torno de 541°C, 534°C e 697°C para o catalisador Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃, respectivamente. Com a adição de 50% de propano na corrente de butano houve um aumento das temperaturas iniciais de formação de hidrogênio, como era de se esperar, já que o propano é menos reativo do que o butano. Foram observados as regiões onde ocorrem a oxidação total do hidrocarboneto e de reforma a vapor e seca com o CO₂. As duas regiões, onde ocorre primeiro a oxidação total do hidrocarboneto e depois as reações de reforma a vapor e a reforma a seca com o CO₂, também foram observadas (reações 4.17, 4.21, 4.18 e 4.22).



É importante ressaltar, que na oxidação parcial do propano e do butano, sobre os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ e na oxidação parcial do GLP, sobre todos os catalisadores, houve a formação de metano na temperatura inicial de produção do hidrogênio. A partir deste ponto, o metano formado começa a desaparecer, entretanto, não se pode afirmar que ele participa das reações de reforma, pois como foi visto nos perfis de TPSR para o metano puro, as temperaturas para que estas reações ocorram são elevadas, em torno de 800°C. A formação e o desaparecimento do metano podem estar associados às reações de craqueamento térmico dos hidrocarbonetos, que logo cessam nas temperaturas em que se prevalecem as reações de reforma.

Sundaram & Froment (1976) estudaram o craqueamento térmico do propano e do butano. Eles afirmam que metano pode ser formado de acordo com as reações 4.23 e 4.24.



Os compostos C₂H₄ e C₃H₆ não foram observados, pois seus sinais no espectrômetro de massas se confundem com os outros elementos pré-selecionados na análise.

Outra hipótese a ser considerada é a ocorrência da reação de metanação (reação 2.60) que é favorável em temperaturas entre 350 – 550°C (López, 2005).



4.8.3 – COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE TPSR

A Tabela 4.4 mostra a temperatura para o início da produção de hidrogênio quando os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ são submetidos a reação de oxidação parcial do metano, etano, propano e butano, e também, das misturas 90% metano - 10% etano e 50% propano - 50% butano. Este parâmetro será utilizado para analisar a influência do tipo de catalisador sobre essas reações. Em seguida, será feita uma análise de como o tipo de hidrocarboneto influencia neste parâmetro para um dado catalisador.

Tabela 4.4 – Temperatura para o início da formação do hidrogênio para os três catalisadores estudados quando submetidos a reação com diferentes hidrocarbonetos.

	CH ₄	C ₂ H ₆	90% CH ₄ + 10% C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	50% C ₃ H ₈ + 50% C ₄ H ₁₀
Ni/ α -Al ₂ O ₃	807 °C	565 °C	700 °C	534 °C	326 °C	541 °C
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	811 °C	705 °C	830 °C	615 °C	415 °C	697 °C
Ni/CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	787 °C	640 °C	696 °C	523 °C	301 °C	534 °C

Observando a Figura 4.34 vemos que o catalisador suportado em α -Al₂O₃ apresentou temperaturas para o início da produção de hidrogênio inferiores as do catalisador suportado em γ -Al₂O₃ para a reação com todos os hidrocarbonetos, incluindo as misturas. Pelas caracterizações, o catalisador Ni/ α -Al₂O₃ tem sua fase ativa composta pelo NiO, enquanto que o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, além do NiO, possui uma grande quantidade de NiAl₂O₄. Como foi visto na análise de TPR, NiAl₂O₄ se reduz ao níquel metálico somente em temperaturas mais elevadas. A partir daí, temos que a fase aluminato de níquel presente no Ni/ γ -Al₂O₃ é pouca ativa para a reação de oxidação parcial desses hidrocarbonetos, elevando a temperatura para que ocorra o início da formação do hidrogênio. Lu *et al.* (1998) e Liu *et al.* (2002) estudando a oxidação parcial do

metano sobre o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ observaram uma baixa atividade para este catalisador. Eles atribuíram tal fato a presença de NiAl₂O₄ na superfície do catalisador.

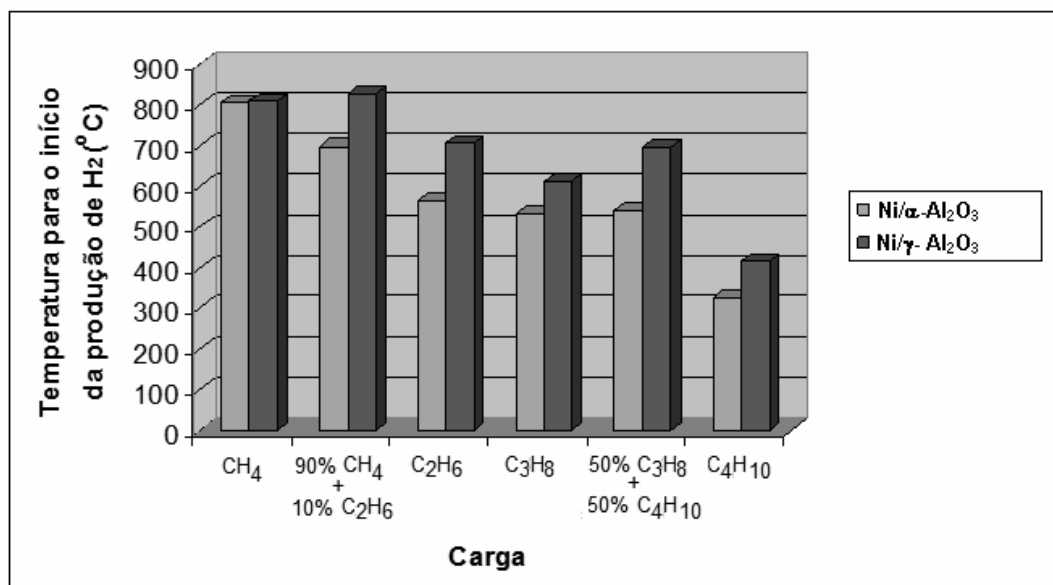


Figura 4.34 – Influência do tipo de suporte

Analisando os catalisadores suportados em γ -Al₂O₃, a presença do CeO₂ reduziu a temperatura para o início da formação do hidrogênio na série estudada (Figura 4.35). Isto indica que o catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ é mais ativo que o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ para a reação de oxidação parcial desses hidrocarbonetos. Tal fato pode ser atribuído a uma maior fração de NiO no catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃. Dentre esses catalisadores suportados em γ -Al₂O₃, temos que o NiO é mais facilmente identificado no Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ do que no Ni/ γ -Al₂O₃. Mesmo os dois catalisadores apresentando os máximos nos perfis de TPR em 752°C, indicando a presença da fase aluminato de níquel, pouco ativa para esta reação, vemos que o pico do catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃ é mais largo, começando em temperaturas mais baixas, caracterizando a redução de pequenas partículas de NiO a níquel metálico. Valentini et al. (2003) afirmam que a dispersão metálica é influenciada pela adição de CeO₂, sendo obtidos valores de dispersão metálica superiores àquela apresentada pelo Ni/ γ -Al₂O₃ somente. Resultados semelhantes foram observados por Lu e Wang (1998),

que constataram a diminuição do tamanho da partícula metálica promovida pela adição de CeO_2 o que tornou os catalisadores mais ativos.

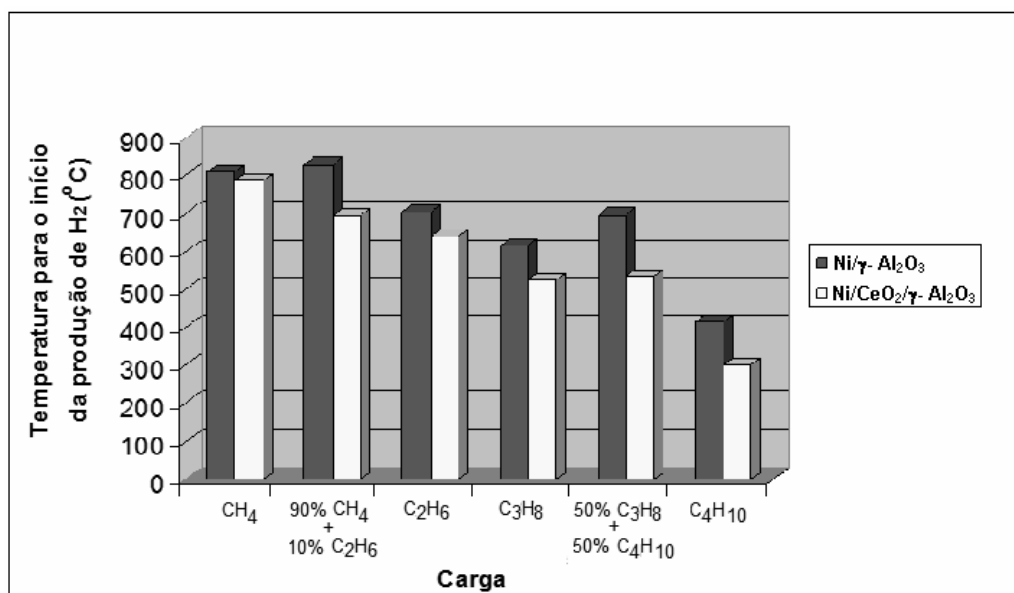


Figura 4.35 – Influência da adição de CeO_2 .

A Figura 4.36 mostra que para um dado catalisador a temperatura para o início da formação do hidrogênio diminui com o aumento do tamanho da cadeia do hidrocarboneto.

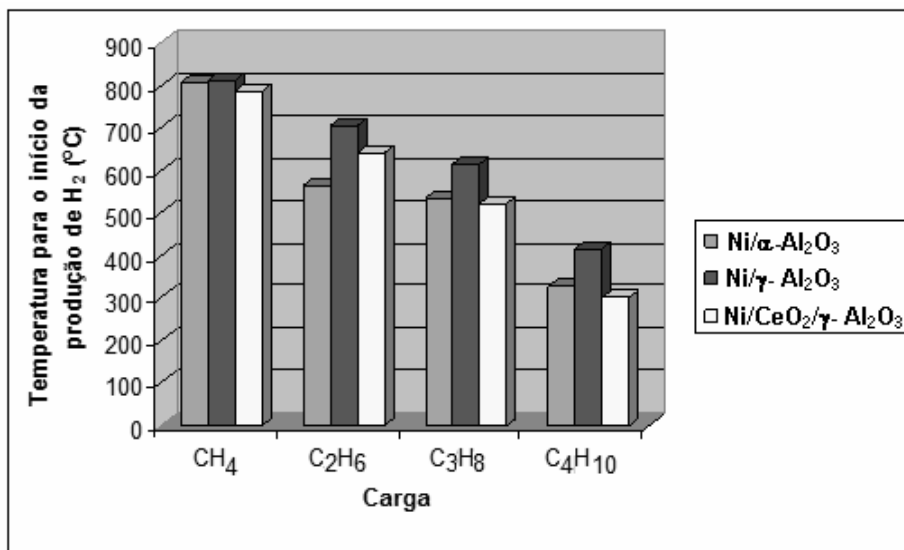
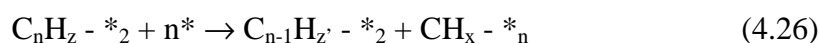
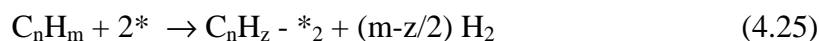


Figura 4.36 – Comparação entre as temperaturas para o início da formação do hidrogênio para os três catalisadores quando submetidos a reação com os hidrocarbonetos puros.

Observa-se que após o consumo total de oxigênio e devido à formação de água durante a oxidação, há condições favoráveis para a reforma dos hidrocarbonetos, com formação simultânea de H₂ e CO. Nesta reação, a etapa limitante é a ativação da ligação C-H seguida da adsorção do hidrocarboneto na superfície do catalisador, para formar as espécies com um átomo de carbono que reagem com o oxigênio também adsorvido, provenientes do vapor d'água ou do CO₂. Para a reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados Rostrup-Nielsen (1984) propuseram um mecanismo, no qual assumem que os hidrocarbonetos são adsorvidos irreversivelmente sobre a superfície do catalisador. A adsorção é seguida pela ruptura de todas as ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio, devido às reações de superfície. Todas as moléculas contendo carbono deixam a superfície com apenas um átomo de C. As espécies-C1 resultantes reagem com o vapor adsorvido (reações 4.25, 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29)(Figura 4.37).

Adsorção do hidrocarboneto



Adsorção da água



Reação

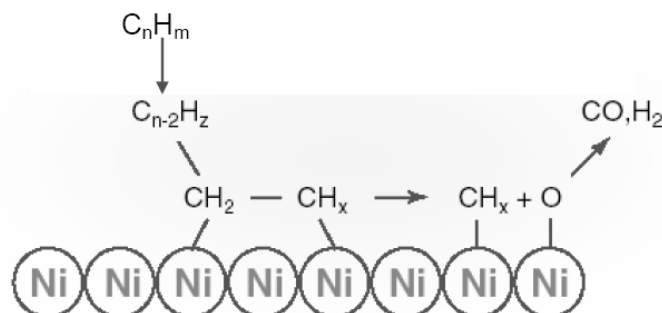
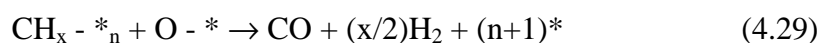


Figura 4.37 – Mecanismo da reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados (Rostrup-Nielsen, 2002).

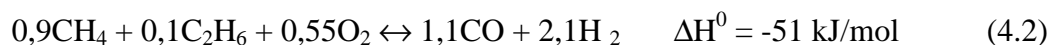
De acordo com a Tabela 4.5 apresentada por Malley & Hodnett (1999) vemos que a entalpia de dissociação para a ligação C-H decresce do metano para o butano. Isso influenciará na etapa de adsorção do hidrocarboneto na superfície do catalisador (reação 4.25 e 4.26). Tal fato explica a temperatura de início da produção de hidrogênio ser menor para os hidrocarbonetos mais pesados, pois a formação das espécies ativas que dão origem a reação requer uma energia mais baixa.

Tabela 4.5 – Entalpia de dissociação da ligação C-H.

Hidrocarboneto	Entalpia de dissociação (KJ/mol)
CH ₄	438
C ₂ H ₆	420
C ₃ H ₈	401
C ₄ H ₁₀	390

4.9 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA “*IN-SITU*”

Na Figura 4.38 mostra a análise termogravimétrica “*in-situ*” para o processo de oxidação parcial do gás natural representado por uma mistura de 90% de metano e 10% de etano, sobre os catalisadores 15%Ni/ α -Al₂O₃, 15%Ni/ γ -Al₂O₃ e 15%Ni/12%CeO₂/ γ -Al₂O₃ na relação O₂/mistura = 0,55. Esta relação corresponde à quantidade estequiometricamente necessária de oxigênio para a oxidação parcial da mistura via reação global (4.2):



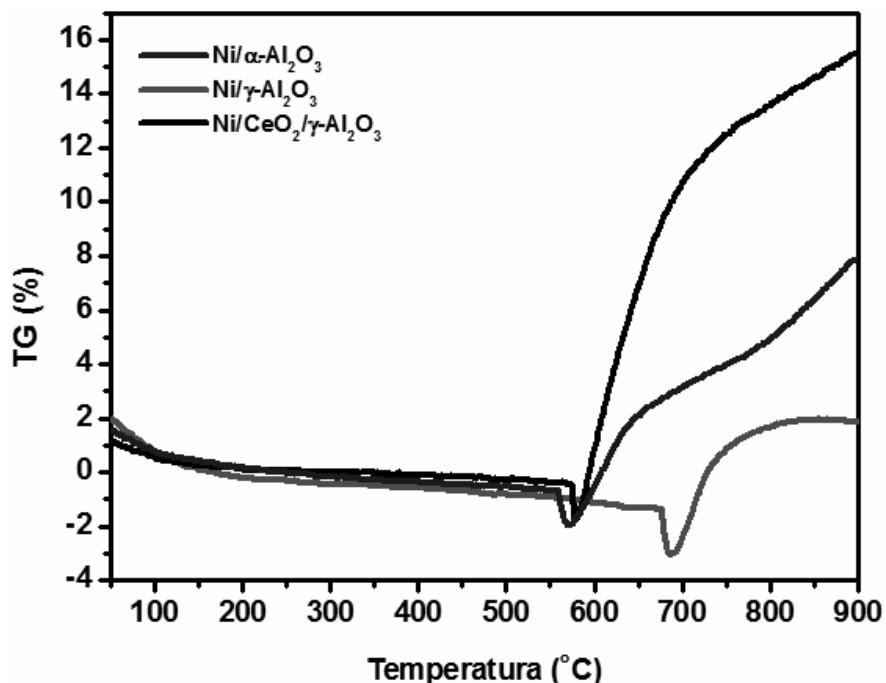
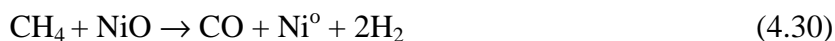


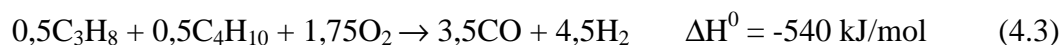
Figura 4.38 - Análise termogravimétrica “*in-situ*” para a reação de oxidação parcial da mistura 90% metano e 10% etano sobre os catalisadores 15%Ni/α-Al₂O₃, 15%Ni/γ-Al₂O₃ e Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃.

Na oxidação parcial do gás natural observa-se um ganho de massa, provavelmente devido à produção de carbono, a partir de 573°C, 690°C e 578°C para os catalisadores Ni/α-Al₂O₃, Ni/γ-Al₂O₃ e Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃, respectivamente. Os perfis mostram que próximo a estas temperaturas, ocorre uma queda brusca de massa, sugerindo a ocorrência da reação de ativação do hidrocarboneto pelo NiO, o qual reduz-se a Ni⁰ de acordo com Jin et al., (1996). Como foi visto nos resultados de TPR grande parte do níquel se encontra na forma de óxido, mais ativo para a primeira etapa de combustão, enquanto que o Ni⁰ é a espécie ativa para as reações de reforma. O salto instantâneo na produção de hidrogênio, observado nos resultados de TPSR, pode estar relacionado com essa reação de ativação do hidrocarboneto quando se atinge a temperatura crítica sugerida por Jin et al, (1996). Entretanto, a reação mais provável, pelos resultados de TPSR obtidos, seria a reação 4.30 no lugar da reação 2.22 que considera a formação de CO₂ e H₂O.



A maior temperatura para o início do ganho de massa foi observada para o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ com o menor ganho de massa (4,9%). Os resultados de TPSR mostraram que este é o menos ativo dentre os catalisadores estudados. A maior quantidade de carbono (ganho de 17,3%) foi observada no catalisador Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃, que de acordo com os resultados de TPSR evidenciou que o CeO₂ promoveu o catalisador o Ni/ γ -Al₂O₃, tornando mais ativo para a reação de oxidação parcial do gás natural. O catalisador Ni/ α -Al₂O₃ também apresentou um grande ganho de massa (9,8%), justificando sua maior atividade em relação ao Ni/ γ -Al₂O₃, porém inferior ao da Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃, o mais ativo. Estes resultados estão de acordo com as análises de TPSR.

A figura 4.39 mostra o resultado da análise termogravimétrica “*in-situ*” para o processo de oxidação parcial do GLP, representado por uma mistura de 50% de propano e 50% de butano, sobre os catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/ γ -Al₂O₃ e Ni/CeO₂/ γ -Al₂O₃, usando uma relação O₂/mistura = 1,75. Esta relação corresponde à quantidade estequiometricamente necessária de oxigênio para a oxidação parcial da mistura via reação global (4.3):



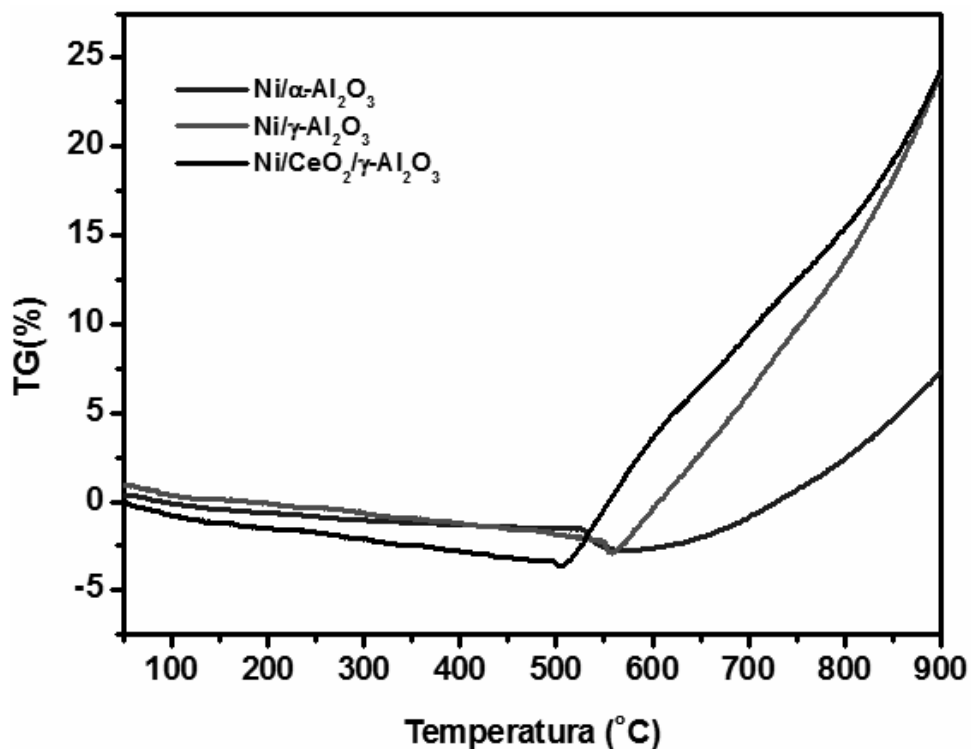


Figura 4.39 - Análise termogravimétrica “*in-situ*” para a reação de oxidação parcial da mistura 50% propano e 50% butano sobre os catalisadores 15%Ni/α-Al₂O₃, 15%Ni/γ-Al₂O₃ e Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃.

Na oxidação parcial do GLP as temperaturas iniciais de deposição de carbono foram de 550°C, 560°C e 505°C, com ganho de massa de 9,9%, 26,8% e 27,3% para os catalisadores Ni/α-Al₂O₃, Ni/γ-Al₂O₃ e Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃, respectivamente. As temperaturas menores obtidas para a reação com GLP estão de acordo com as análises de TPSR que mostraram que esses hidrocarbonetos são mais reativos. A formação de carbono foi mais intensa para a reação com o GLP do que para a reação com o gás natural revelando a capacidade de gerar mais carbono desses hidrocarbonetos mais pesados. O catalisador Ni/α-Al₂O₃ apresentou um menor ganho de massa. Este resultado não era esperado, pois as análises de TPSR indicaram que este possui maior atividade. Observou-se a mesma diminuição de massa antes do início da formação de carbono, a qual pode ser atribuída a redução do NiO a Ni⁰ pelos hidrocarbonetos.

Uma análise de EDS foi feita do catalisador 15%Ni/γ-Al₂O₃ usado (Figura 4.40). Comparando com o espectro do catalisador fresco vemos o aparecimento de um pico

caracterizando a existência de carbono, corroborando os perfis de TG. Além disso, houve um aumento do pico do níquel indicando uma aglomeração de metal, possivelmente devido a sinterização do catalisador já que este foi submetido a reação até 900°C.

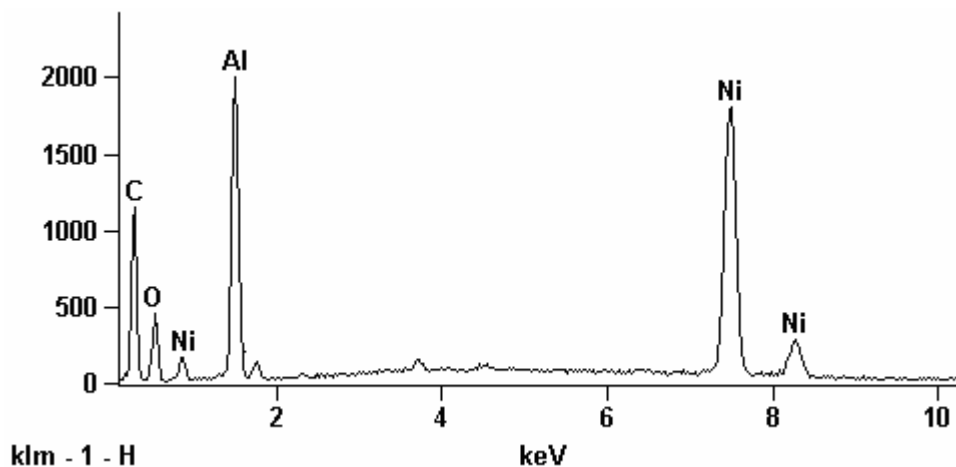


Figura 4.40 - EDS do catalisador 15%Ni/ γ -Al₂O₃ após a reação de oxidação parcial do GLP.

O aumento de massa de carbono após a etapa de ativação do hidrocarboneto pelo NiO, visto anteriormente tanto para o gás natural como GLP, pode ser explicado pela formação de coque e ou pela formação de carbono α , que explica o mecanismo sugerido por Rostrup – Nielsen (1984), reações 4.25 e 4.26, com a formação do intermediário CH_x - *_n, favorecendo o esquema da figura 4.37.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

- No suporte α -Al₂O₃ encontra-se preferencialmente NiO, que é facilmente reduzido a Ni metálico, segundo análise de TPR e DRX, enquanto que na γ -Al₂O₃ houve a formação de espécies aluminato de níquel após calcinação a 550°C segundo análises de DRX e TPR. O grau de redução do NiO é diferente nos dois suportes e mais difícil na γ -Al₂O₃, devido à forte interação metal-suporte;
- A análise termodinâmica indicou que a maior produção de produção de H₂ ocorre em temperaturas elevadas para o gás natural e em temperaturas menores para o GLP. O máximo na produção de hidrogênio ocorre na relação O₂/ mistura = 0,55 e 1,75 para o gás natural e GLP respectivamente;
- Resultados de TPSR mostraram que a oxidação parcial do metano, etano, propano, butano, gás natural e GLP ocorrem via mecanismo indireto. Mostraram que para determinada temperatura, houve rápida e grande formação de hidrogênio, com menor formação de CO e subprodutos, indicando que após o consumo total de oxigênio, a formação de água favoreceu a reação da reforma a vapor. Quanto maior a cadeia do hidrocarboneto, menor foi a temperatura para o início da formação de hidrogênio. O catalisador suportado em α -Al₂O₃ foi mais ativo que o catalisador suportado em γ -Al₂O₃. A adição de cério promoveu o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃;
- Resultados de TG com reação in situ mostraram grande aumento de massa com o aumento da temperatura, indicando que ocorre uma deposição de carbono na superfície do catalisador provavelmente filamentos de carbono, devido formação das espécies CH_x, as quais são intermediárias na reação de produção do H₂ e CO. Provavelmente a temperaturas mais elevadas ocorreu a formação de coque que

causaram desativação dos catalisadores. O promotor céria favoreceu ocorrência de filamentos de carbono intermediário e também impediu a formação de coque a temperaturas mais elevadas.

5.2 – SUGESTÕES

- Microscopia eletrônica de transmissão, com a finalidade de identificar o tamanho real das partículas dos sistemas catalíticos analisados.
- Medida da cinética da reação realizando testes catalíticos para verificar a validade da tendência de atividade observada nos ensaios de TPSR.
- Estudo da estabilidade dos catalisadores, através da realização de testes catalíticos de longa duração em condições de maior formação de depósitos de carbono.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTON, A., L., *Reforma a vapor de etanol sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃*. Dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, Maio de 2006.

ALDABÓ, R., *Célula combustível a hidrogênio - Fonte de energia da nova era*. editora Artibler, São Paulo, São Paulo, Brasil, 2004.

ARAÚJO, S., *Visão geral das atividades do MME na estruturação da economia do hidrogênio no Brasil*. Segundo encontro IPEN sobre células a combustível, São Paulo, outubro, 2005.

ARMOR, J.N., “The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂”. *Applied Catalysis A: General*. v. 21, pp. 159-176, 1999.

BARBIER JR, J., DUPREZ, D., “Hydrogen formation in propane oxidation on Pt-Rh/CeO₂/A₂O₃ catalysts”. *Applied Catalysis A: General*, v. 85, pp. 89-100, 1992.

BARRETO, L., MAKIHIRA, A., RIAHI, K., “The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario”. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 28, pp. 267 – 284, 2003.

BERETTA A., FORZATTI P., “Partial oxidation of light paraffins to synthesis gas in short contact-time reactors”. *Chemical Engineering Journal*, v. 99, p. 219–226, 2004.

BITTENCOURT, R., C., P., *Curso básico de geração de hidrogênio. Módulo: Catalisadores*. CENPES/HPE, Rio de Janeiro, Fevereiro de 2003.

BRANDÃO, M., O., *Termodinâmica e simulação de sistemas de células a combustível, potencial gerador elétrico para aplicações estacionárias e automotivas*. Prêmio Mercosul - Jovem Pesquisador, 2004.

ÇAĞLAYAN, B., S., AVCI, A., K., Z., ÖNSAN, İ., AKSOYLU A., E., “Production of hydrogen over bimetallic Pt–Ni/ δ -Al₂O₃: I. Indirect partial oxidation of propane”. *Applied Catalysis A: General*, v. 280, pp. 181-188, 2005.

CHEN, J., WANG, R., ZHANG, J., HE, F., HAN, S., “Effects of preparation methods on properties of Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for methane reforming with carbon dioxide”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 235, pp. 302–310, 2005.

CHRISTENSEN, T. S. “Adiabatic pre-reforming of hydrocarbons an important step in syngas production”, *Applied Catalysis A: General*, v. 138, pp. 285-309, 1996.

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

DAMYANOVA, S., PEREZ, C. A., SCHMAL, M. BUENO, J. M. C., “Characterization of ceria-coated alumina carrier”. *Applied Catalysis A: General*, v. 234, pp. 271-282, 2002.

DE GROOTE, A., M., FROMENT, G., F., “Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Applied Catalysis A: General*, v. 138, pp. 245 - 264, 1996.

DIAS, J., A., C., ASSAF, J., M., “Autothermal reforming of methane over Ni/ α -Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals”, *Journal of Power Sources*. v. 130, p. 103-110, 2004.

FARAH, M. A., *Caracterização do petróleo e seus produtos*. Apostila do curso de formação de engenheiro de processamento da Petrobras. Edição 2006/1, Rio de Janeiro, Janeiro de 2006.

FARIA, W., L., S., DIEGUEZ, L., C., SCHMAL, M., “Reforma autotérmica do propano visando obtenção de hidrogênio em catalisadores Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃”. *Anais do 13^o Congresso Brasileiro de Catálise e 3^o Congresso de Catálise do Mercosul*, Foz do Iguaçu, 2004.

FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIIG, T.; ROKSTAD, O.A. “Partial oxidation of methane to synthesis gas: elimination of gas phase oxygen”. *Catalysis Today*. n. 63, pp. 489-497, 2000.

GHENCIU, A., F., “Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 6, pp. 389–399, 2002 .

GOLTISOV, V. A., VEZIROGLU T. N., “From hydrogen economy to hydrogen civilization”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, pp. 909 – 1016, 2001.

GUIMARÃES, A., L., Oxidação e reforma do propano em catalisadores de paládio - cério – alumina. Tese, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rido de janeiro, Rio de Janeiro, Brazil, 2001.

HICKMAN, D.A.; SCHMIDT, L.D., “Synthesis gas-formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths”. *Journal of Catalysis*, n. 138, pp. 267-282, 1992.

HO, S., CHOU, T., “The role of anion in the preparation of níkel catalyst detected by TPR and FTIR spectra”. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 34, pp. 2279-2284, 1995.

HOANG, D., L., CHAN, S., H., “Modeling of a catalytic autothermal methane reformer for fuel cell applications”. *Applied Catalysis A: General* v. 268, pp. 205-216, 2004.

<http://www.mme.gov.br>

<http://www.redegasenergia.com.br>

<http://www.statiol.com>

IWASAKI, N., MIYAKE, T., YAGASAKI, E., SUZUKI T., “Partial oxidation of ethane to synthesis gas over Co-loaded catalysts”. *Catalysis Today*, v. 111, pp. 391 - 397, 2006.

JIN, R.; CHEN, Y.; LI, W.; CUI, W.; JI, Y.; YU, C.; JIANG, Y., “Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst”. *Applied Catalysis A: General*. v. 201, pp. 71-80, 2000.

KUBELKOVÁ, L., NOVÁKOVÁ, J., JAEGER, N., I., SCHULZ-EKLOFF, G., “Characterization of nickel species at Ni/γ-Al₂O₃ and Ni/faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption”. *Applied Catalysis A: General*, v. 95, pp. 87-101, 1993.

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

LISBOA, J., S., *Reforma autotérmica do metano em catalisadores de níquel*, Dissertação, Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2005.

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

LIU, Z. W.; JUN, K. W.; ROH, H. S.; BAEK, S. C.; PARK, S. E. "Pulse study on the partial oxidation of methane over Ni/ θ - Al_2O_3 catalyst". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 189, pp. 283-293, 2002.

LÓPEZ, J., F., *Modelagem e simulação de um reator industrial usado na pré-reforma catalítica de nafta*. Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

LU, Y.; XUE, J.; GCHUN, Y.; LIU, Y.; SHEN, S. "Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst". *Applied Catalysis A: General*. v. 174, pp. 121-128, 1998.

MALLENS, E.P.J., HOEBINK, J.H.J.B., MARIN, G.B., "An investigation on the reaction mechanism for the partial oxidation of methane to synthesis gas over platinum". *Catalysis Letters*, v. 33, pp. 291-304, 1995.

MATTOS, L. V.; RODINO, E.; RESASCO, D. E.; PASSOS, F. B.; NORONHA, F. B. "Partial oxidation and CO_2 reforming of methane on Pt/ Al_2O_3 , Pt/ ZrO_2 and Pt/Ce- ZrO_2 catalysts". *Fuel Processing Technology*. n. 83, p. 147-161, 2003.

MATTOS, L.,V., OLIVEIRA, E., R., RESENDE, P., D., NORONHA, F., B., PASSOS, F., B., "Partial oxidation of methane on Pt/Ce- ZrO_2 catalysts". *Catalysis Today*, v. 77, pp. 245-256, 2002.

MOORE, R. B., "Economic feasibility of advanced technology for hydrogen production from fossil fuels", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 8, n.11/12, pp. 905-911, 1983.

MURADOV, N., Z., VEZIROGLU, T., N., "From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 225 - 237, 2005.

NATESAKHAWAT, S., WATSON, R., B., WANG, X., OZKAN, U., S., “Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol–gel Ni/Al₂O₃”, *Journal of Catalysis*, v. 234, pp. 496–508, 2005.

O’MALLEY, A., HODNETT, B., K., “The influence of volatile organic compound structure on conditions required for total oxidation”. *Catalysis Today*, v. 54, pp.31–38, 1999.

OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I. “Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide”. *Journal of Catalysis*. n. 175, pp. 152-160, 1998.

PALM, C.; CREMER, P.; PETERS, R.; STOLTEN, D. “Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds”. *Journal of Power Sources*. v. 106, pp. 231-237, 2002.

PASSOS, F., B., OLIVEIRA, E., R., MATTOS, L.,V., NORONHA, F., B., “Partial oxidation of methane to synthesis gas on Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts”. *Catalysis Today*, v. 101, pp. 23–30, 2005.

PEREIRA, M., I., *Modelação e simulação de um electrolisador convencional para produção de hidrogênio*. Projeto final de curso. Instituto Superior Técnico. Engenharia Física Tecnológica, 2004.

PETROVIC J., MILLIKEN J., DEVLIN P., READ C., SATYAPAL, S., *Hydrogen production and storage R&D*, In: Proceedings of 2003 Fuel Cell Seminar, Miami Beach, Florida, 2003, p.988.

PICCOLI, M., J., MÜLLER, J., K., BORGES, R., L., *Produção biológica de hidrogênio*. Seminário apresentado na disciplina de Engenharia Bioquímica, Universidade de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, 2006.

PRETTE, M.; EICHNER, C.; PERRIN, M. “The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen”. *Transactions of the Faraday Society*. n. 43, pp. 335-340. 1946.

QUIN, D., LAPSZEWICZ, J., JIANG, X., “Comparison of partial oxidation and steam-CO₂ mixed reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals”, *Journal of Catalysis*, v.159, pp.140-149, 1996.

RAMACHANDRAN, R., MENON, R., K., “An overview of industrial uses of hydrogen”. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 23, n. 7, pp. 593 - 598, 1998.

RESINI, C., DELGADO, M., C., H., ARRIGHI, L., ALEMANY, L., J., M., BUSCA, R., G., “Propene versus propane steam reforming for hydrogen production over Pd-based and Ni-based catalysts”, *Catalysis Communications*, v. 6, pp. 441–445, 2005.

ROH, H., JUN, K., PARK, S., “Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ catalysts”. *Applied Catalysis A: General* , v. 251, p. 275–283, 2003.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. “Industrial relevance of coking”. *Catalysis Today*, v. 37, pp.225-232, 1997.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R., ROSTRUP-NIELSEN, T., “Large-scale hydrogen production”. *Cattech*, v. 6, n. 4, p. 150 – 159, 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J., R., “New aspects of syngas production and use”. *Catalysis Today*, v. 63, pp. 159-164, 2000.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., *Catalytic steam reforming*, *Catalysis - Science and Technology*, v. 5, 1984.

SANTOS, W., G., Slides do curso de processamento de gás natural. Universidade Petrobras, março 2006.

SCHEFFER, B., MOLHOEK, P., MOULIJN, J., A., “Temperature-programmed reduction of NiO-WO₃/Al₂O₃ hydrodesulphurization catalysts”. *Applied Catalysis*, v.46, pp. 11-30, 1989.

SHELL, *Energy Needs, Choices and possibilities – Scenarios to 2050*, Shell International Limited, 2001.

SHYU, J., Z., WEBER, W., H., GANDHI, H., S., “Surface Characterization of Alumina-Supported Ceria”, *Journal Physical Chemical*, v. 92, pp. 4964 – 4970, 1988.

SILVA, P., P., SILVA, F., A., PORTELA, L., S., MATTOS, L.,V., NORONHA, F., B., HORI, C., E., “Effect of Ce/Zr ratio on the performance of Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts for methane partial oxidation”. *Catalysis Today*, v. 107–108, pp. 734–740, 2005.

SIMBECK, D. R., “CO₂ capture and storage - the essential bridge to the hydrogen economy”, *Energy*, v. 29, pp. 1633 - 1641, 2004.

SMET, C.,R.,H., *Partial oxidation of methane to synthesis gas: reaction kinetics and reactor modeling*. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2000.

SOUZA, M., M.,V.,M., CLAVE, L., DUBOIS, V., PEREZ, C., A.,C., SCHMAL M., “Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane”. *Applied Catalysis A: General* , v. 272, pp. 133–139, 2004.

SUNDARAM, K., M., FROMENT, G., F., “Modeling of thermal cracking kinetics – II”. *Chemical Engineering Science*, v. 32, pp. 609 – 617, 1977.

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

SWAAN, H.M., TOEBES, A., SESHAN, K., VAN OMMEN, J., G. ROSS, J., R., H., “The kinetic and mechanistic aspects of the oxidative dehydrogenation of ethane”. *Catalysis Today*, v. 13, pp. 201-208, 1992.

TSANG, S. C., CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H., “Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas”, *Catalysis Today*, v. 23, p. 3-15, 1995.

VALENTINI, A., PROBST, L., F., D., CARREÑO, N., L., V., LEITE, E., R., PONTES F., M., LONGO, E., SCHREINER, W., H., LISBOA-FILHO, P., N., “Estudo micro estrutural do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ – efeito da adição de CeO₂ na reforma do metano com dióxido de carbono”, *Química Nova*, vol.26, no.5, São Paulo, 2003.

VILAS, L. H. L., *Células de combustível. Sua importância em geração de energia elétrica e redução de impactos ambientais*. Monografia, Universidade Federal de Lavras. Lavras, Minas Gerais, Brasil, 2003.

WANG, D., DEWAELE, O., DE GROOTE, A., M., AND FROMENT, G., F., “Reaction mechanism and role of the support in the partial oxidation of methane on Rh/Al₂O₃”. *Journal of Catalysis*, v. 159, pp. 418–426, 1996.

WANG, S.; LU, G.Q.M., “CO₂ Reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique”. *Applied catalysis B: Environmental*. v. 16, pp. 269-277, 1998.

WANG, X., GORTE R., J., “A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria”, *Applied Catalysis A: General*, v. 224, pp. 209–218, 2002.

WENDT, H., GÖTZ, M., LINARDI M., “Tecnologia de células a combustível”, *Química Nova*, v. 23, n. 4, 2000.

ZHU, J., ZHANG, D., KING, K.D., “Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses”. *Fuel*, n. 80, pp. 899-905, 2001.

APÊNDICE I

Tabela I.1 - Fragmentos correspondentes às espécies analisadas no TPSR.

Espécie	m
He	4
H ₂	2
CO	28
O ₂	32
H ₂ O	18
CO ₂	44
etano	30
propano	29
metano	16
butano	58

A partir dos valores apresentados na Tabela I.1, para este conjunto de fragmentos, pode-se obter o seguinte sistema de equações:

Butano:

$$I_{58} \times 100/12,3$$

Propano:

$$I_{29} - \text{Butano} \times 0,442 - \text{Etano} \times 0,2170 - \text{CO} \times 0,011$$

Etano:

$$(I_{30} - \text{Butano} \times 0,01 - \text{Propano} \times 0,021) \times 100/26,20$$

Metano

$$I_{16} - \text{CO}_2 \times 0,0850 - \text{H}_2\text{O} \times 0,011 - \text{O}_2 \times 0,114$$

CO₂:

$$I_{44} - \text{Butano} \times 0,2620 - \text{Propano} \times 0,033$$

CO:

$I_{28} - \text{Etano} - \text{CO}_2 \times 0,114 - \text{Propano} \times 0,5910 - \text{Butano} \times 0,326$

O₂:

I₃₂

H₂O:

I₁₈

H₂:

I₂

Onde I é igual a intensidade do sinal do E.M..