

OXIDAÇÃO PARCIAL DO PROPANO COM CATALISADORES ÓXIDOS DE
VANÁDIO E CÉRIO.

Carlos Alberto das Chagas Junior

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^ª. Lídia Chaloub Dieguez, D. Sc.

Prof. Martin Schmal, D. Ing.

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D. Sc.

Dra. Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, D. Sc.

RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL

ABRIL DE 2008

CHAGAS JUNIOR, CARLOS ALBERTO DAS

Oxidação parcial do propano com catalisadores óxidos de vanádio e cério [Rio de Janeiro] 2008

XIX, 105 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2008)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Catalisadores Óxidos
2. Oxidação Parcial
3. Propano

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“O destino não é uma questão de sorte, é uma questão de escolha; não é algo a se esperar, é algo a se conquistar”

William Jennings Bryan

DEDICATÓRIA

Dedico esta conquista aos meus Pais, Carlos e Arlete pelo incentivo, confiança e amor incondicionais e as minhas irmãs, Fabiana e Fernanda e a minha sobrinha Andressa.

“Que é melhor se sofrer junto que viver feliz sozinho”

Vinicius de Moraes

AGRADECIMENTOS

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

Aos meus orientadores Martin Schmal e Lídia Dieguez pelos ensinamentos, companheirismo, amizade e muita paciência durante todo o desenvolvimento desta dissertação.

Aos técnicos do laboratório do NUCAT: no anexo; ao Célio, Antônio Roberto, Sérgio e, em especial, ao Ayr pela constante ajuda nos ajustes da unidade; e no I-2000, ao Sidnei, à Leila, ao Carlos André, ao Ricardo, ao Bruno e ao Anacleto o meu muito obrigado, pela ajuda na realização das análises e resolução de problemas.

Aos companheiros do laboratório NUCAT-anexo; Bárbara, Clarissa, Dora, Fábio, Nilson, Robert e, em especial, ao André e ao Wagner pela ajuda constante nas dúvidas sempre presentes durante a realização deste trabalho.

A todos os amigos do PEQ pelo excelente convívio durante toda essa trajetória

Aos companheiros de apartamento na Rua Barata Ribeiro nº99 Aptº1102: Fábio, João Paulo e Robinson e pelo excelente convívio e amizade, enfim, por tudo. Nunca vou esquecer estes momentos maravilhosos que passei com vocês, obrigada mesmo por tudo.

Aos inesquecíveis amigos da UF-RURAL-RJ e ao pessoal da minha turma 2001/II.

A CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

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

“Só enquanto eu respirar vou me lembra de vocês...”

Fernando Anitelli

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

OXIDAÇÃO PARCIAL DO PROPANO COM CATALISADORES ÓXIDOS DE VANÁDIO E CÉRIO.

Carlos Alberto das Chagas Junior

Abril/2008

Orientadores: Martin Schmal

Lídia Chaloub Dieguez

Programa: Engenharia Química

A oxidação parcial do propano foi estudada com óxidos de vanádio e cério isolados e o óxido misto. Os catalisadores foram preparados por diferentes métodos. O V_2O_5 foi obtido por decomposição o CeO_2 pelo método da precipitação e o $CeVO_4$ pelo método de complexação com ácido cítrico. Os catalisadores foram avaliados na reação em questão e caracterizados por medidas de difração e fluorescência de raios X (DRX, FRX), redução à temperatura programada (TPR) e análises térmicas (TG/DTA) e textural. Nos testes catalíticos o óxido misto $CeVO_4$ apresentou um desempenho superior na produção e seletividade em hidrogênio quando comparado com os óxidos isolados. A geração de hidrogênio para o óxido misto deve-se em grande parte à reação de oxidação parcial do propano ($C_3H_8 + 1.5O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2$). O óxido de vanádio (V_2O_5) e o óxido misto ($CeVO_4$) apresentaram desativação, enquanto o óxido de cério (CeO_2) foi estável durante todo tempo de reação. As caracterizações e procedimentos adotados, antes e após as reações, permitiram a determinação das estruturas destes óxidos isolados e do óxido misto sintetizado e avaliar as mudanças ocorridas nos catalisadores durante a reação.

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

PARTIAL OXIDATION OF PROPANE WITH VANADIUM AND CERIUM
OXIDES CATALYSTS

Carlos Alberto das Chagas Junior

April/2008

Advisors: Martin Schmal

Lídia Chaloub Dieguez

Department: Chemical Engineering

The partial oxidation of propane was studied with vanadium and cerium oxides isolated and mixed oxide. The catalysts were prepared by different methods. The V_2O_5 was obtained by decomposition, CeO_2 by precipitation and $CeVO_4$ by the complexation method with citric acid. The catalysts were evaluated in the reaction mentioned above and characterized by X-ray diffraction measurements and fluorescence (XDR, XFR), reduction in thermal programmed reduction (TPR) and thermal (TG/DTA) and textural analysis. In the catalytic measurements, the mixed oxide $CeVO_4$ showed upper performance for the production and selectivity of hydrogen, if compared to the oxides isolated. The hydrogen production for this mixed oxide was attributed to the partial oxidation of propane reaction ($C_3H_8 + 1.5O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2$). The vanadium oxide (V_2O_5) and mixed oxide ($CeVO_4$) showed a deactivation, while the cerium oxide (CeO_2) was stable during all reaction time. The characterizations and procedures adopted before and after the reactions allowed the determination of the structure of these isolated oxides and mixed oxide synthesized and the evaluation of changes occurred on the catalysts during the reaction.

SUMÁRIO

Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xvii

Capítulo I: Introdução

<i>I.1 Relevância da Pesquisa</i>	1
<i>I.2 Estrutura da Dissertação</i>	3

Capítulo II : Revisão Bibliográfica

<i>II.1 Rotas para a geração de hidrogênio</i>	4
<i>II.2 Catalisadores usados na geração de hidrogênio</i>	5
<i>II.2.1 Catalisadores a base de metais não nobres</i>	6
<i>II.2.1.1 Formação de coque</i>	14
<i>II.2.2 Catalisadores a base de metais nobres</i>	17
<i>II.2.3 Catalisadores óxidos com propriedade redox</i>	27

Capítulo III : Materiais e Métodos

<i>III.1 Introdução</i>	37
<i>III.2 Metodologia</i>	37
<i>III.2.1 Preparação dos Catalisadores</i>	37
<i>III.2.1.1 Método de Complexação</i>	37
<i>III.2.1.2 Método de Precipitação</i>	40
<i>III.2.1.3 Método de Decomposição</i>	41
<i>III.2.2 Caracterização dos Catalisadores</i>	41
<i>III.2.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	41
<i>III.2.2.2 Caracterização Textural</i>	41
<i>III.2.2.3 Difração de Raios X (DRX)</i>	41
<i>III.2.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)</i>	42
<i>III.2.2.5 Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	43

<i>III.2.3 Testes Catalíticos.....</i>	44
<i>III.2.3.1 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR).....</i>	44
<i>III.2.3.2 Unidade de Testes Catalíticos Isotérmicos (UTCI).....</i>	45
<i>III.2.3.2.1 Equipamento Utilizado.....</i>	45
<i>III.2.3.2.2 Metodologia Experimental.....</i>	46
<i>III.2.3.2.3 Procedimento Experimental.....</i>	46
<i>III.2.4 Estudo Termodinâmico.....</i>	47
Capítulo IV : Resultados e Discussão	
<i>IV.1 Caracterização dos Catalisadores.....</i>	48
<i>IV.1.1 Fluorescência de Raios X e Análise Textural.....</i>	48
<i>IV.1.2 Difração de Raios X.....</i>	50
<i>IV.1.3 Redução à Temperatura Programada (TPR).....</i>	54
<i>IV. 2 Avaliação Catalítica e Caracterização dos Catalisadores Usados.....</i>	59
<i>IV.2.1 Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR).....</i>	59
<i>IV.2.2 Testes catalíticos isotérmicos.....</i>	66
<i>IV.3 Desativação dos catalisadores.....</i>	75
Capítulo V : Conclusões e Sugestões	
<i>V.1 Conclusões.....</i>	81
<i>V.2 Sugestões.....</i>	82
Referências Bibliográficas.....	83
Apêndices.....	90

Lista de Figuras

- Figura II.1:** Conversão do metano em função da temperatura para catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 , ZrO_2 e SiO_2 com razões $H_2O/CH_4=2,5$ e $O_2/CH_4=0,1$ sendo a velocidade espacial $(SV)=7200 h^{-1}$ (AYABE et al., 2003)..... 7
- Figura II.2:** Imagens de MEV do catalisador 10% Ni/ Al_2O_3 após reação a 600 °C e com $WHSV=7200 h^{-1}$. (a) reação de oxidação parcial, (b) reação de reforma autotérmica (AYABE et al., 2003)..... 8
- Figura II.3:** Performace catalítica a $T=600 °C$ do catalisador Ni/SiC com diferentes teores de Ni e razão $O_2/CH_4=0,5$ sendo $W/F=5,0 \times 10^{-4} g_{cat} \cdot min \cdot mL^{-1}$ (SUN et al., 2005)..... 8
- Figura II.4:** Conversão do metano em $T=900 °C$, razão $H_2O/CH_4=1$ e $W/F=5,0 \times 10^{-4} g_{cat} \cdot min \cdot mL^{-1}$ (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2005)..... 9
- Figura II.5:** Difrátogramas de raios X dos catalisadores 8% Ni/ CeO_2-ZrO_2 (1), 8% Ni/ $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$ (2) e 8% Ni/ Al_2O_3 (3) (DAJIANG et al., 2007)..... 10
- Figura II.6:** Conversão do metano em função da temperatura. Símbolos: 8% Ni/ CeO_2-ZrO_2 (1), 8% Ni/ Al_2O_3 (2) e 8% Ni/ $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$ (3) (DAJIANG et al., 2007) 11
- Figura II.7:** Conversão do metano com o tempo em $T=750 °C$. Símbolos: 8% Ni/ CeO_2-ZrO_2 (1), 8% Ni/ Al_2O_3 (2) e 8% Ni/ $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$ (3) (DAJIANG et al., 2007) 11

Figura II.8: Efeito da adição de Ca na performance do catalisador 6% Co/Al ₂ O ₃ na oxidação parcial do metano para geração de gás de síntese em T=750 °C com razão O ₂ /CH ₄ =0,5 sendo W/F=8,3x10 ⁻² g.h.mL ⁻¹ (GAO et al., 2008).....	12
Figura II.9: Atividade catalítica com a temperatura do catalisador 10% NiO/Ce _x Ti _{1-x} O ₂ para diferentes valores de x. Símbolos: (■) x=0; (●) x=0,25; (▲) x=0,5; (▼) x=0,75 e (◆) x=1 (ZHANG et al., 2006).....	13
Figura II.10: Difractogramas de raios X dos catalisadores para diferentes valores de x 10% NiO/TiO ₂ (A); 10% NiO/Ce _{0.25} Ti _{0.75} O ₂ (B); 10% NiO/Ce _{0.5} Ti _{0.5} O ₂ (C); 10% NiO/Ce _{0.75} Ti _{0.25} O ₂ (D) e 10% NiO/CeO ₂ (E) (ZHANG et al. 2006).....	14
Figura II.11: Condutividade iônica em função da temperatura para catalisadores suportados em CeO ₂ dopada (SALAZAR et al., 2006).....	16
Figura II.12: Quantidade de carbono formada para diferentes valores da relação O/C, na oxidação parcial do metano a 700°C (SALAZAR et al., 2006).....	16
Figura II.13. Influência do cério na oxidação parcial do propano com razão O ₂ /C ₃ H ₈ =2,5, W/F=1,83x10 ⁻³ g.min.mL ⁻¹ e composição de entrada de 0,5% C ₃ H ₈ , 1,25% O ₂ e 98,25% He (FARIA, 2007).....	17
Figura II.14: Conversão de metano em função do tempo e seletividade para a formação de H ₂ em T=1073 K , WHSV=520 h ⁻¹ e O ₂ /CH ₄ =0,5 das amostras 1,5% Pt/Al ₂ O ₃ -673 K, 1,5% Pt/Al ₂ O ₃ -973 K. (MATTOS et al., 2002).....	19
Figura II.15: Atividade e seletividade em H ₂ das amostras 1,5% Pt/ZrO ₂ e 1,5% Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ a 800 °C com razão O ₂ /CH ₄ =0,5 sendo WHSV=520 h ⁻¹ . (MATTOS et al., 2002).....	20
Figura II.16: Difractogramas de raios X dos catalisadores 1,5% Pt/ZrO ₂ e 1,5% Pt/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂ calcinados a 800 °C (MATTOS et al., 2002).....	21

- Figura II.17a:** Conversão do propano e oxigênio e seletividade dos principais produtos em função da temperatura para reação de oxidação parcial com $O/C=2$ (SILBEROVA et al., 2005)..... 22
- Figura II.17b:** Conversão do propano e oxigênio e seletividade dos principais produtos em função da temperatura para reação de reforma oxidativa com $H_2O/O_2=2$ (SILBEROVA et al., 2005)..... 23
- Figura II.18:** Conversão do CH_4 (símbolos fechados) e do O_2 (símbolos abertos) para os diferentes catalisadores com razão $O_2/CH_4=0,5$ e $WHSV=99,00 h^{-1}$. Símbolos: (■)0,5% Rh/Ce-ZrO₂; (◆) 0,5% Rh/Ce_{0,9}La_{0,1}O₂; (▲)0,2% Rh/ZrO₂; (▼)0,5% Rh/ZrO₂ e (●)1% Rh/ZrO₂ (ERIKSSON et al., 2005)..... 24
- Figura II.19:** Difrátogramas de raios X dos catalisadores 0,5% Rh/Ce-ZrO₂ (com 17,5% em CeO₂), 0,5% Rh/Ce_{0,9}La_{0,1}O₂, 1% Rh/ZrO₂, 0,5% Rh/ZrO₂, 0,2% Rh/ZrO₂ e CeO₂ após calcinação a 800 °C (ERIKSSON et al., 2005)..... 25
- Figura II.20:** Seletividade para a formação de H₂ na reação de reforma com GLP a 900 °C com razão $H_2O/C=1,45$ e $W/F=5x10^{-4} g_{cat}.min.mL^{-1}$. Símbolos: (●) CeO₂(HSA), (○) CeO₂(LSA), e (▲) Ni/Al₂O₃ (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2006)..... 29
- Figura II.21a:** Seletividade dos produtos e concentração de H₂ em função da temperatura, para o catalisador V₂O₅ mássico com $W/F=3,15x10^{-2} g_{cat}.min.mL^{-1}$ e $O_2/C_3H_8=1$. Símbolos: oxigenados (□), propileno (▲), CO (*), CO₂ (x) e H₂ (●) (BALLARINI et al., 2006a)..... 31
- Figura II.21b:** Seletividade dos produtos e concentração de H₂ em função da temperatura, para o catalisador 15% V₂O₅/SiO₂ com $W/F=3,15x10^{-2} g_{cat}.min.mL^{-1}$ e $O_2/C_3H_8=1$. Símbolos: oxigenados (□), propileno (▲), CO (*), CO₂ (x) e H₂ (●) (BALLARINI et al., 2006a)..... 32

Figura II.21c: Seletividade dos produtos e concentração de H_2 em função da temperatura, para o catalisador $15\% V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ com $W/F=3,15 \times 10^2 g_{cat}.min.mL^{-1}$ e $O_2/C_3H_8=1$. Símbolos: oxigenados (\square), propileno (\blacktriangle), CO (*), CO_2 (x) e H_2 (\bullet) (BALLARINI et al., 2006a).....	32
Figura II.22: Conversão de propano (\blacklozenge), conversão do oxigênio (\blacksquare). Seletividade dos produtos e concentração de H_2 em função da temperatura, para o V_2O_5 mássico com $W/F=3,15 \times 10^2 g_{cat}.min.mL^{-1}$ e $O_2/C_3H_8=1$. Símbolos: oxigenados (\square), propileno (\blacktriangle), CO (*), CO_2 (x) e H_2 (\bullet) (BALLARINI et al., 2006b).....	33
Figura II.23: Análise de DRX dos catalisadores com diferentes razões Ce/V. Símbolos: Ce/V > 1 (Ce3V1), Ce/V=1 (Ce2V2), Ce/V < 1 (Ce1V3) (YASYERLI et al., 2006).....	34
Figura II.24: Perfis de TPR das amostras Ce2V2 e CeO_2 (YASYERLI et al., 2006).....	35
Figura III.1: Esquema de preparação do $CeVO_4$ pelo método de complexação.....	38
Figura III.2: Esquema de preparação do CeO_2 pelo método de precipitação.....	40
Figura IV.1: Difractogramas dos catalisadores V_2O_5-C e V_2O_5-S . Símbolos: (\blacklozenge) V_2O_5 (JCPDS41-1426), (\blacklozenge) VO_2 (JCPDS33-1441), (\blacklozenge) V_2O_3 (JCPDS34-0187).....	50
Figura IV.2: Difractogramas dos catalisadores $CeVO_4$ e CeO_2 . Símbolos: (\blacklozenge) $CeVO_4$ (JCPDS12-0757), (\blacklozenge) CeO_2 (JCPDS34-0394).....	52
Figura IV.3: Perfis de TPR dos catalisadores V_2O_5-C e V_2O_5-S	54
Figura IV.4: Perfis de TPR-1 e TPR-2 do catalisador CeO_2	56

Figura IV.5: Perfis de TPR-1e TPR-2 do catalisador CeVO ₄	57
Figura IV.6: Difratoograma do catalisador CeVO ₄ após TPR-2. Símbolos: (♦)CeVO ₃ (JCPDS25-0307), (◆)CeO ₂ (JCPDS34-0394).....	58
Figura IV.7.: Perfil de TPSR do catalisador V ₂ O ₅ -C para razão O ₂ /C ₃ H ₈ =1.....	60
Figura IV.8: Difratoograma do catalisador V ₂ O ₅ -C após TPSR a T=500 °C. Símbolos: (◆) V ₂ O ₅ (JCPDS41-1426), (♦) VO ₂ (JCPDS33-1441), (◆) V ₂ O ₃ (JCPDS34-187).....	62
Figura IV.9: Difratoograma do catalisador V ₂ O ₅ -C após TPSR até T=500 °C passadas 2 horas de reação. Símbolos: (♦) VO ₂ (JCPDS33-1441), (◆) V ₂ O ₃ (JCPDS34-187).....	63
Figura IV.10: Perfil de TPSR do catalisador CeVO ₄ para razão O ₂ /C ₃ H ₈ =1.....	64
Figura IV.11: Difratoograma do catalisador CeVO ₄ após TPSR a T=500 °C passada 2 horas de reação . Símbolos: (◆)CeVO ₄ (JCPDS12-0757), (◆)CeO ₂ (JCPDS34-0394).....	66
Figura IV.12: Conversão do propano em função do tempo para testes realizados com diferentes vazões volumétricas. Condições: T=500 °C, W/F=1,7x10 ⁻³ g.min.mL ⁻¹ e razão O ₂ /C ₃ H ₈ =1.....	67
Figura IV.13: Conversão do propano e oxigênio em função do tempo de reação para os catalisadores: V ₂ O ₅ -C (a), CeO ₂ (b) e CeVO ₄ (c).Condições: T=500 °C, W/F=1,7x10 ⁻³ g.min.mL ⁻¹ e razão O ₂ /C ₃ H ₈ =1.....	68

Figura IV.14: Composição molar dos principais produtos em base isenta de He e H ₂ O para os testes realizados para os catalisadores: V ₂ O ₅ -C (a), CeO ₂ (b) e CeVO ₄ (c). Condições (T=500 °C, W/F=1,7x10 ⁻³ g.min.mL ⁻¹ e razão O ₂ /C ₃ H ₈ =1).....	69
Figura IV.15: Seletividade dos principais produtos em base isenta de He e H ₂ O para os testes realizados para os catalisadores: V ₂ O ₅ -C (a), CeO ₂ (b) e CeVO ₄ (c). Condições (T=500 °C, W/F=1,7x10 ⁻³ g.min.mL ⁻¹ e razão O ₂ /C ₃ H ₈ =1).....	72
Figura IV.16: Razão H ₂ /CO em base isenta de He e H ₂ O para os testes realizados para os catalisadores: Condições (T=500 °C, W/F=1,7x10 ⁻³ g.min.mL ⁻¹ e razão O ₂ /C ₃ H ₈ =1).....	74
Figura IV.17: Difratoograma do catalisador V ₂ O ₅ -C após teste catalítico. Condições: T=500 °C, W/F=1,7x10 ⁻³ g _{cat} .min.mL ⁻¹ e tempo de reação igual a 190 minutos. Símbolos: (♦) V ₂ O ₅ (JCPDS41-1426), (◆) VO ₂ (JCPDS43-1051), (◆) V ₆ O ₁₃ (JCPDS27-1318).....	76
Figura IV.18: Difratoograma do catalisador CeVO ₄ após teste catalítico. Condições: T=500 °C, W/F=1,7x10 ⁻³ g _{cat} .min.mL ⁻¹ e tempo de reação igual a 190 minutos. Símbolos: (◆)CeVO ₄ (JCPDS12-0757), (◆)CeO ₂ (JCPDS34-0394).....	77
Figura IV.19: Perfis de TG e DTA do catalisador CeVO ₄ em atmosfera de N ₂ antes da reação (“fresco”) e após 120 minutos de reação (“envelhecido”).....	78
Figura IV.20: Perfis de TG e DTA do catalisador CeVO ₄ em atmosfera de O ₂ antes da reação (“fresco”) e após 120 minutos de reação (“envelhecido”).....	79
Figura A.1.1: DRX do padrão CeO ₂ (Sigma – Aldrich).....	91
Figura A.3.1: Difratoograma padrão JCPDS12-0757 do CeVO ₄	95
Figura A.3.2: Difratoograma padrão JCPDS34-0394 do CeO ₂	95

<i>Figura A.3.3: Difratoograma padrão JCPDS41-1426 do V_2O_5.....</i>	96
<i>Figura A.3.4: Difratoograma padrão JCPDS27-1318 do V_6O_{13}.....</i>	96
<i>Figura A.3.5: Difratoograma padrão JCPDS43-1051 do VO_2.....</i>	97
<i>Figura A.3.6: Difratoograma padrão JCPDS33-1441 do VO_2.....</i>	97
<i>Figura A.3.7: Difratoograma padrão JCPDS34-0187 do V_2O_3.....</i>	98
<i>Figura A.3.8: Difratoograma padrão JCPDS25-0307 do $CeVO_3$.....</i>	98

Lista de Tabelas

Tabela II.1: Atividade catalítica do 1,13% Pt/CeO ₂ na reforma autotérmica do propano na temperatura de 650 °C e WHSV=5000 h ⁻¹ (PINO et al., 2006).....	26
Tabela II.2: Propriedades texturais do Ce-V e do CeO ₂ . Simbolos: Ce/V > 1 (Ce3V1); Ce/V=1 (Ce2V2); Ce/V < 1 (Ce1V3) (YASYERLI et al., 2006)	34
Tabela III.1: Condições nas análises de TPSR.....	44
Tabela III.2: Condições da análise cromatográfica.....	46
Tabela IV.1: Resultado da análise de FRX para o V ₂ O ₅ -C.....	48
Tabela IV.2: Resultado da análise de FRX para o CeVO ₄	48
Tabela IV.3: Resultados da análise textural dos catalisadores.....	49
Tabela IV.4: Resultados da análise de refinamento.....	52
Tabela IV.5: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX.....	53
Tabela IV.6: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX (PADILHA, 2007).....	54
Tabela IV.7: Resultados da quantificação dos perfis de TPR do V ₂ O ₅ -C e V ₂ O ₅ -S.....	55
Tabela IV.8: Resultados da quantificação dos perfis de TPR-1 e TPR-2 do CeO ₂ e CeVO ₄	58
Tabela IV.9: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX.....	59

Tabela IV.10: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX.....	65
Tabela IV.11: Composição molar dos produtos obtidos por reação de craqueamento (reação 23) para todos os catalisadores.....	69
Tabela IV.12: Seletividades iniciais dos catalisadores na isoconversão ($X=23\%$). Condições: $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e razão $O_2/C_3H_8=1$	73
Tabela IV.13: Resultado da simulação termodinâmica em base isenta de He e H_2O . Condições: $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e razão $O_2/C_3H_8=1$).....	75
Tabela IV.14: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX do V_2O_5-C após testes catalíticos.....	77
Tabela IV.15: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX do $CeVO_4$ após testes catalíticos.....	78
Tabela A.4.1: Conversão do propano e oxigênio (em porcentagem molar) para os catalisadores V_2O_5-C , CeO_2 e $CeVO_4$	99
Tabela A.4.2: Composição molar dos compostos em base livre de He e H_2O para o catalisador V_2O_5-C	99
Tabela A.4.3: Composição molar dos compostos em base livre de He e H_2O para o catalisador $V_2O_5-C^*$	100
Tabela A.4.4: Composição molar dos compostos em base livre de He e H_2O para o catalisador $CeVO_4$ (1ª análise).....	100
Tabela A.4.5: Composição molar dos compostos em base livre de He e H_2O para o catalisador $CeVO_4$ (2ª análise).....	101

Tabela A.4.6: Composição molar dos compostos em base livre de He e H ₂ O para o catalisador CeO ₂	101
Tabela A.4.7: Seletividade em porcentagem dos produtos em base livre de He e H ₂ O para o catalisador V ₂ O ₅ -C.....	102
Tabela A.4.8: Seletividade em porcentagem dos produtos em base livre de He e H ₂ O para o catalisador V ₂ O ₅ -C*	102
Tabela A.4.9: Seletividade em porcentagem dos produtos em base livre de He e H ₂ O para o catalisador CeO ₂	103
Tabela A.4.10: Seletividade em porcentagem dos produtos em base livre de He e H ₂ O para o catalisador CeVO ₄	103
Tabela A.4.11: Seletividade em porcentagem dos produtos em base livre de He e H ₂ O para o catalisador CeVO ₄	104
Tabela A.5.1: Fatores de calibração dos componentes.....	105

Capítulo I: Introdução

I.1 Relevância da Pesquisa

Já não é recente o sonho de uma economia global independente do petróleo e a esperança para a realização deste sonho é possível a partir da inovadora tecnologia das células a combustível. Esses equipamentos são capazes de converter energia química de certos combustíveis em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com alta eficiência e confiabilidade, e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais. O hidrogênio tem sido apontado como o melhor combustível para células a combustível, devido à sua capacidade de gerar energia elétrica livre da formação de depósitos de carbono e sem geração de CO₂ e isso muito tem a contribuir com o meio ambiente, pois o único subproduto obtido com a queima do hidrogênio é a água. Além de ser considerado o combustível do futuro, o hidrogênio é utilizado em vários processos químicos e petroquímicos como matéria prima, e frente a estas razões tem despertado grandes interesses pela sua produção, sendo alvo de inúmeras pesquisas na área (PENA *et al.*, 1996, ARMOR, 1999).

Entretanto, as células a combustível ainda terão de enfrentar grandes desafios, como os elevados custos de desenvolvimento e de infra-estrutura. Além disso, a combinação de combustão e eletricidade, também chamada de hibridização, será a tecnologia dominante pelos próximos 20 anos. É importante ressaltar que, o desenvolvimento de veículos elétricos e a maturação desta nova tecnologia serão alcançados apenas por meio de parcerias, que devem reunir governo, fabricantes e universidades. Cabe ainda salientar a importância de políticas públicas que induzam o desenvolvimento de novas tecnologias que possam atender as novas exigências na legislação ambiental.

A viabilidade e a seleção do processo de produção de hidrogênio dependem de fatores como escala de produção, localização, disponibilidade da matéria-prima e utilização do hidrogênio. Dentre as diferentes rotas reacionais utilizadas para a geração de hidrogênio a oxidação parcial tem se mostrado bem atrativa, pois apresenta como

vantagens o fato de ser levemente exotérmica e de produzir uma apreciável quantidade de hidrogênio, além de apresentar um custo menor quando comparada a outras rotas, como a reforma a vapor e a reforma autotérmica. Entre os vários combustíveis primários que têm sido estudados o propano é um combustível que se mostra bastante viável, já que pode ser obtido a partir do GLP (mistura 40% C_3H_8 e 60% C_4H_{10}), podendo ser facilmente transportado e armazenado (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2006). Além disso, devido a sua composição com cadeias alifáticas curtas C3-C4, ausência de enxofre e outros átomos eletronegativos, o GLP apresenta algumas vantagens significativas em relação a outros hidrocarbonetos mais pesados, especialmente em termos de desativação dos catalisadores por formação de coque e envenenamento por enxofre durante reações de oxidação parcial e reforma (CORBO e MIGLIARDINI, 2007).

Os avanços tecnológicos desses processos dependem dos avanços científicos que envolvem as reações químicas superficiais e interfaciais e dos materiais catalíticos. O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio. Procuram-se novos materiais, que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica para suportar as severas condições de reação, tendo em vista que as reações são suscetíveis à formação de carbono na superfície catalítica (TRIMM, 1999), que são fatores agravantes para a desativação do catalisador.

Vários catalisadores têm sido estudados com o objetivo de se obter um material com propriedades como as descritas anteriormente, além de possuírem um baixo custo. Dentre os catalisadores estudados os metais nobres mostraram melhor desempenho quando comparados aos metais não-nobres, como por exemplo, o níquel, pois este último pode desativar devido à deposição de carbono. No entanto, o alto custo dos metais nobres torna atrativo o contínuo desenvolvimento de catalisadores eficientes, mas com um menor custo. Um dos desafios consiste na busca de catalisadores que apresentem uma maior atividade e seletividade em hidrogênio, mas com uma maior resistência à deposição de coque. Dessa forma, uma classe de catalisadores considerada promissora são os óxidos com propriedade redox.

Este trabalho se propõe a estudar a oxidação parcial do propano com catalisadores óxidos redutíveis e óxidos mistos, procurando entender as mudanças que ocorrem sobre a estrutura e fases ativas durante a reação. Pretende-se comparar o desempenho dos óxidos de cério e vanádio isolados com o óxido misto sobre a formação de hidrogênio e a distribuição de produtos.

I.2 Estrutura da Dissertação.

Este trabalho é constituído por cinco capítulos. Neste primeiro são apresentados os objetivos da dissertação e o marco tecnológico em que se enquadram os resultados previstos.

No Capítulo II, o leitor encontra informação detalhada sobre as principais rotas de produção de hidrogênio, destacando-se a oxidação parcial. É descrito também o desempenho dos catalisadores utilizados na formação de hidrogênio, destacando-se nesta linha aqueles contendo como fase ativa tanto metais nobres quanto metais não-nobres e os que utilizam óxidos com propriedade redox.

A metodologia usada na preparação dos catalisadores, assim como as caracterizações e os testes catalíticos realizados para a elaboração desta dissertação são descritos no Capítulo III.

Finalmente, no Capítulo IV, são apresentados os resultados e uma discussão do trabalho, consistente com os objetivos buscados.

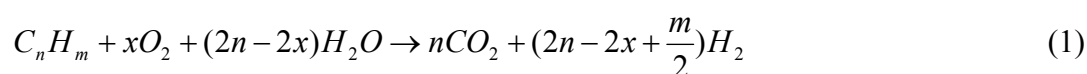
Já no Capítulo V, são apresentadas as conclusões do trabalho e também são feitas sugestões para estudos posteriores.

Capítulo II : Revisão Bibliográfica

II.1 Rotas para a geração de hidrogênio

O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes processos, a escolha de uma determinada fonte para a produção de hidrogênio depende de fatores locais, como a localização da matéria-prima, a disponibilidade de reservas, os custos da extração e transporte, além de um estudo de impacto ambiental. A rota utilizada depende do desenvolvimento da tecnologia, investimento em infra-estrutura e localização da produção em relação aos principais centros consumidores (MCLELLAN, 2005). No presente trabalho serão apresentadas as principais rotas de geração de H₂ a partir de combustíveis fósseis.

A reforma autotérmica (reação 1), desenvolvida por Haldor Topsøe no final da década de 50, é uma reação na qual se realiza ao mesmo tempo a oxidação parcial (reação exotérmica) e a reforma a vapor (reação endotérmica) otimizando assim os custos energéticos da unidade industrial, pois o calor gerado na reação de oxidação é utilizado na reforma do hidrocarboneto remanescente. O processo é realizado na presença de um catalisador específico que controla a extensão relativa das reações de oxidação e reforma (AHMED, 1999, ARMOR, 1999).



Uma rota bem interessante é a reforma a vapor (reação 2), pois é provavelmente o método mais comum para a produção de hidrogênio na indústria de processos. Neste processo, vapor d'água reage com o hidrocarboneto ou álcool na presença de um catalisador específico para produzir hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono (AHMED, 1999). A grande vantagem da reforma a vapor é a alta concentração de hidrogênio que pode ser obtida. No entanto, o processo é endotérmico, necessitando de quantidades consideráveis de calor para a reação ser procedida (PETTERSON, 2001). Na atualidade, aproximadamente a metade da produção mundial de H₂ provém da

reforma do gás natural, mas hidrocarbonetos mais pesados como a nafta também são potenciais matérias-primas para a produção de hidrogênio (KORONEOS, 2004).



Outra rota bem interessante é a reforma a seco (reação 3), neste caso CO₂ reage com hidrocarbonetos gerando uma apreciável quantidade de H₂. No entanto, o processo é endotérmico, necessitando de uma quantidade considerável de calor para a reação ocorrer.



A oxidação parcial de hidrocarbonetos (reação 4) é uma rota bastante utilizada e com a vantagem de possuir um custo bem menor quando comparada com as demais, além de ser suavemente exotérmica. O processo, de natureza exotérmica, é baseado na combustão de misturas ricas em combustível (baixa razão ar/combustível), podendo ser utilizados hidrocarbonetos mais pesados. Nesse caso, água não é usada como carga e a utilização de hidrocarbonetos pesados pode resultar na formação de coque como subproduto, o que desativa o catalisador (ARMOR, 1999, PETTERSON, 2001).



II.2 Catalisadores usados na geração de hidrogênio

Na literatura existem diversos tipos de catalisadores utilizados para geração de H₂, utilizando-se também das mais diferentes formas de fase ativa. Diante deste contexto, para facilitar a compreensão por parte do leitor, vamos focar apenas os catalisadores que usam metais nobres, metais não nobres e os óxidos com propriedade redox como fase ativa, com intuito de mostrar as vantagens e desvantagens do uso destes materiais. Outro aspecto que fica bem elucidado nesta revisão é que a literatura é bem escassa no que se refere à oxidação parcial do propano, pois os diferentes trabalhos

na literatura reportam-se na maioria dos casos ao metano e os mecanismos disponíveis na literatura para o propano são apenas uma extensão dos mecanismos propostos para o metano, sem caracterizações superficiais que realmente comprovem o mecanismo proposto para o propano.

Apresentaremos primeiramente uma revisão focando o uso de catalisadores para geração de H₂ que utilizem como fase ativa metais não nobres e, posteriormente, a base de metais nobres e de óxidos com propriedade redox.

II.2.1 Catalisadores a base de metais não nobres

Catalisadores de níquel têm sido extensivamente usados devido a sua alta atividade e custo relativamente baixo. No entanto, para inibir a formação de coque, estes catalisadores têm sido modificados com óxidos de metais alcalinos ou de terras raras (LIU *et al.*, 2001, MIAO *et al.*, 1997), ou suportados sobre óxidos do tipo perovskitas (TAKEHIRA *et al.*, 2002).

ZHU *et al.* (2001) estudaram a aplicação de catalisadores de níquel, nos teores de 5, 10 e 20% suportados em céria dopada com 4% de lantânio, para a reação de oxidação parcial do metano. A reação foi realizada em temperaturas entre 500 e 700 °C, com razão O₂/CH₄=0,5 e W/F= 0,12 g_{cat}.s.mL⁻¹. Os autores verificaram que todos os catalisadores foram altamente ativos e seletivos em H₂ a temperaturas superiores a 550 °C. No entanto, somente o material com 5% Ni/Ce(La)O_x, com alta dispersão de níquel sobre o suporte, mostrou elevada resistência à deposição de carbono e, portanto, alta estabilidade sob condições de reação. Este efeito de resistência à deposição de carbono foi atribuído à facilidade de transferir oxigênio da céria para a interface do níquel, oxidando algumas espécies de carbono produzidas pela dissociação do metano sobre o níquel.

AYABE *et al.* (2003) avaliaram o desempenho de catalisadores 10% Ni em diferentes suportes, Al₂O₃, ZrO₂ e SiO₂, para a reação de reforma autotérmica do metano. Os autores observaram que as amostras 10% Ni/Al₂O₃ e 10% Ni/ZrO₂ apresentaram atividades catalíticas semelhantes. Já a amostra 10% Ni/SiO₂ apresentou uma conversão de metano mais baixa, como pode ser observado na Figura II.1. Os autores

atribuíram a baixa atividade do catalisador 10% Ni/SiO₂ a uma dissolução do óxido de níquel na matriz da sílica durante o processo de preparação.

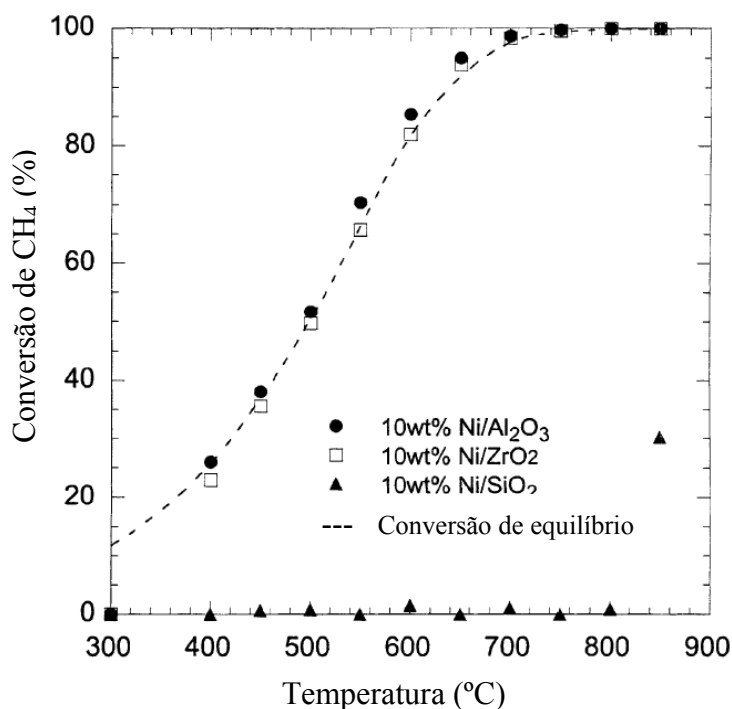


Figura II.1: Conversão do metano em função da temperatura para catalisadores de níquel suportados em Al₂O₃, ZrO₂ e SiO₂ com razões H₂O/CH₄=2,5, O₂/CH₄=0,1 e WHSV=7200 h⁻¹ (AYABE *et al.*, 2003).

Os autores também avaliaram o efeito da adição de H₂O na desativação, por formação de coque, do catalisador 10% Ni/Al₂O₃ através das reações de oxidação parcial e reforma autotérmica utilizando propano como combustível. Para tal, foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o catalisador após a reação, em condições de oxidação parcial, com O₂/C₃H₈=0,5, e com o catalisador após reforma autotérmica, com valores de O₂/C₃H₈=0,5 e H₂O/C₃H₈=1,5, conforme podemos observar através da Figura II.2. Segundo os autores, para amostra em condições de oxidação parcial houve uma formação de coque superior quando comparada com a amostra submetida a condições de reforma autotérmica, com a adição de H₂O. Isso, segundo os autores, é indicativo de que a adição de vapor é eficaz contra a formação de coque na superfície do catalisador.

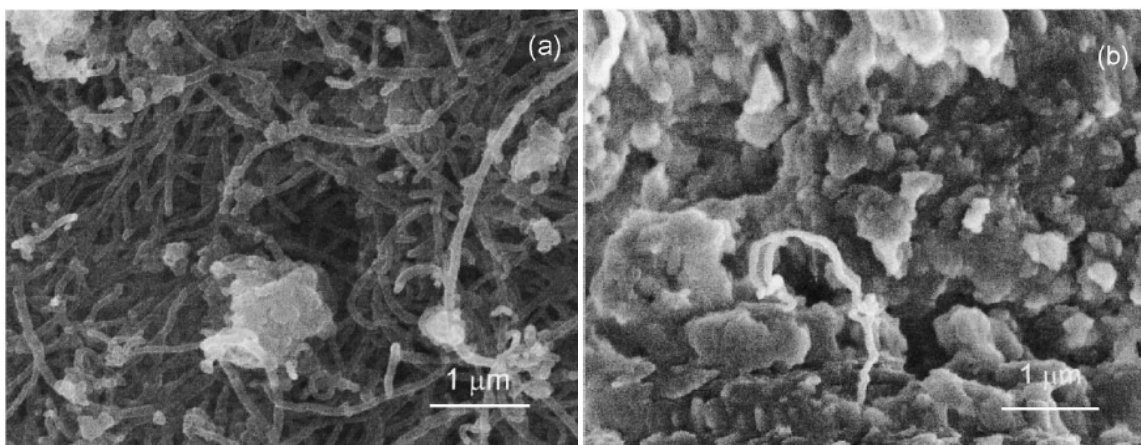


Figura II.2: Imagens de MEV do catalisador 10% Ni/Al₂O₃ após reação a 600 °C e com WHSV=7200 h⁻¹. (a) reação de oxidação parcial, (b) reação de reforma autotérmica (AYABE *et al.*, 2003).

SUN *et al.* (2005) estudaram catalisadores de Ni suportados em SiC com diferentes teores na oxidação parcial do metano. Os catalisadores avaliados neste trabalho foram 5% Ni/SiC; 10% Ni/SiC; 15% Ni/SiC e 20% Ni/SiC. Como pode ser observado na Figura II.3, o catalisador com maior teor de Ni apresentou melhor atividade inicial. No entanto, foi o que apresentou maior queda na atividade catalítica. Após a reação atingir o estado estacionário, o catalisador 10% Ni/SiC obteve maior atividade entre os catalisadores investigados.

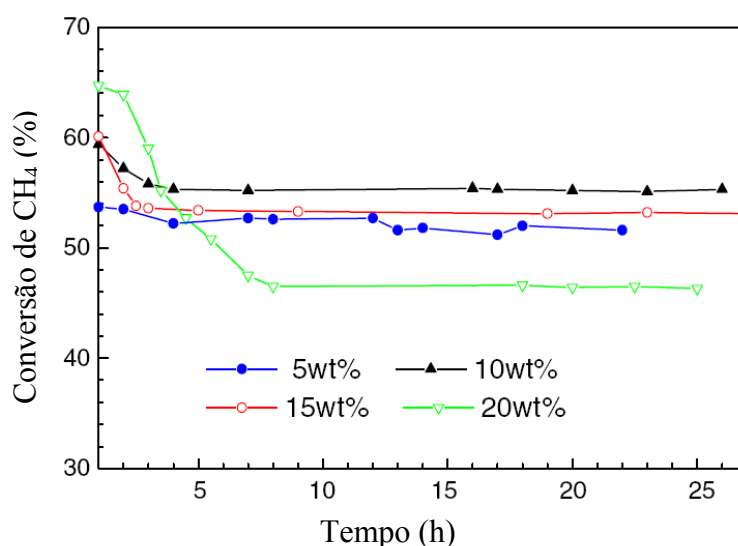


Figura II.3: Performance catalítica a T=600 °C do catalisador Ni/SiC com diferentes teores de Ni e razão O₂/CH₄=0,5 sendo W/F=5,0x10⁻⁴ g_{cat}.min.mL⁻¹ (SUN *et al.*, 2005).

Segundo os autores, esta reação é fortemente dependente do tamanho e quantidade das partículas de níquel. Logo, o aumento do teor de Ni em um determinado intervalo faz com que o catalisador exiba uma alta atividade inicial. No entanto, essas partículas de níquel coalescem durante o decorrer da reação, formando partículas maiores. Como resultado, a atividade catalítica diminui drasticamente após algumas horas de reação. Em contrapartida, as partículas de níquel para os catalisadores com baixos teores são mais difíceis de coalescer, por isso o catalisador mantém a atividade ao longo da reação.

LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2005) avaliaram o desempenho dos catalisadores 5% Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂, com valores de x=0,25; 0,5; 0,75 e 1 e compararam com o convencional 5% Ni/Al₂O₃ na reação de reforma a vapor do metano. A reação foi realizada em T=900 °C, com razão H₂O/CH₄=1 e W/F=5,0x10⁻⁴ g_{cat}.min.mL⁻¹. Os autores observaram (Figura II.4) que entre os catalisadores com diferentes valores de x, o 5% Ni/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ apresentou melhor performance em termos de atividade e estabilidade. Quando comparado com o 5% Ni/Al₂O₃, o catalisador 5% Ni/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ apresentou uma atividade menor, que pode estar associada a sua menor área específica. Porém, o catalisador 5% Ni/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ foi mais estável do que o 5% Ni/Al₂O₃. Segundo os autores, essa maior estabilidade é devido a um aumento da mobilidade do oxigênio da céria com a incorporação do zircônio.

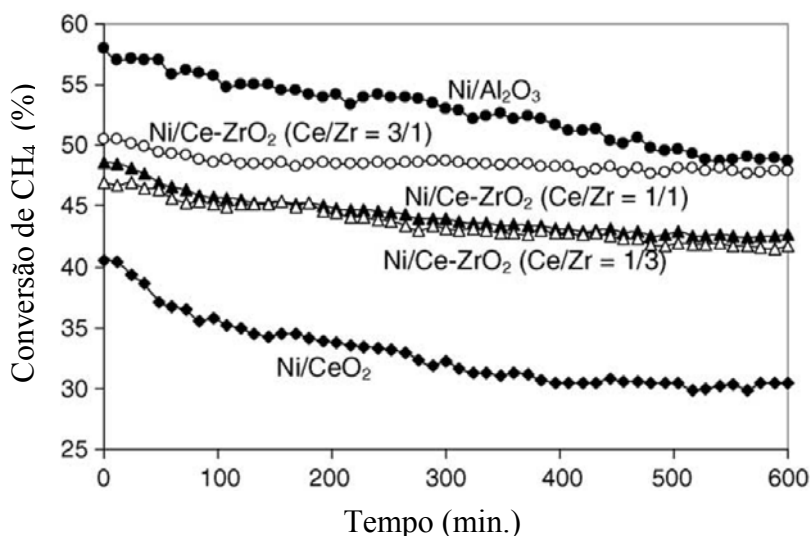


Figura II.4: Conversão do metano em T=900 °C, razão H₂O/CH₄=1 e W/F=5,0x10⁻⁴ g_{cat}.min.mL⁻¹ (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2005).

Um estudo com catalisadores de níquel, com teor de 8% suportado em diferentes óxidos, na reação de oxidação parcial do metano foi realizado por DAJIANG *et al.* (2007). Neste trabalho os suportes avaliados foram $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ e Al_2O_3 . Os resultados de DRX reportados pelos autores, como podemos observar na Figura II.5, revelaram que para os catalisadores 8% Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 8% Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ foi somente detectada a estrutura do tipo fluorítica. Os picos relacionados à ZrO_2 e Al_2O_3 não foram detectados por DRX na faixa de 2θ entre 10 e 90° .

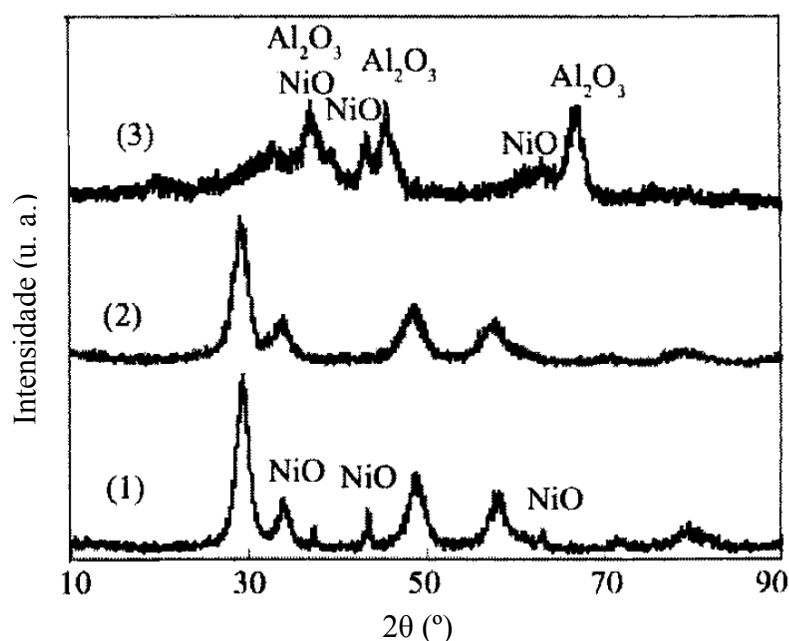


Figura II.5: Difratoogramas de raios X dos catalisadores 8% Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (1), 8% Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2) e 8% Ni/ Al_2O_3 (3) (DAJIANG *et al.*, 2007).

Segundo os autores, este resultado é indicativo de que o Ce, Zr e Al (para Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), e Ce, Zr (para Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) formam soluções sólidas que mantêm o tipo de estrutura fluorítica do CeO_2 . Nos testes catalíticos realizados, os autores observaram que o catalisador 8% Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou maior atividade catalítica como pode ser observado na Figura II.6. Segundo os autores, a maior atividade apresentada pelo catalisador 8% Ni/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ está associada a uma melhor dispersão deste catalisador em relação aos demais catalisadores estudados nesse trabalho. Além disso, este catalisador apresentou melhor estabilidade (Figura II.7). Esta maior estabilidade pode estar associada à melhor resistência à deposição de

coque devido à mobilidade de oxigênio da céria, que auxilia na oxidação de átomos de carbono adsorvidos na superfície do catalisador.

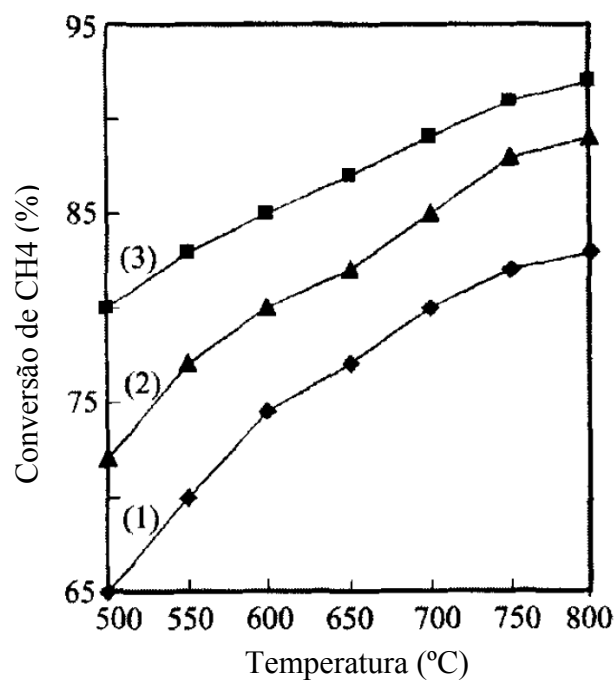


Figura II.6: Conversão do metano em função da temperatura. Símbolos: 8% Ni/CeO₂-ZrO₂ (1), 8% Ni/Al₂O₃ (2) e 8% Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ (3) (DAJIANG *et al.*, 2007).

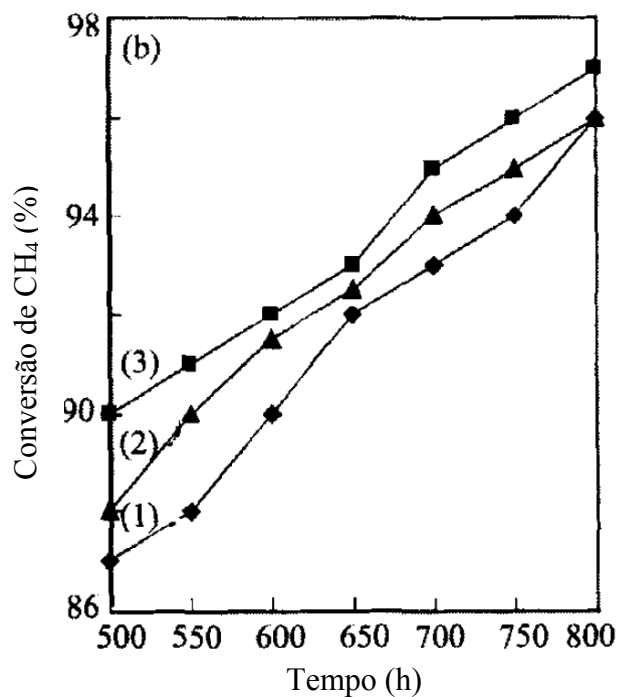


Figura II.7: Conversão do metano com o tempo em T=750 °C. Símbolos: 8% Ni/CeO₂-ZrO₂ (1), 8% Ni/Al₂O₃ (2) e 8% Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ (3) (DAJIANG *et al.*, 2007).

GAO *et al.* (2008) avaliaram o efeito da adição de diferentes teores de Ca em Al_2O_3 no desempenho de catalisador 6% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a geração de gás de síntese pela reação de oxidação parcial do metano. A reação foi realizada em $T=750\text{ }^\circ\text{C}$, razão $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,5$ e $\text{W}/\text{F}=8,3\times 10^{-2}\text{ g.h.mL}^{-1}$. Os teores de Ca avaliados foram 1, 3, 6, 9 e 12%. Podemos observar através da Figura II.8 que os catalisadores com menor teor de Ca apresentaram uma menor atividade e seletividade para a formação do gás de síntese. Aumentando o teor de Ca, a atividade e seletividade para o gás de síntese aumentaram, obtendo-se o máximo valor para teor de Ca de 6%. Segundo os autores, a adição do cálcio pode efetivamente aumentar a dispersão do Co diminuindo o tamanho das partículas de Co.

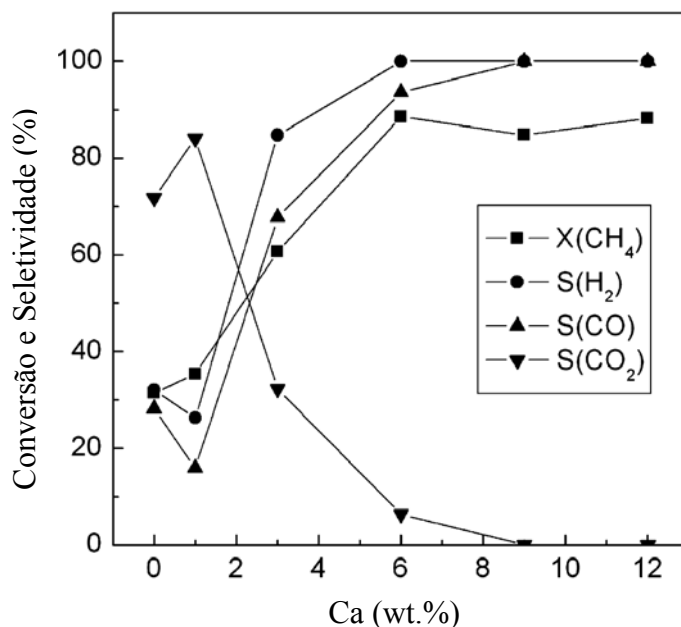


Figura II.8: Efeito da adição de Ca na performance do catalisador 6% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na oxidação parcial do metano para geração de gás de síntese em $T=750\text{ }^\circ\text{C}$ com razão $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,5$ sendo $\text{W}/\text{F}=8,3\times 10^{-2}\text{ g.h.mL}^{-1}$ (GAO *et al.*, 2008).

REQUIES *et al.* (2006) avaliaram o desempenho de catalisadores de Ni com diferentes teores e em diferentes suportes na oxidação parcial do metano. A reação foi realizada a $T=800\text{ }^\circ\text{C}$, razão $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,5$ e $\text{WHSV}=600\text{ h}^{-1}$. Os suportes avaliados nesse estudo foram MgO e La_2O_3 , com teores de Ni de 10, 20 e 30% e diferentes temperaturas de calcinação 800, 900 e 1000 $^\circ\text{C}$. Os estudos mostraram que os catalisadores Ni/MgO , para todos os teores estudados, são mais ativos e ainda mais estável do que os catalisadores $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$. A razão para o excelente desempenho do catalisador Ni/MgO

reside na formação de uma solução sólida entre o Mg e Ni. Nesta solução sólida os íons Ni^{+2} são altamente estáveis à redução, mesmo em temperaturas elevadas como 1000 °C. Quanto maior a temperatura de calcinação, mais favorecida será a solução sólida formada entre Ni e MgO.

ZHANG *et al.* (2006) estudaram catalisadores de NiO no teor de 10%, suportados em $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ para valores de $x=0; 0,25; 0,5; 0,75$ e 1 na oxidação parcial do metano com razão $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,5$ em valores de temperatura entre 650 e 850 °C, sendo $W/F=1,8 \times 10^{-2}$ g.h.mL⁻¹. Todos os catalisadores foram ativos para a oxidação parcial, com tendências similares. A conversão do metano foi reforçada com o aumento da temperatura. De todos os catalisadores estudados o 10% NiO/ $\text{Ce}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_2$ exibiu o mais alto valor de conversão, na faixa entre 700 e 800 °C, como é mostrado na Figura II.9.

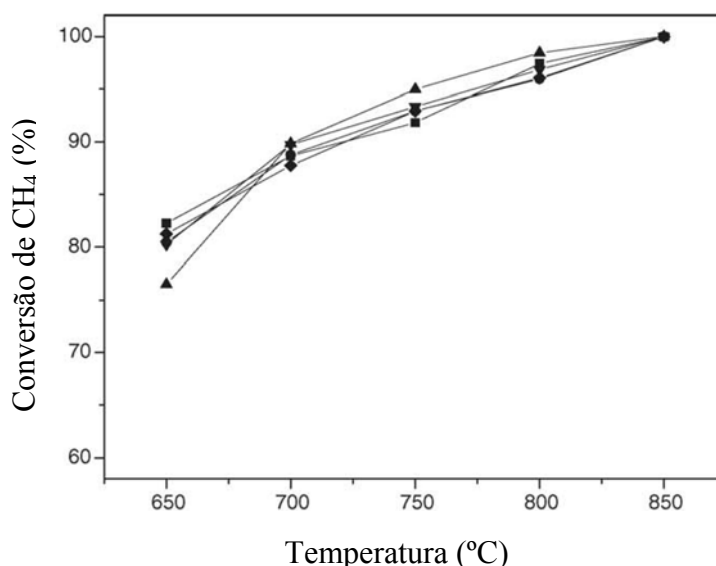


Figura II.9: Atividade catalítica com a temperatura do catalisador 10% NiO/ $\text{Ce}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ para diferentes valores de x . Símbolos: (■) $x=0$; (●) $x=0,25$; (▲) $x=0,5$; (▼) $x=0,75$ e (◆) $x=1$ (ZHANG *et al.*, 2006).

Os autores também reportaram, através de análises de DRX (Figura II.10), que a fase NiTiO_3 foi observada para todas as amostras, exceto para o 10% NiO/ CeO_2 . Segundo os autores, isto pode ser indicativo que houve reação no estado sólido entre o NiO e TiO_2 durante a calcinação, formando NiTiO_3 que é ativo para oxidação parcial do metano. Os autores ainda observaram, através da redução a temperatura programada (TPR), que o NiTiO_3 é mais difícil de ser reduzido a Ni^0 do que o NiO.

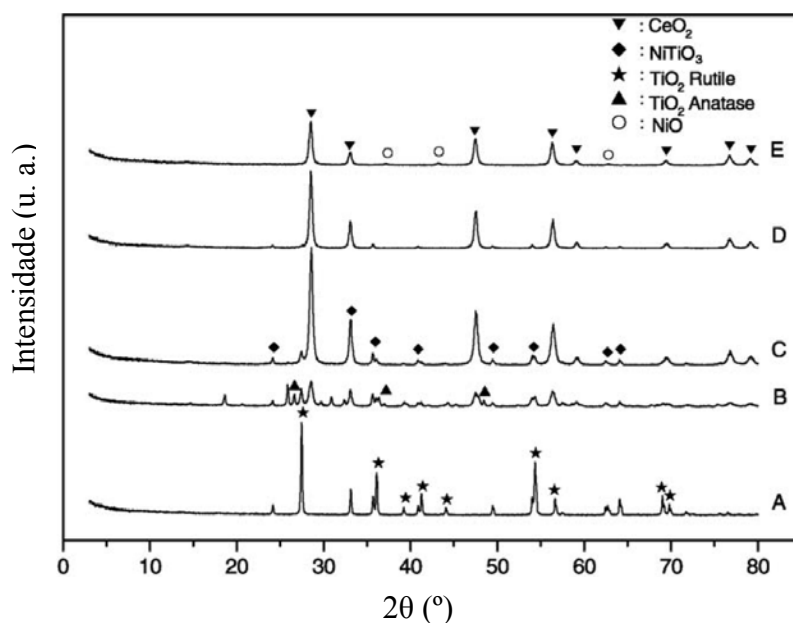


Figura II.10: Difratogramas de raios X dos catalisadores para diferentes valores de x 10% NiO/TiO₂ (A); 10% NiO/Ce_{0.25}Ti_{0.75}O₂ (B); 10% NiO/Ce_{0.5}Ti_{0.5}O₂ (C); 10% NiO/Ce_{0.75}Ti_{0.25}O₂ (D) e 10% NiO/CeO₂ (E) (ZHANG *et al.* 2006).

Uma problemática desses catalisadores que possuem metais não nobres como fase ativa é a significativa formação de coque. Na literatura encontramos alguns trabalhos que abordam essa desativação por deposição de carbono nesses catalisadores como será apresentado a seguir.

II.2.1.1 Formação de coque

Estudos realizados com metais de transição mostraram que entre os metais níquel, rutênio e platina, a seguinte ordem crescente de deposição de carbono foi encontrada: Ni>Pt>Ru. Portanto, o níquel é muito mais sensível a deposição de carbono do que os metais nobres. Este depósito ocorre de várias formas: carbono atômico adsorvido que é altamente reativo, carbono amorfo, carbono filamentosos e carbeto (DIAS, 2002).

Carbono atômico adsorvido é aquele que a quantidade formada não varia com o tempo de reação, sendo proporcional à atividade, o que sugere sua participação como intermediário de reação. O carbono amorfo se forma encapsulado a partícula metálica, resultando em desativação. Sua deposição ocorre através da formação de um polímero

-CH₂-, o qual é lentamente transformado em depósitos poliaromáticos menos reativos, tendendo à grafite. O carbono filamentosos é formado no processo de dissociação de hidrocarbonetos. Esta dissociação ocorre de um lado do cristal do metal, enquanto sua nucleação ocorre no lado oposto, o que ocasiona o crescimento de um filamento de carbono, sem desativação do sítio. No entanto, esta fibra pode crescer e se romper, causando a desativação do catalisador. A fase carbeto surge da reação de carbono com o metal, arrastando-o para fora da estrutura, provocando corrosão por “pitting” (DIAS, 2002).

A formação de carbono na superfície de catalisadores de níquel é bem conhecida e seu mecanismo consiste em dois passos: o primeiro é a formação de átomos de carbono por um composto intermediário tipo carbeto e o segundo é a formação da fase grafitica. Na dissociação dos hidrocarbonetos ocorre a produção de carbono monoatômico conhecido como C_α que é altamente reativo e facilmente gaseificado e, por isso, é um intermediário de reação. No entanto, se o C_α existe em excesso, a polimerização é favorecida formando a fase grafitica, ou C_β, que é bem menos reativa que a fase carbeto, o que levará ao seu acúmulo e à dissolução do níquel (TRIMM, 1999).

Em geral, a deposição de carbono pode ser reduzida se o níquel for suportado sobre óxidos de metais com alta basicidade, pois o aumento na basicidade do material do suporte promove a quimissorção do CO₂. Este aumento na concentração de CO₂ adsorvido retarda a formação de carbono via a reação reversa de desproporcionamento de CO. Por outro lado, a deposição de carbono também depende da estrutura do catalisador. Para desenvolver um catalisador com alto desempenho é necessário esclarecer o mecanismo de reação e identificar os passos determinantes da formação de carbono (LUO *et al.*, 2000).

SALAZAR *et al.* (2006) avaliaram a influência da condutividade iônica sobre a deposição de carbono em catalisadores de Pt suportados em CeO₂ dopada com Gd, Zr e La. Nesse estudo os catalisadores avaliados foram 1% Pt/Ce_{0.56}Zr_{0.44}O₂, 1% Pt/Ce_{0.91}Gd_{0.09}O₂, 1% Pt/Ce_{0.71}Gd_{0.29}O₂, 1% Pt/Ce_{0.88}La_{0.12}O₂ e 1% Pt/CeO₂, representados, respectivamente, pelas siglas ZDC-50, GDC-10, GDC-30, LDC-15 e

CeO₂. Segundo os autores, a CeO₂ dopada (Figura II.11) possui maior valor de condutividade iônica do que a CeO₂ pura e a condutividade iônica depende não só da temperatura, mas também do tipo e concentração do dopante.

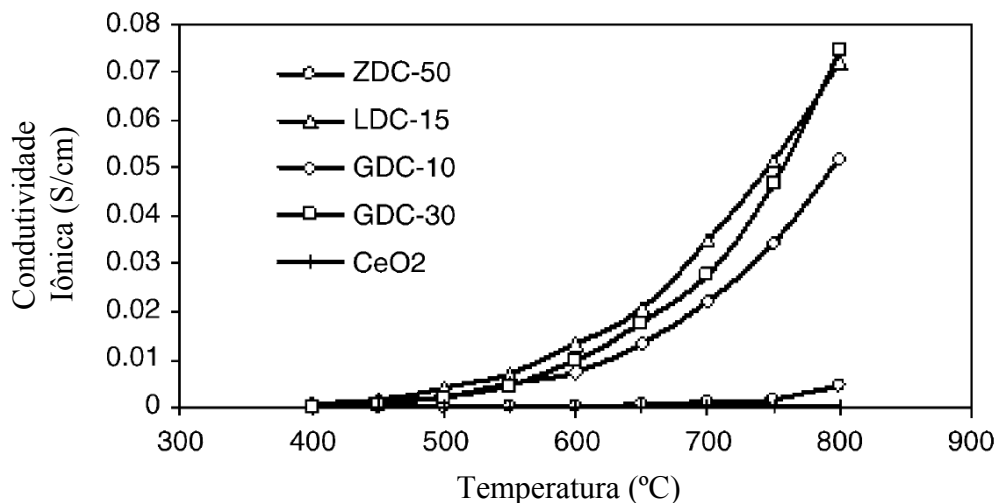


Figura II.11: Condutividade iônica em função da temperatura para catalisadores suportados em CeO₂ dopada (SALAZAR *et al.*, 2006).

Os autores também reportaram (Figura II.12) que a atenuação da deposição de carbono ocorre de forma mais significativa para baixos valores da razão O/C. Os catalisadores com maior condutividade iônica são mais resistentes à deposição de carbono, devido à maior mobilidade dos íons de oxigênio. Esta maior mobilidade auxilia a oxidação de átomos de carbono adsorvido na superfície do catalisador.

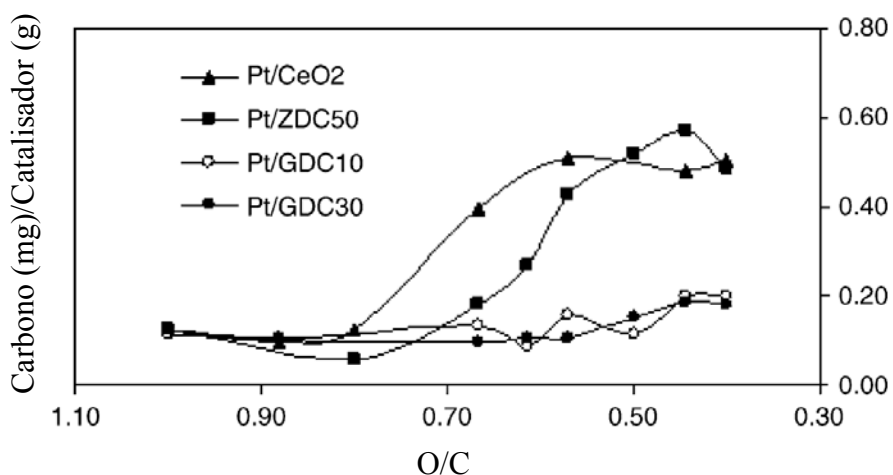


Figura II.12: Quantidade de carbono formada para diferentes valores da relação O/C, na oxidação parcial do metano a 700 °C (SALAZAR *et al.*, 2006).

Outra classe de catalisadores que apresentam bom desempenho, ou seja, elevada atividade para a oxidação parcial são os que utilizam metais nobres como fase ativa. A seguir citamos alguns trabalhos encontrados na literatura que relatam as características desses materiais.

II.2.2 Catalisadores a base de metais nobres

FARIA (2007) estudou o efeito da adição de CeO_2 no desempenho de catalisadores 1% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na oxidação parcial do propano. Os catalisadores utilizados neste estudo, 1% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 1% Pd/ $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram preparados pela impregnação dos referidos suportes a partir de diferentes precursores de Pd. Os precursores utilizados foram $\text{Pd}(\text{acac})_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e PdCl_2 , obtendo assim os catalisadores suportados em $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, denominados respectivamente como: PdCeacac, PdCeN e PdCeCl e os suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ denominados como Pdacac, PdN e PdCl.

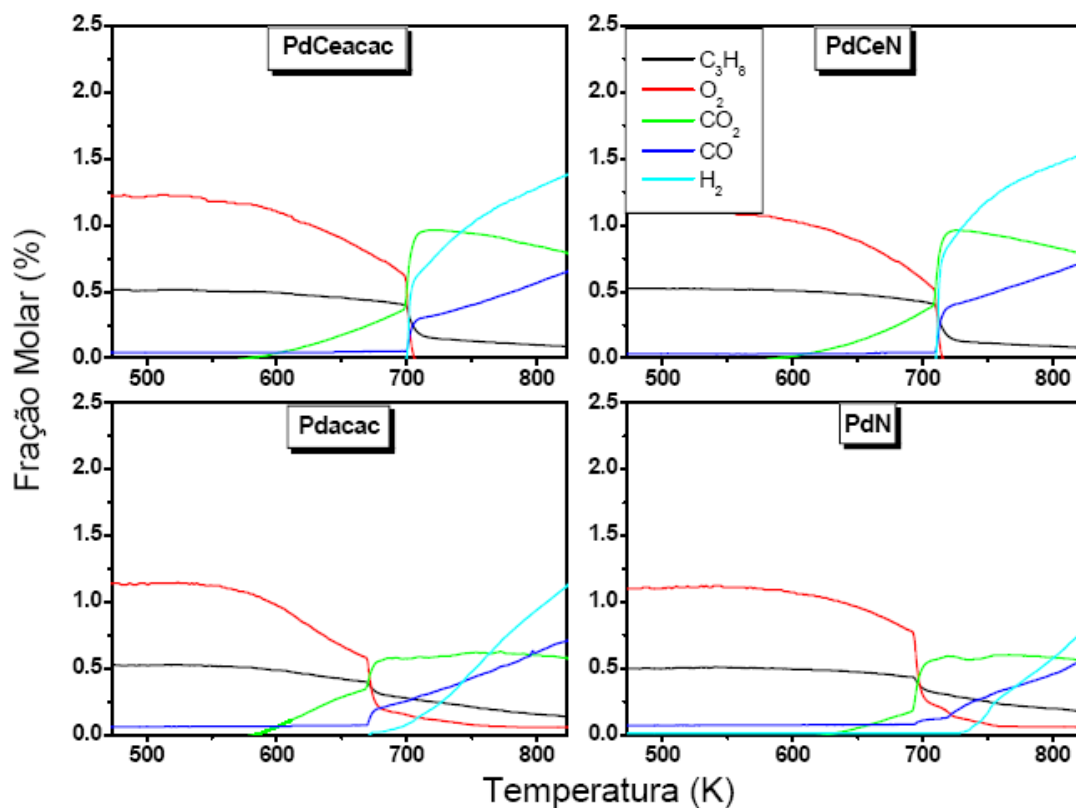


Figura II.13. Influência do cério na oxidação parcial do propano com razão $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8=2,5$, $\text{W/F}=1,83 \times 10^{-3} \text{g} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}^{-1}$ e composição de entrada de 0,5% C_3H_8 , 1,25% O_2 e 98,25% He (FARIA, 2007).

Segundo o autor, o catalisador preparado com precursor PdCl_2 apresentou uma baixa performance, na conversão de propano e seletividade em H_2 , quando comparado com os preparados com os precursores $\text{Pd}(\text{acac})_2$ e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. A Figura II.13 denota os perfis de composição com a temperatura, razão $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8=2,5$ e $\text{W/F}=1,83 \times 10^{-3} \text{ g.min.mL}^{-1}$, para diferentes precursores de paládio (acetilacetato e nitrato) suportados em $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou somente na $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

O autor observou diferenças consideráveis no que tange à produção de hidrogênio nos catalisadores. Para ambos os precursores utilizados a presença do cério mostra-se de fundamental importância na oxidação parcial. A produção de hidrogênio nos catalisadores contendo cério é muito maior quando comparada com os catalisadores sem cério. Na temperatura de 773 K, por exemplo, essa produção para os catalisadores PdCeacac, Pdacac, PdCeN e PdN foram iguais à 1,2; 0,8; 1,35 e 0,5%, respectivamente. Segundo o autor, nos perfis de composição para catalisadores sem cério, a presença de oxigênio não possui efeito limitante em relação ao início das reações de reforma, visto que a formação de hidrogênio se inicia mesmo com a presença do oxigênio no meio reacional, fato este que não ocorre para catalisadores com cério.

MATTOS *et al.* (2002) estudaram a aplicação de catalisadores 1,5% Pt/ Al_2O_3 calcinados a 673 e 973 K na estabilidade e seletividade em H_2 , para a reação de oxidação parcial do metano a $T=1073 \text{ K}$, razão $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,5$ e $\text{WHSV}=520 \text{ h}^{-1}$. Comparando os catalisadores 1,5% Pt/ Al_2O_3 -673 K e 1,5% Pt/ Al_2O_3 -973 K (Figura II.14), observa-se atividades catalíticas diferentes. De acordo com os autores, um dos fatores que pode promover a quebra do metano em H_2 e CO é a alta dispersão metálica. Este fato justifica o baixo desempenho catalítico mostrado pelo catalisador 1% Pt/ Al_2O_3 -973 K, que apresentou apenas 10% de dispersão metálica, quando comparado ao catalisador calcinado a mais baixa temperatura, que apresentou 48% de dispersão.

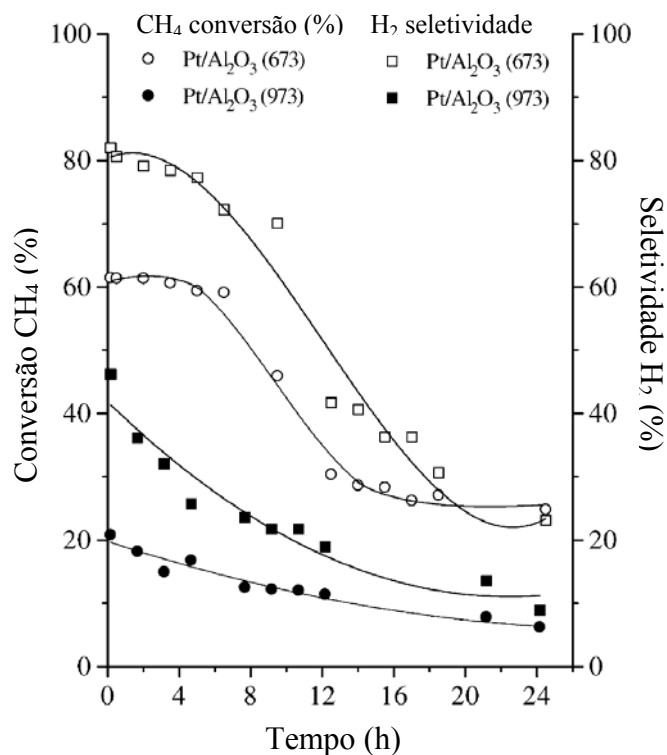


Figura II.14: Conversão de metano em função do tempo e seletividade para a formação de H₂ em T=1073 K, WHSV=520 h⁻¹ e O₂/CH₄=0,5 das amostras 1,5% Pt/Al₂O₃-673 K, 1,5% Pt/Al₂O₃-973 K. (MATTOS *et al.*, 2002).

Entretanto, observa-se que apenas a dispersão metálica não é garantia de uma boa performance catalítica, já que ambos os catalisadores apresentaram baixas conversões de metano ao final das 24 horas de reação. Portanto, além da dispersão do metal, são necessárias também outras importantes propriedades como o armazenamento de oxigênio e o poder redutor do catalisador, que podem auxiliar na limpeza da superfície catalítica de possíveis depósitos de carbono.

MATTOS *et al.* (2002) estudaram também catalisadores de 1,5% Pt suportados em ZrO₂ e Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ para a reação de oxidação parcial do metano. A reação foi realizada a 800 °C, razão O₂/CH₄=0,5 e WHSV=520 h⁻¹. Os resultados de atividade e seletividade são apresentados na Figura II.15. A participação do suporte na estabilidade fica bastante evidente quando se compara o comportamento dos catalisadores Pt/ZrO₂ e Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂. Os valores de dispersão metálica são bastante próximos, respectivamente 27 e 20%, o que está de acordo com os valores de conversão inicial também semelhante.

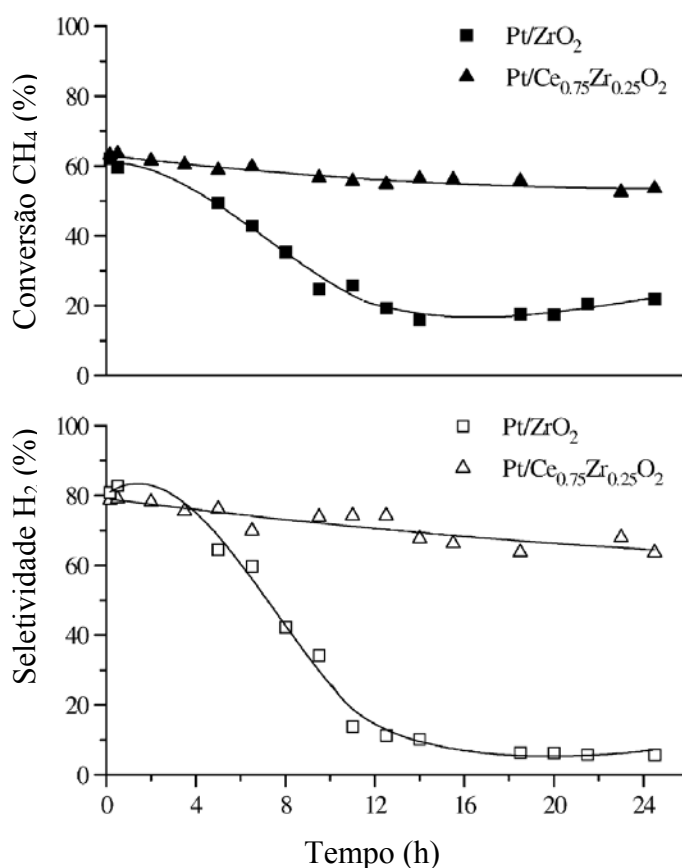


Figura II.15: Atividade e seletividade em H₂ das amostras 1,5% Pt/ZrO₂ e 1,5% Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ a 800 °C com razão O₂/CH₄=0,5 sendo WHSV=520 h⁻¹. (MATTOS *et al.*, 2002).

Porém, o catalisador 1,5% Pt/ZrO₂ desativa-se fortemente durante a reação (Figura II.15). Segundo os autores, a desativação do 1,5% Pt/ZrO₂ é devido a sua baixa capacidade de armazenamento de oxigênio. Já a boa performance catalítica apresentada pelo 1,5% Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ é atribuída ao aumento do número de vacâncias de oxigênio em consequência da adição do zircônio à rede cristalina do óxido de cério. Desta forma, o oxigênio da rede cristalina do CeO₂ é facilmente liberado para a superfície catalítica promovendo, assim, a remoção do coque e evitando a desativação. Portanto, o óxido misto de cério e zircônio apresenta-se como um suporte potencial a ser utilizado em catalisadores, já que este possui importantes propriedades, como o armazenamento de oxigênio e a habilidade de doar este oxigênio (HORI *et al.*, 1998). Ainda segundo os autores, através de análise de DRX (Figura II.16), a adição de 75% de CeO₂ na ZrO₂ (Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂) conduziu ao aparecimento dos picos em 2θ=29 e 33,5° o que é indicativo de que a ZrO₂ foi incorporada a rede da CeO₂ formando uma

solução sólida com simetria cúbica. Resultados similares de formação de solução sólida cúbica (Ce-Zr), para o catalisador 1,5% Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ calcinado a 800 °C, foram reportados por NORONHA *et al.* (2001).

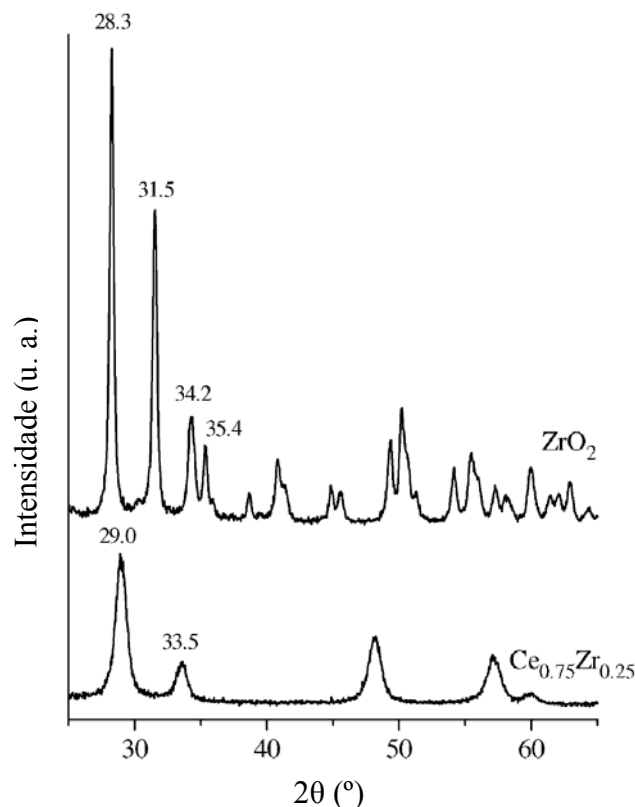


Figura II.16: Difratomogramas de raios X dos catalisadores 1,5% Pt/ZrO₂ e 1,5% Pt/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ calcinados a 800 °C (MATTOS *et al.*, 2002).

CAGLAYAN *et al.* (2005) reportaram que o catalisador bimetálico 0,2% Pt-15% Ni/ δ -Al₂O₃ apresentou um desempenho superior quando comparado com o monometálico de 15% Ni/ δ -Al₂O₃ na geração de H₂ por oxidação parcial (O/C=2,12) do propano seguida de reforma (H₂O/C=2). Esta reação foi estudada em valores de W/F=1,37 g_{cat}.h/mol HC a T=470 °C. O catalisador bimetálico aumentou a eficiência energética do processo, pois o calor gerado na oxidação parcial sobre os sítios da Pt pode ser facilmente transferido para os sítios de Ni, que catalisa de forma simultânea a reforma a vapor, promovendo uma maior atividade em temperaturas mais baixas desses bimetálicos em relação os monometálicos. Os catalisadores bimetálicos apresentaram também uma maior resistência à deposição de coque.

SILBEROVA *et al.* (2005) estudaram o desempenho do catalisador 0,01% Rh/Al₂O₃ nas reações de oxidação parcial com O/C=2 (Figura II.17a) e reforma oxidativa com H₂O/O₂=2 de propano (Figura II.17b). Os experimentos foram realizados em ampla faixa de temperatura 300-1000 °C. Foi verificada que a temperatura de 700 °C é ideal para a produção de hidrogênio para ambas as reações, como podemos observar através da Figuras II.17a e II.17b . Variações na taxa de escoamento total revelaram um efeito sobre a distribuição dos produtos. Não apenas na produção de hidrogênio, mas todos os produtos foram afetados pelo tempo de residência. Subprodutos como hidrocarbonetos foram formados em curtos tempos de residência, enquanto a oxidação parcial e completa ocorria para maiores tempos de residência. O catalisador também mostrou estabilidade promissora sob fortes condições de oxidação.

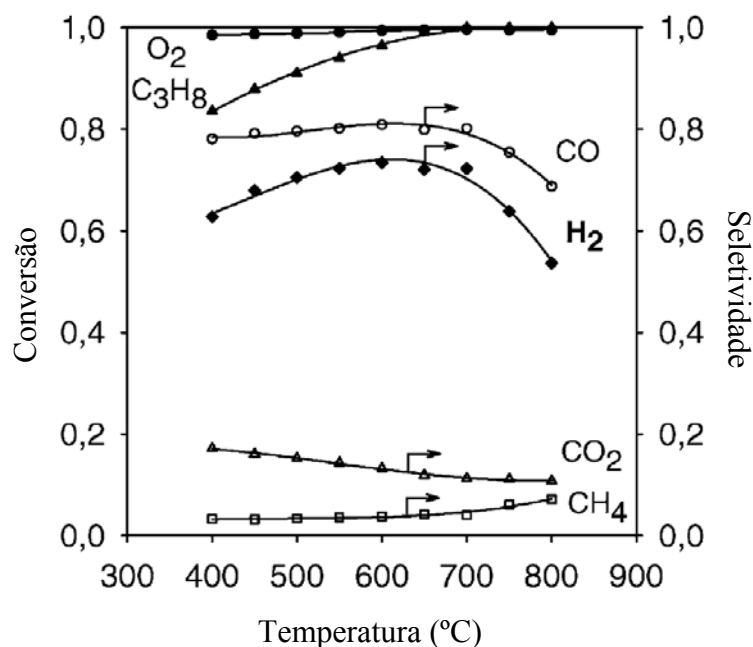


Figura II.17a: Conversão do propano e oxigênio e seletividade dos principais produtos em função da temperatura para reação de oxidação parcial com O/C=2 (SILBEROVA *et al.*, 2005).

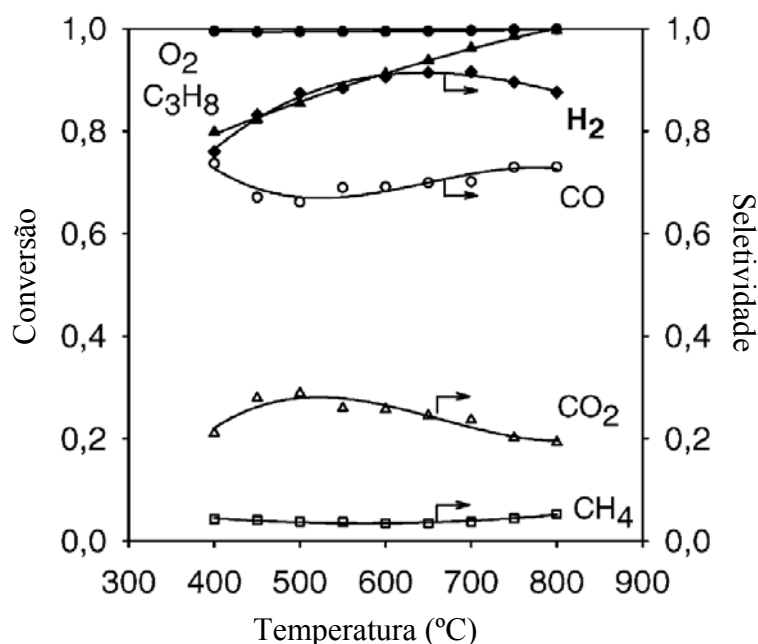


Figura II.17b: Conversão do propano e oxigênio e seletividade dos principais produtos em função da temperatura para reação de reforma oxidativa com $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=2$ (SILBEROVA *et al.*, 2005).

ERIKSSON *et al.* (2005) estudaram a influência de diferentes suportes na oxidação parcial do metano em catalisadores de Rh com diferentes teores. A reação foi realizada com razão $\text{O}_2/\text{CH}_4=0,5$ e $\text{WHSV}=99,00 \text{ h}^{-1}$. Os catalisadores avaliados foram 0,5% Rh/Ce-ZrO₂ (com 17,5% em CeO₂), 0,5% Rh/Ce_{0,9}La_{0,1}O₂, 1% Rh/ZrO₂, 0,5% Rh/ZrO₂ e 0,2% Rh/ZrO₂. Analisando a Figura II.18, podemos observar que os catalisadores contendo cério apresentaram maior atividade. Segundo os autores, este comportamento está provavelmente relacionado com a elevada mobilidade de oxigênio da céria. A quantidade de Rh no catalisador também apresenta forte influência na atividade, pois o aumento do teor de Rh diminuiu a temperatura de ignição da reação.

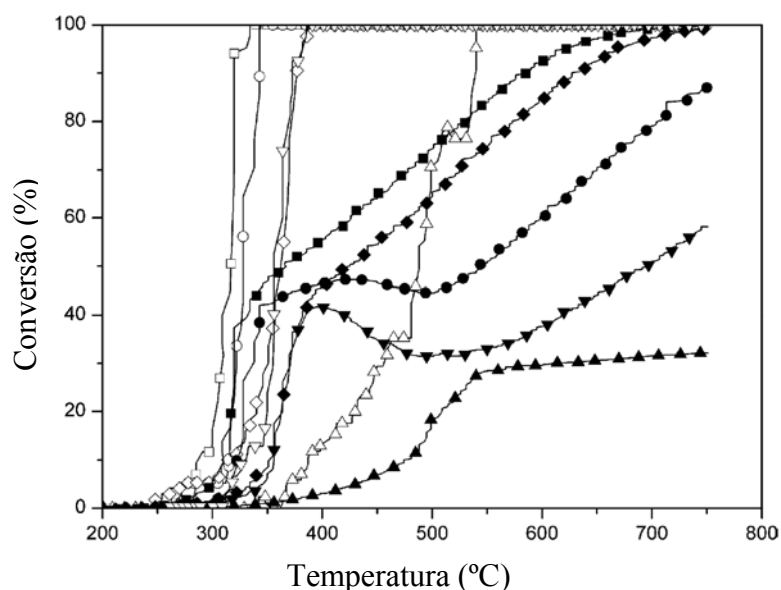


Figura II.18: Conversão do CH₄ (símbolos fechados) e do O₂ (símbolos abertos) para os diferentes catalisadores com razão O₂/CH₄=0,5 e WHSV=99,00 h⁻¹. Símbolos: (■)0,5% Rh/Ce-ZrO₂; (◆) 0,5% Rh/Ce_{0,9}La_{0,1}O₂; (▲)0,2% Rh/ZrO₂; (▼)0,5% Rh/ZrO₂ e (●)1% Rh/ZrO₂ (ERIKSSON *et al.*, 2005).

Os autores também estudaram a estrutura desses catalisadores através de análises de DRX (Figura II.19). Segundo os autores, a fase monoclinica ZrO₂ (com picos em 28,4 e 31,6°) foi detectada em todos os catalisadores suportados em ZrO₂ após calcinação a 800 °C. Já o catalisador com suporte de ZrO₂ dopado com Ce foi caracterizado como sendo uma estrutura de ZrO₂ tetragonal (com pico em 30,2°), enquanto o resultado de DRX do catalisador 0,5% Rh/Ce_{0,9}La_{0,1}O₂ indicou a formação de uma solução sólida com estrutura do tipo fluorítica (com picos em 28,6 e 33,1°). Foi realizada também uma análise de DRX para o CeO₂ para comparação (com picos em 28,7 e 33,2°). Ainda segundo os autores, a posição dos picos referentes ao CeO₂ foi deslocada para menores valores de 2θ quando os íons La⁺³ foram integrados a sua rede, devido a um aumento nos valores de parâmetros de rede.

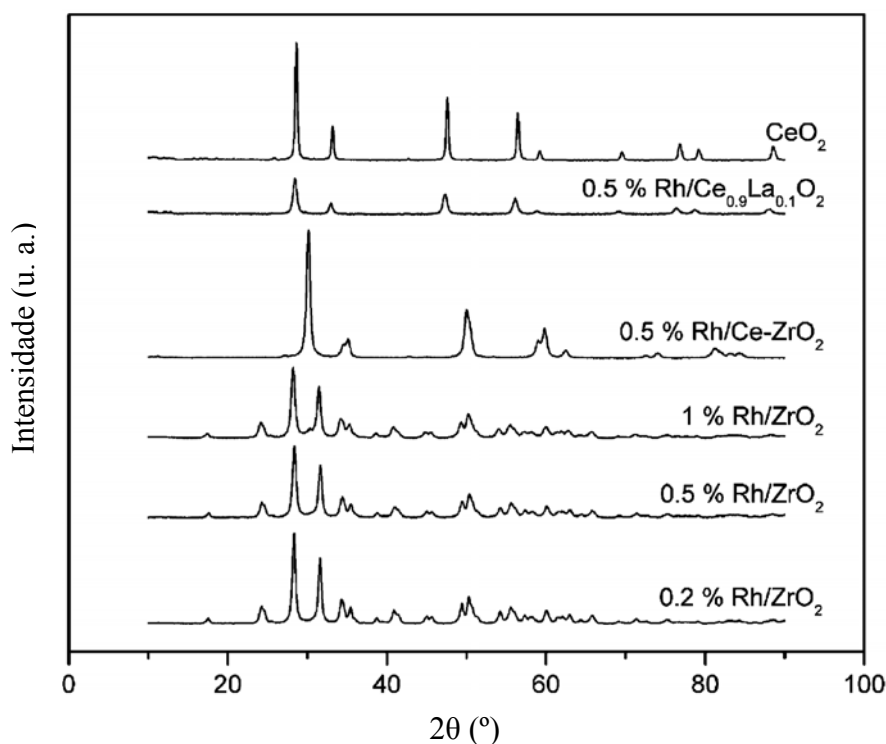


Figura II.19: Difratogramas de raios X dos catalisadores 0,5% Rh/Ce-ZrO₂ (com 17,5% em CeO₂), 0,5% Rh/Ce_{0,9}La_{0,1}O₂, 1% Rh/ZrO₂, 0,5% Rh/ZrO₂, 0,2% Rh/ZrO₂ e CeO₂ após calcinação a 800 °C (ERIKSSON *et al.*, 2005).

ERIKSSON *et al.* (2007) avaliaram o desempenho de catalisadores de Rh suportados em ZrO₂ e CeO₂-ZrO₂ na reação de oxidação parcial do metano. A reação foi realizada em temperatura de até 750 °C com O₂/CH₄=0,5 e WHSV=99,00 h⁻¹. Os autores observaram um melhor desempenho para o suporte dopado com céria. Segundo os autores este melhor desempenho pode estar relacionado à maior dispersão do Rh no suporte dopado com céria. O catalisador com suporte dopado com céria, também se mostrou bem resistente à deposição de coque, devido à mobilidade do oxigênio que auxilia na remoção de depósitos de carbono formados na superfície metálica. Os testes de atividade indicaram mecanismo de reação indireto, que consiste em uma combustão total do metano seguida de reforma seca e a vapor, que são responsáveis pela formação de hidrogênio no sistema.

LANZA *et al.* (2007) estudaram a performance de catalisadores de 1% Ru suportados em SiO₂, Al₂O₃ e CeO₂-ZrO₂ na reação de oxidação parcial do metano. A reação foi realizada em temperaturas entre 500 e 850 °C com razão O₂/CH₄=0,5 e WHSV=10⁵ h⁻¹. Os resultados mostraram que Ru sobre sílica desativa muito rápido,

devido à incorporação do metal na estrutura do suporte, enquanto Ru suportado sobre alumina apresentam uma boa atividade. A mistura CeO₂-ZrO₂ levou à baixa seletividade para a oxidação parcial, com uma maior seletividade para a combustão completa comum a todos os outros catalisadores em temperaturas inferiores. Já o catalisador suportado em alumina apresentou maior atividade e seletividade para hidrogênio.

SOUZA e SCHMAL (2004) avaliaram o desempenho dos catalisadores Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ e Pt/ZrO₂/Al₂O₃ na reação de reforma autotérmica do metano com temperatura na faixa entre 400 e 900 °C. Os autores reportaram que o catalisador Pt/ZrO₂/Al₂O₃ foi mais ativo e estável a 800 °C devido à maior resistência à formação de coque. Segundo os autores, a reação ocorre em duas etapas simultâneas: combustão total de parte do metano e reforma do metano não convertido com vapor e CO₂, com conversão de 100% do O₂ a partir de 450 °C. Ainda segundo os autores, a adição de O₂ à alimentação aumentou a conversão de metano e estabilidade do catalisador, diminuindo o rendimento de H₂ e CO devido à combustão do metano. Além disso, alterando a razão O₂/CH₄ de alimentação foi possível alcançar a razão H₂/CO ótima para os processos GTL.

PINO *et al.* (2006) avaliaram a performance do catalisador 1,13% Pt/CeO₂ na reação de reforma autotérmica de propano, com T=650 °C e WHSV=5000 h⁻¹, para diferentes valores da razão O₂/C₃H₈ e H₂O/C₃H₈, como podemos observar através da Tabela II.1.

Tabela II.1: Atividade catalítica do 1,13% Pt/CeO₂ na reforma autotérmica do propano na temperatura de 650 °C e WHSV=5000 h⁻¹ (PINO *et al.*, 2006).

Razão Molar		C ₃ H ₈ Conversão (%)	H ₂ Concentração (%)*	H ₂ /CO	H ₂ /CO _x	Seletividade					
O ₂ /C ₃ H ₈	H ₂ O/C ₃ H ₈					CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
1,5	2,0	80	26 (30,4)	3,4	1,5	42	51,7	5,5	0,1	0,14	0,51
1,5	3,0	90	27 (31,2)	3,5	1,6	43	51,6	5,0	0,09	0,09	0,18
1,5	3,6	92	28 (31,3)	4,4	1,7	38	57,1	4,6	0,06	0,07	0,16
2,0	2,0	100	24 (24,8)	3,3	1,4	42	54,4	3,6	-	-	-
2,0	3,0	100	25 (25,0)	3,7	1,5	39	58,4	2,6	-	-	-
2,0	3,6	100	25 (25,0)	4,1	1,4	36	61,8	2,2	-	-	-

*Os números entre parênteses são os valores preditos termodinamicamente.

O catalisador apresentou promissora atividade catalítica e estabilidade. As caracterizações do catalisador revelaram a presença de platina como metal e mudança do estado de oxidação do suporte céria. Também não se observou a deposição de coque.

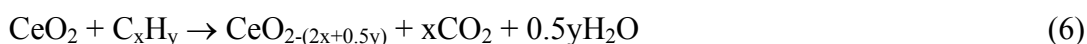
Diante do que foi discutido anteriormente, os catalisadores que utilizam metais nobres como fase ativa apresentam uma atividade maior quando comparados com os metais não nobres. Também são menos suscetíveis a desativação por deposição de carbono, mas com o inconveniente de apresentarem um custo elevado.

Outra classe de catalisadores que vem sendo estudada atualmente para síntese de hidrogênio são os óxidos com propriedade redox. Esses materiais possuem algumas vantagens quando comparados com catalisadores até agora apresentados, a destacar: alta mobilidade de oxigênio, ou seja, possui propriedade redox, alta capacidade de armazenamento de oxigênio, além de possuírem um custo menor em relação aos metais nobres e não formarem tanto coque, como acontece nos metais não nobres.

II.2.3 Catalisadores óxidos com propriedade redox

Catalisadores óxidos ultimamente vêm recebendo bastante atenção, no que diz respeito a sua utilização para síntese de hidrogênio. Uma propriedade bastante atrativa de catalisadores óxidos é a sua capacidade de estocagem de oxigênio (OSC – “oxygen storage capacity”) e origina-se da facilidade com que estes materiais desviam-se de óxidos estequiométricos para óxidos não estequiométricos deficientes em oxigênio.

TROVARELLI (1999) demonstrou a capacidade de estocagem de oxigênio da céria, nesse contexto, o cério tem a habilidade de doar oxigênio estocado na sua rede na região deficiente em oxigênio do ciclo (reações 5-7), enquanto adsorve e estoca oxigênio proveniente do O₂, NO e H₂O na outra parte do ciclo (reações 8-10).





Outra propriedade relacionada a esses óxidos é quanto a sua capacidade de reversibilidade redox. LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006) estudaram a propriedade redox do CeO_2 através de redução à temperatura programada (TPR). Os autores realizaram duas reduções TPR-1 e TPR-2, e uma oxidação a temperatura programada (TPO) entre as reduções. Os autores observaram praticamente o mesmo consumo de hidrogênio nas duas reduções, o que é indicativo de reversibilidade redox.

LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006) realizaram um estudo para avaliar o desempenho de catalisadores óxidos com propriedade redox, quando comparado com o catalisador convencional 5% Ni/ Al_2O_3 . A reação estudada foi à reforma autotérmica e a reforma a vapor do GLP e os catalisadores avaliados foram a CeO_2 de alta e baixa área superficial, representadas respectivamente pelas siglas $\text{CeO}_2(\text{HSA})$ e $\text{CeO}_2(\text{LSA})$, e o 5% Ni/ Al_2O_3 . Neste trabalho também foi avaliada a influência da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ e O/C na reação de reforma autotérmica. Os resultados mostraram que entre 700-900 °C e com $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=1,45$ os principais produtos da reforma a vapor do GLP sobre $\text{CeO}_2(\text{HSA})$ foram H_2 , CO , CO_2 e CH_4 . Uma pequena quantidade de C_2H_4 também foi observada em baixas temperaturas. A Figura II.20 apresenta a seletividade em H_2 para os diferentes catalisadores. Os autores observaram que dentre os catalisadores avaliados o $\text{CeO}_2(\text{HSA})$ apresentou maior seletividade em H_2 na reação de reforma a vapor.

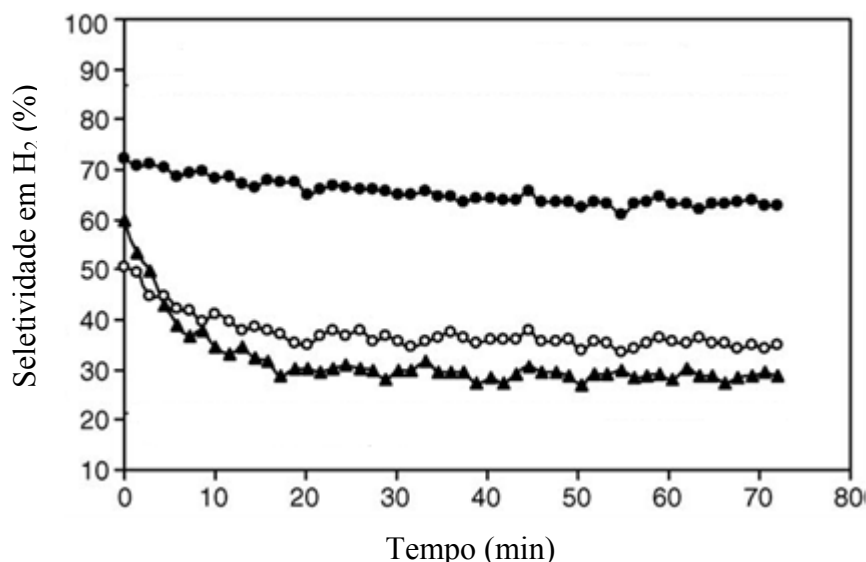


Figura II.20: Seletividade para a formação de H₂ na reação de reforma com GLP a 900 °C com razão H₂O/C=1,45 e W/F=5x10⁻⁴ g_{cat}.min.mL⁻¹. Símbolos: (●) CeO₂(HSA), (○) CeO₂(LSA), e (▲) Ni/Al₂O₃ (LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT, 2006).

Ainda segundo os autores, em relação à reação de reforma autotérmica do GLP, com o aumento do teor de vapor as seletividades em H₂ e CO₂ aumentaram, enquanto a do CO diminuiu. Os autores ainda reportaram que a adição de oxigênio na reforma autotérmica diminuiu a deposição de coque, além da não formação de hidrocarbonetos superiores (isto é, C₂H₆ e C₂H₄). Os melhores valores das razões H₂O/C e O/C encontradas neste trabalho foram 1,45 e 0,6, respectivamente.

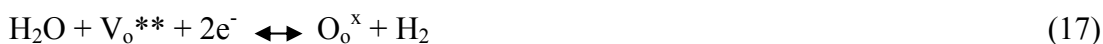
Os autores propuseram um mecanismo para a reação de reforma autotérmica do GLP sobre CeO₂, baseados em estudos anteriores para o metano (reação 11) relatados por OTSUKA *et al.* (1983, 1985, 1993) e GELLINGS e BOUWMEESTER (2000).



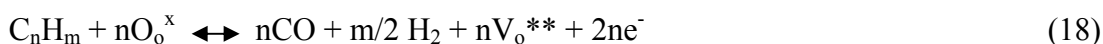
onde O_o^x é o oxigênio da rede da céria e o V_o^{**} é a vacância de oxigênio formada na rede da céria.

Em um primeiro momento ocorre adsorção do metano no sítio ativo com a formação de uma espécie intermediária do metano (reação 12-14), em seguida ocorre à etapa de retirada do oxigênio da rede da céria com a formação da vacância de oxigênio

(reação 15), paralelamente ocorre à formação de H₂ (reação 16) e a regeneração da vacância formada (reação 17) na estrutura da céria (CeO_{2-n}) com os compostos contendo oxigênio no sistema reacional.



LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006) estenderam este mecanismo redox da céria, descrito por OTSUKA *et al.* (1983, 1985, 1993) e GELLINGS e BOUWMEESTER (2000), para hidrocarbonetos maiores (reação 18-19).



BALLARINI *et al.* (2006a) estudaram a reação de oxidação parcial do propano usando catalisadores de V₂O₅ mássico e suportados em γ -Al₂O₃ e SiO₂ com teores de 2, 7, 10 e 15% V₂O₅. Os autores observaram que o V₂O₅ mássico apresentou um desempenho melhor que os suportados. Isto foi devido ao fato de que nos catalisadores suportados houve uma forte interação entre o V₂O₅ e o suporte. Esta interação não permitiu que o vanádio adquirisse um estado de oxidação menor que +4. Enquanto que no V₂O₅ mássico o estado de oxidação do vanádio chegou a +3. Estado esse que fez com que o mesmo fosse ativo para a formação de H₂ no sistema. Em relação apenas aos catalisadores suportados, os que apresentaram melhores resultados foram os que

continham 15% V_2O_5 , sendo que 15% $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ apresentou um desempenho superior quando comparado com 15% V_2O_5/SiO_2 . Segundo os autores, o tipo de interação que ocorre entre o V_2O_5 e o suporte é responsável pelo desempenho dos catalisadores. Na sílica o vanádio permanece com o estado de oxidação +5, enquanto que na alumina o vanádio atingiu um estado de oxidação +4, estado esse responsável pelo o seu melhor desempenho. Os resultados de seletividade para os produtos e concentração de H_2 em função da temperatura para os catalisadores estão apresentados nas Figuras II.21a, II.21b e II.21c.

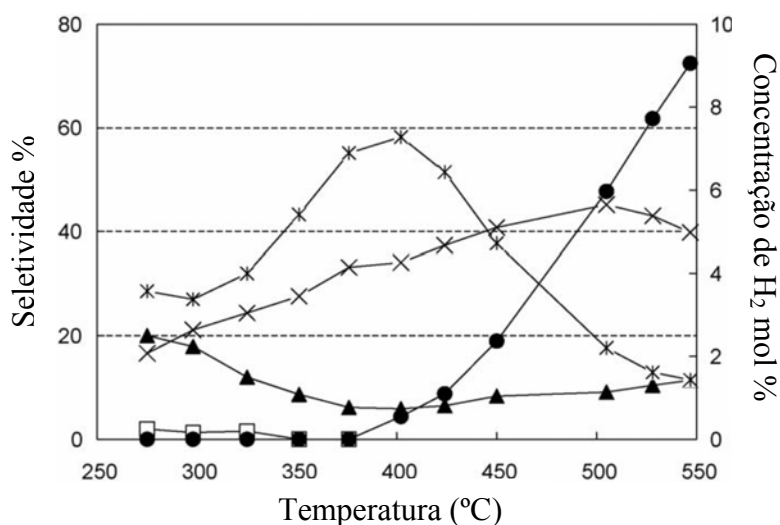


Figura II.21a: Seletividade dos produtos e concentração de H_2 em função da temperatura, para o catalisador V_2O_5 mássico com $W/F=3,15 \times 10^{-2} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}^{-1}$ e $O_2/C_3H_8=1$. Símbolos: oxigenados (\square), propileno (\blacktriangle), CO (*), CO_2 (X) e H_2 (\bullet) (BALLARINI *et al.*, 2006a).

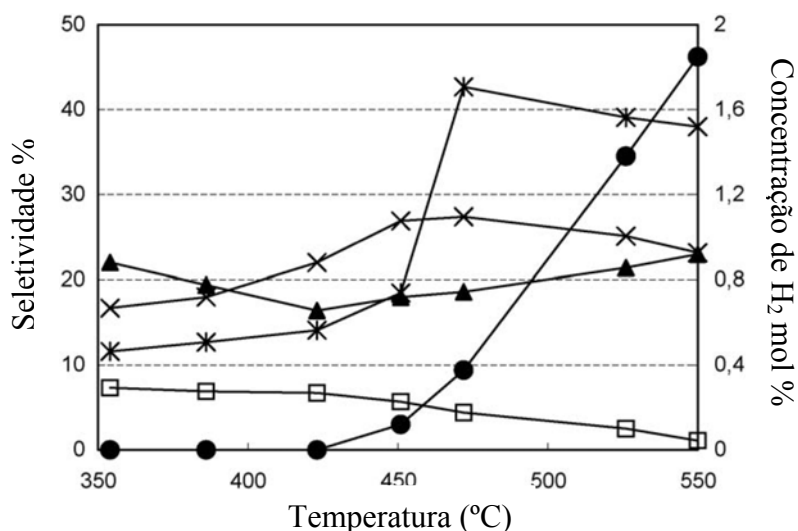


Figura II.21b: Seletividade dos produtos e concentração de H₂ em função da temperatura, para o catalisador 15% V₂O₅/SiO₂ com W/F=3,15x10⁻² g_{cat}.min.mL⁻¹ e O₂/C₃H₈=1. Símbolos: oxigenados (□), propileno (▲), CO (*), CO₂ (x) e H₂ (●) (BALLARINI *et al.*, 2006a).

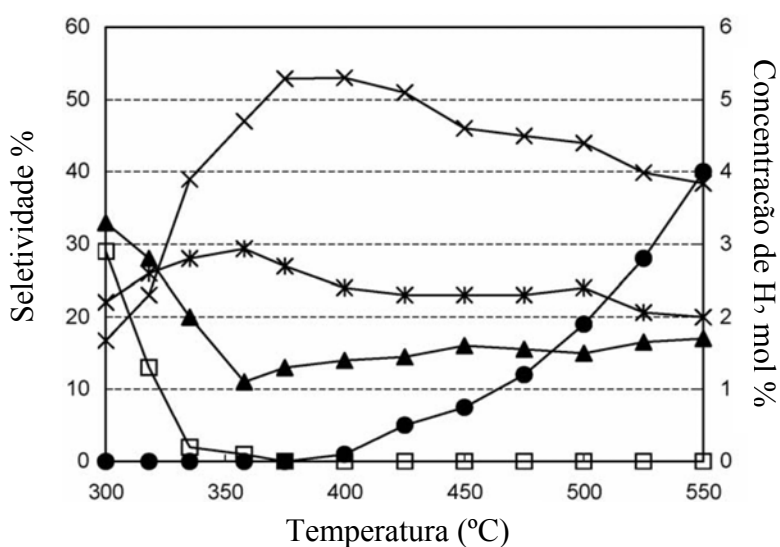


Figura II.21c: Seletividade dos produtos e concentração de H₂ em função da temperatura, para o catalisador 15% V₂O₅/γ-Al₂O₃ com W/F=3,15x10⁻² g_{cat}.min.mL⁻¹ e O₂/C₃H₈=1. Símbolos: oxigenados (□), propileno (▲), CO (*), CO₂ (x) e H₂ (●) (BALLARINI *et al.*, 2006a).

BALLARINI *et al.* (2006b), ainda estudando a oxidação parcial do propano utilizando apenas o V₂O₅ mássico, observaram que quantidades significativas de H₂ são geradas acima da temperatura na qual o O₂ é totalmente consumido. Parte deste H₂ foi

formado na primeira parte do leito catalítico, onde propano é desidrogenado a propileno e oxidado a CO, CO₂ e H₂O com baixa formação de compostos oxigenados. Outra contribuição para gerar H₂ foi a parte do leito que catalisa a reação de deslocamento da água (WGS), contendo o vanádio com estado de oxidação +3 e +4, formado na seção anaeróbica do reator. Combinando assim a formação de CO e H₂O com a reação de WGS para obter uma maior quantidade de H₂. Os resultados de conversão do C₃H₈ e O₂, seletividade para os produtos e concentração de H₂ em função da temperatura estão apresentados na Figura II.22:

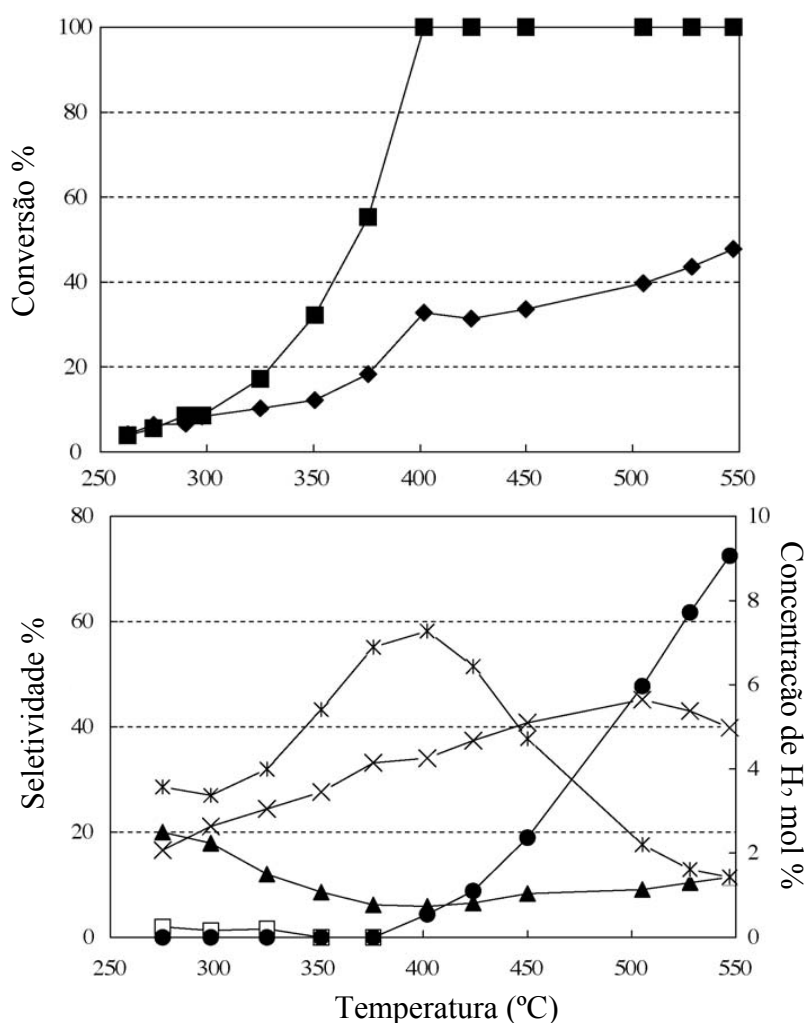


Figura II.22: Conversão de propano (◆), conversão do oxigênio (■). Seletividade dos produtos e concentração de H₂ em função da temperatura, para o V₂O₅ mássico com $W/F=3,15 \times 10^{-2} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}^{-1}$ e $O_2/C_3H_8=1$. Símbolos: oxigenados (□), propileno (▲), CO (*), CO₂ (X) e H₂ (●) (BALLARINI *et al.*, 2006b).

YASYERLI *et al.* (2006) prepararam e caracterizaram catalisadores de óxido misto cério e vanádio (Ce-V), com diferentes razões atômicas Ce/V, e o óxido de cério (CeO₂) para a reação de oxidação seletiva do H₂S. Os resultados relacionados às propriedades texturais dos catalisadores são apresentados na Tabela II.2.

Tabela II.2: Propriedades texturais do Ce-V e do CeO₂. Símbolos: Ce/V > 1 (Ce3V1); Ce/V=1 (Ce2V2); Ce/V < 1 (Ce1V3) (YASYERLI *et al.*, 2006).

Amostra	Ce/V	Área BET (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
CeO ₂	0	50	0,91
Ce3V1	3/1	47	0,98
Ce2V2	1	34	0,78
Ce1V3	1/3	11	0,17

Os autores realizaram análises de DRX para a identificação das fases presentes, como podemos observar através da Figura II.23. Para a amostra Ce3V1 foi detectada a presença de 2 fases, são elas: a fase do óxido misto (CeVO₄) e a do óxido de cério (CeO₂). Já para as amostras Ce2V2 e Ce1V3 foi detectada a presença apenas da fase CeVO₄, sendo que a amostra Ce1V3 apresentou uma menor cristalinidade.

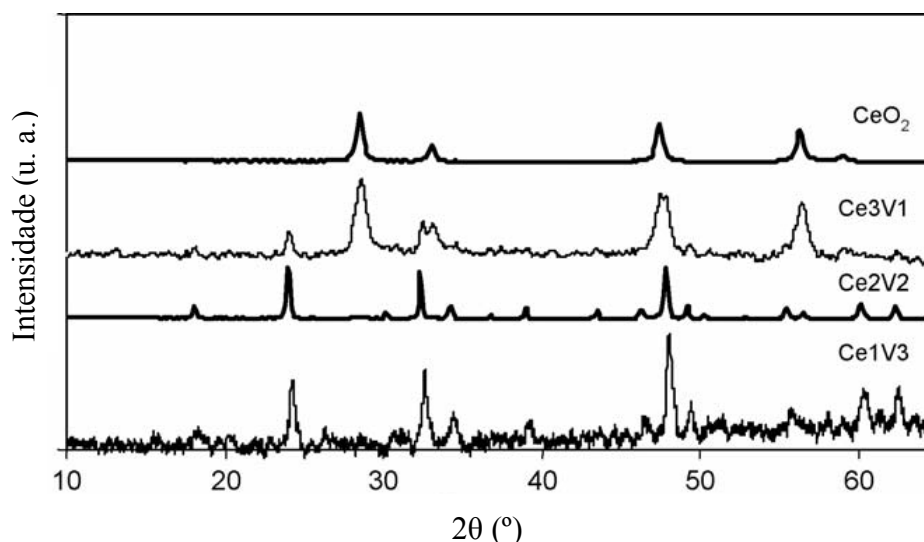


Figura II.23: Análise de DRX dos catalisadores com diferentes razões Ce/V. Símbolos: Ce/V > 1 (Ce3V1), Ce/V=1 (Ce2V2), Ce/V < 1 (Ce1V3) (YASYERLI *et al.*, 2006).

Segundo os autores, para que haja formação apenas da fase CeVO_4 , deve-se ter a relação atômica Ce/V igual ou menor que 1, sendo que esta última forma um material mais amorfo. Para valores maiores que 1, ocorre formação de uma segunda fase de CeO_2 , com o cério em excesso.

Os autores realizaram uma caracterização de TPR da amostra Ce_2V_2 (CeVO_4) e do CeO_2 , com objetivo de avaliar o efeito da presença do vanádio na redução do cério, como podemos observar na Figura II.24.

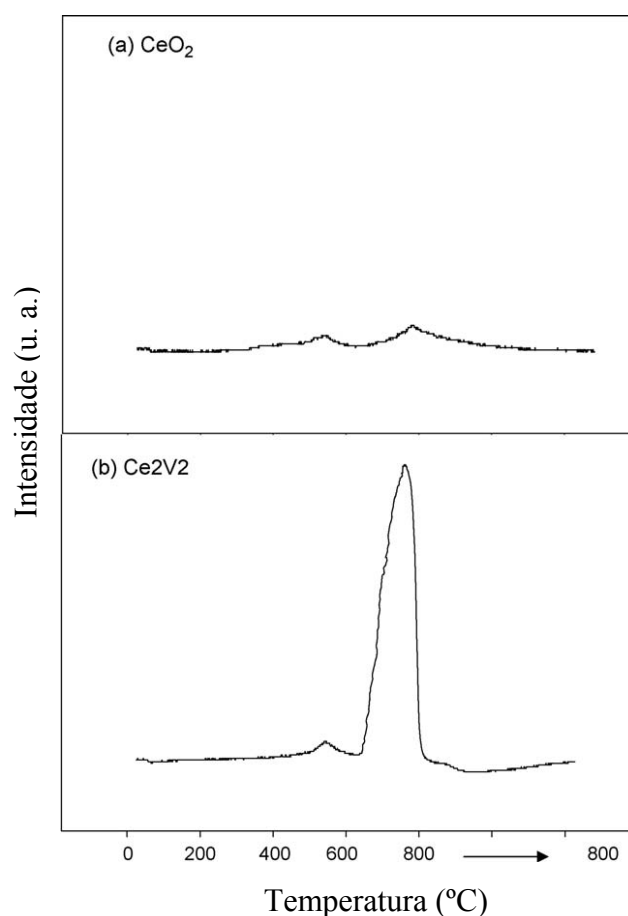


Figura II.24: Perfis de TPR das amostras Ce_2V_2 e CeO_2 (YASYERLI *et al.*, 2006).

Segundo os autores, ocorreu uma melhoria da habilidade redox da céria a uma menor temperatura com a incorporação do vanádio na estrutura do catalisador. Análises de XPS revelaram que para a relação $\text{Ce/V}=1$ os estados de oxidação do vanádio +5 e do cério +4 foram predominantes.

A revisão da literatura apresentada buscou, entre outras coisas, mostrar algumas características importantes relacionadas aos principais tipos de catalisadores usados na produção de hidrogênio. Contudo, a literatura é bem escassa no que diz respeito à utilização de óxidos com propriedade redox para a reação de oxidação parcial, principalmente do propano. A seguir, será apresentada a metodologia usada na preparação dos catalisadores e também nos testes catalíticos e caracterizações realizadas nesta dissertação.

Capítulo III : Materiais e Métodos

III.1 Introdução

Este capítulo detalha os procedimentos utilizados para levantamento dos dados experimentais. Primeiramente, descreve-se a técnica de preparação dos catalisadores compostos pela síntese dos óxidos, conjuntamente com as caracterizações desses materiais. Em seguida, são descritos os testes catalíticos realizados para avaliar o desempenho dos catalisadores.

III.2 Metodologia

III.2.1 Preparação dos Catalisadores

Foram preparados três catalisadores, com diferentes metodologias de preparo, são eles: óxido misto (CeVO_4) pelo método de complexação, o óxido de cério (CeO_2) pelo método de precipitação e o óxido de vanádio (denominado $\text{V}_2\text{O}_5\text{-S}$) pelo método da decomposição. O catalisador V_2O_5 comercial (Aldrich Corp.), sigla $\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$, foi empregado como referência para os testes catalíticos e caracterizações realizadas.

III.2.1.1 Método de Complexação

A Figura III.1 apresenta, esquematicamente, o procedimento de preparação do catalisador CeVO_4 pelo método de complexação com citrato.

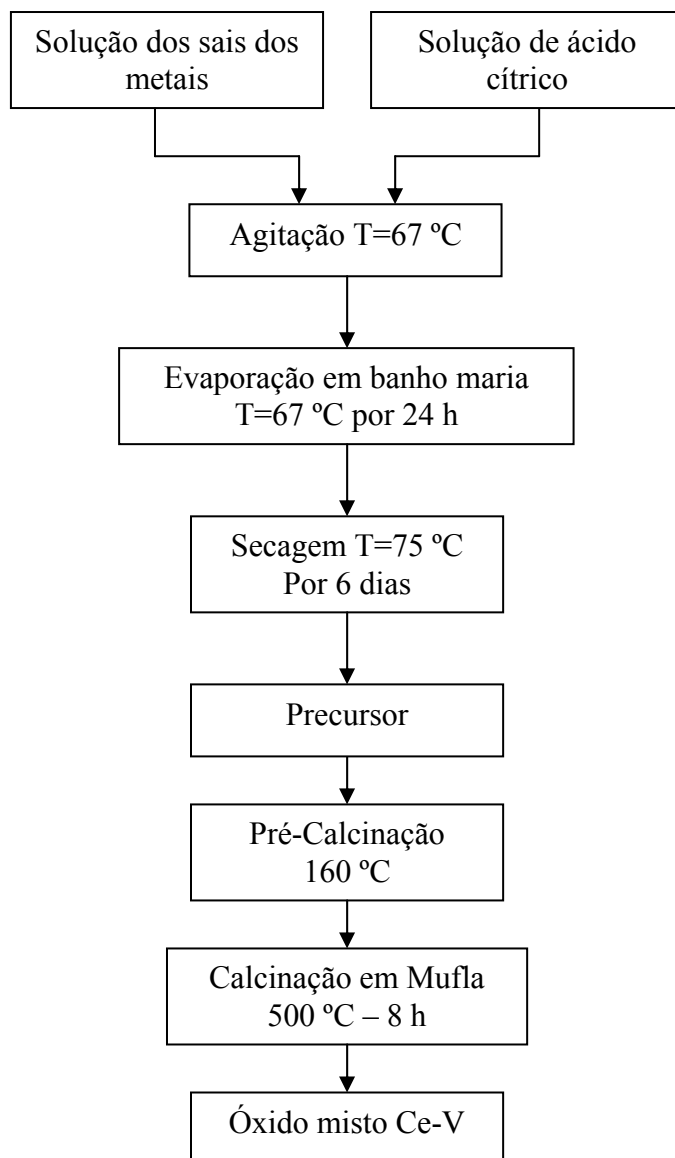


Figura III.1: Esquema de preparação do CeVO_4 pelo método de complexação.

O óxido misto CeVO_4 foi obtido por meio do método da complexação (YASYERLI *et al.*, 2006). Para a formação do óxido misto a relação atômica Ce:V=1:1 foi usada. Neste método, uma solução 0,98 molar de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, 99% P.A.) e outra 0,14 molar de NH_4VO_3 (Vetec, 99% P.A.) foram usadas como fonte de cério e vanádio, juntamente com uma outra solução 2,1 molar de ácido cítrico. O ácido cítrico neste método foi usado como agente complexante, para a formação de complexos estáveis do tipo quelatos com os íons metálicos. Teve-se dificuldade com a solução do NH_4VO_3 devido a sua baixa solubilidade a temperatura ambiente, necessitando de um pré-aquecimento para que ocorresse a solubilização. A solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi misturada à de NH_4VO_3 já contida em um becker submerso em banho maria a

temperatura de 67 °C. Em seguida adicionou-se uma quantidade equimolar de ácido cítrico e, posteriormente, seguiu-se a evaporação em banho maria a temperatura de 67 °C com agitação por 24 horas. Houve a formação de um material esponjoso que foi levado à estufa a temperatura de 75 °C durante 6 dias. O material obtido foi macerado e então pré-calcinado, para a eliminação do excesso de matéria orgânica, em reator de leito fluidizado a temperatura de 160 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min com uma vazão de 50 mL/min de N₂. Nesta etapa ocorreu a liberação do citrato presente no precursor. Por fim, a calcinação foi realizada em mufla a temperatura de 500 °C durante 8 horas com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min com uma vazão de 50 mL/min de ar. Foram realizadas duas preparações para o óxido misto (CeVO₄), que permitiu avaliar a reprodutibilidade do método.

III.2.1.2 Método de Precipitação

A Figura III.2 apresenta esquematicamente o processo de preparação do óxido de cério pelo método de precipitação.

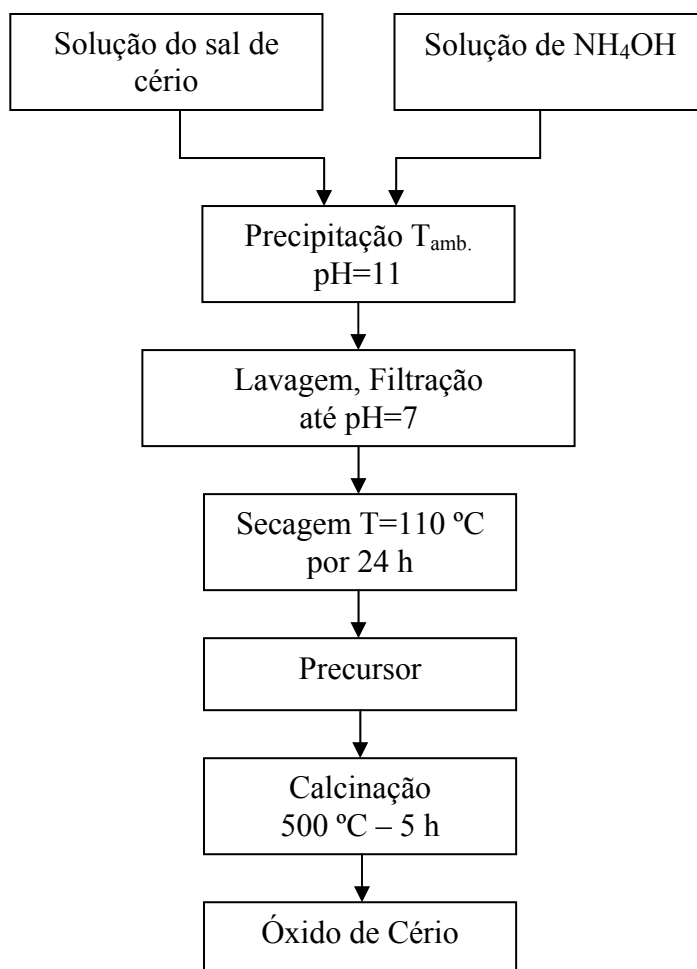


Figura III.2: Esquema de preparação do CeO₂ pelo método de precipitação.

Na preparação do CeO₂, o sal precursor utilizado foi o Ce(NO₃)₃.6H₂O (Vetec, 99% P.A.). O catalisador foi obtido por meio do método de precipitação em meio básico. Preparou-se uma solução 0,2 molar de Ce(NO₃)₃.6H₂O e sobre essa adicionou-se uma solução 25% p/p de NH₄OH (Vetec), com excesso de 100%, de maneira contínua e lenta com o auxílio de uma bureta. O precipitado obtido foi então filtrado e lavado com água até alcançar o pH=7, e levado à estufa por 14 horas a uma temperatura entre 100 – 120 °C. Posteriormente, o catalisador foi macerado e então calcinado a temperatura de 500 °C durante 5 horas com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, sob vazão de ar de 50 mL/min.

III.2.1.3 Método de Decomposição

O V_2O_5 -S foi preparado por decomposição do NH_4VO_3 (Vetec, 99% P.A.) sob vazão de ar de 60 mL/min, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 500 °C por 3 horas. Cabe ressaltar que o V_2O_5 -S foi utilizado somente nas caracterizações e não nos testes catalíticos, pois o objetivo da síntese deste catalisador foi apenas mostrar que se pode obter um material similar ao comercial, com a utilização de um método simples de preparação.

III.2.2 Caracterização dos Catalisadores

III.2.2.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A fluorescência de raios X foi realizada para a identificação e quantificação dos elementos constituintes dos catalisadores $CeVO_4$ e avaliação da pureza do V_2O_5 -C. A análise foi realizada em um equipamento Rigaku, modelo Rix 3100.

III.2.2.2 Caracterização Textural

A análise para determinação das propriedades texturais foi feita no equipamento ASAP modelo 2000 da Micrometrics[®], utilizando um procedimento padrão para os catalisadores. A análise foi precedida de um pré-tratamento das amostras na temperatura de 300 °C sob vácuo de 5×10^{-3} torr, por um período de 24 horas para limpeza da superfície e retirada de H_2O . A partir dos resultados obtidos, foi possível determinar a área superficial empregando-se o método BET (Brunauer, Emmet e Teller), o diâmetro médio e volume total de poros do catalisador.

III.2.2.3 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram realizadas em um equipamento Rigaku DMAX 2500 PC com radiação de cobre ($CuK\alpha$ $\lambda=1.5488$ Å). O intervalo angular de 5 a 90° foi varrido com passos de 0.05°, utilizando um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

O tamanho dos cristalitos de céria (referente ao plano (1 1 1)), do óxido de vanádio (referente ao plano (0 0 1)) e óxido misto (referente ao plano (2 0 0)) foram determinados usando a equação de Scherrer, com os valores da largura a meia altura do pico de maior intensidade (“FWHM” – full width at half maximum) do CeO_2 , V_2O_5 , e CeVO_4 localizados em $2\theta=28,85$; $20,51$ e $24,26^\circ$, respectivamente:

$$d = \frac{\lambda k}{\beta \cos \theta}$$

onde k é o fator de forma da partícula (0,9 para partículas cúbicas), λ é o comprimento de onda utilizado $1,5488 \text{ \AA}$, θ é o ângulo de difração escolhido, dado em radianos. O parâmetro β foi determinado considerando a seguinte relação:

$$\beta = (B_{obs}^2 - b^2)^{1/2}$$

onde B_{obs} é a largura observada a meia altura e b é a largura a meia altura do padrão interno, no caso CeO_2 (sigma Aldrich, $<5 \mu\text{m}$). O difratograma do CeO_2 utilizado como padrão está apresentado no Apêndice 1.

Com os dados do DRX do CeVO_4 foi realizada uma análise de refinamento utilizando o método de Rietveld, visando identificar e quantificar os possíveis compostos cristalinos formados durante a preparação do óxido misto.

III.2.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A redutibilidade dos catalisadores foi verificada por redução a temperatura programada (TPR). Para a realização da TPR, utilizou-se um reator de quartzo com bulbo e 100 mg de catalisador. O sistema era dotado de forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle de vazão dos gases e linhas de alimentação de 1,53% H_2/Ar , sendo o analisador empregado um Detector de Condutividade Térmica (TCD).

Primeiramente, foi realizada a secagem do catalisador sob vazão de argônio de 30 mL/min a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 150 °C permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, sendo o reator em seguida resfriado à temperatura ambiente. O aquecimento da amostra foi feito a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 600 °C para o V₂O₅-C e V₂O₅-S e até 900 °C para o CeVO₄ e CeO₂, sob vazão de 30 mL/min de uma mistura 1,53% H₂/Ar, monitorando-se o consumo de H₂ pelo TCD.

O número de moles de H₂ consumidos (n_{H_2}) foi obtido pela equação:

$$n_{H_2} = \frac{Q_{Total}(6,82 \times 10^{-4} \text{ moles/L})A_T(0,0153)}{h}$$

onde Q_{Total} é a vazão volumétrica total (L.s⁻¹), h é a diferença entre o sinal do Ar puro e o da mistura 1,53% H₂/Ar (dado em mV) e A_T é a área obtida por integração do sinal registrado no detector em relação ao tempo (dada em mV.s).

A propriedade redox dos catalisadores foi investigada, com a realização de duas reduções a temperatura programada e uma oxidação a temperatura programada entre as duas reduções, visando avaliar se o consumo de H₂ nas duas reduções seria similar, e com isso avaliar a reversibilidade redox destes óxidos. Primeiramente, foi realizada uma redução a temperatura programada (TPR-1) por aquecimento e redução dos catalisadores CeO₂ e CeVO₄ até 900 °C, sob vazão de 30 mL/min de uma mistura 1,53% H₂/Ar. Posteriormente, após o resfriamento em hélio a reversibilidade redox do CeVO₄ e CeO₂ foi analisada através de uma oxidação à temperatura programada (TPO), seguida de outra redução à temperatura programada (TPR-2). A TPO foi efetuada pelo aquecimento a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura de 900 °C sob vazão de 30 mL/min de uma mistura 5% O₂/He.

III.2.2.5 Termogravimetria (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Análises de TG e DTA foram realizadas, visando avaliar a possível formação de coque nos catalisadores, utilizando um equipamento TA Instruments SDT 2960. Primeiramente, a amostra foi aquecida com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até

a temperatura de 800 °C sob vazão de 55 mL/min de N₂. Posteriormente, a amostra foi resfriada e foi realizada uma nova rampa de aquecimento até 800 °C sob vazão de 63 mL/min de uma mistura 12% O₂/N₂. Anteriormente as análises, as amostras foram “envelhecidas” durante 190 minutos, com a mistura reacional, na condição de reação na unidade de testes catalíticos isotérmicos, com exceção da amostra denominada “fresca”.

III.2.3. Testes Catalíticos

III.2.3.1 Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR)

Medidas de TPSR foram realizadas com objetivo de determinar as condições de reação a serem adotadas para avaliação da atividade desses catalisadores óxidos. As análises foram realizadas variando-se a velocidade espacial (W/F), a relação O₂/C₃H₈ e o pré-tratamento, tomando como referência alguns valores descritos na literatura, conforme é mostrado na Tabela III.1. Nestes experimentos, o catalisador V₂O₅-C foi usado como referência. Estas análises foram realizadas em uma unidade multipropósito, equipada com espectrômetro de massas (Balzers Prisma – QMS 200). Utilizou-se um reator de quartzo em forma de U com fluxo descendente no leito catalítico. A temperatura do leito foi medida através de um termopar conectado a um controlador de temperatura (Therma TH 2031). Dispôs-se de um controlador de vazão de 4 canais (MKS 247) acoplado a unidade reacional.

Tabela III.1: Condições nas análises de TPSR.

Testes	Catalisador	Massa (mg)	Pré-tratamento	Razão O ₂ /C ₃ H ₈	Vazão (mL/min)
1 ^{a*}	V ₂ O ₅ -C	100	Oxidação/Secagem	2,5	75
2 ^a	V ₂ O ₅ -C	150	Oxidação/Secagem	2,5	50
3 ^{a**}	V ₂ O ₅ -C	1700	Secagem	1	100
4 ^a	V ₂ O ₅ -C	500	Secagem	1	100
5 ^a	V ₂ O ₅ -C	300	Secagem	1	100

* FARIA (2007)

** BALLARINI *et al.* (2006b)

Posteriormente, foram realizadas análises de TPSR para o catalisador CeVO_4 , nas melhores condições reacionais obtidas nos testes com o $\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$, conforme é descrito a seguir.

O procedimento experimental adotado iniciava-se com um pré-tratamento de secagem dos catalisadores para eliminação de água adsorvida. Onde cerca de 300 mg de catalisador foi aquecido até a temperatura de 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob vazão de 50 mL/min de He permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Em seguida dava-se início a reação, com o aquecimento do catalisador até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob vazão de 100 mL/min da mistura reacional (C_3H_8 e O_2 na razão $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8=1$ e com a concentração 20% de O_2 , 20% de C_3H_8 e 60% He), permanecendo 1 hora a 500 °C.

Vários íons foram acompanhados ($m/z= 2, 4, 14, 16, \dots, 62, 75, 76, 78$), mas nesta análise os íons de interesse são apenas 2, 16, 18, 28, 44, 32, 29 e 41, proporcionais as concentrações de H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 , O_2 , C_3H_8 , C_3H_6 . Os demais íons são analisados apenas para verificação de presença de algum outro composto não esperado. Avalio-se também, através de TPSR, a ocorrência de reação térmica.

III.2.3.2 Unidade de Testes Catalíticos Isotérmicos (UTCI)

Basicamente, a UTCI consta de um controlador de fluxo digital de gases MKS, para regulagem e mistura de gases, cilindros com os gases, forno elétrico, reator de quartzo em U, cromatógrafo a gás e um computador com *software* apropriado para aquisição de dados.

III.2.3.2.1 Equipamento Utilizado

A unidade possuía um cromatógrafo a gás Varian CP-3800 e foram empregadas duas colunas para separação, são elas: uma coluna ParaPlot-Q e uma Peneira Molecular 5Å com dimensões 25m-0,53mm-10µm e 25m-0,53mm-50µm, respectivamente. As identificações dos compostos foram feitas utilizando um Detector de Condutividade Térmica (TCD). As condições utilizadas na análise cromatográfica são mostradas na Tabela III.2:

Tabela III.2: Condições da análise cromatográfica.

Temperatura do detector	280 °C
Temperatura do injetor	120 °C
Temperatura do filamento	385 °C
Tempo de análise	20 min
Vazão do gás de arraste (He)	20 mL/min

III.2.3.2.2 Metodologia Experimental

Buscou-se primeiramente a verificação de regime cinético aumentando-se a vazão volumétrica, sendo mantida constante a razão W/F (massa de catalisador/vazão volumétrica total). Estes testes foram realizados para o V₂O₅ comercial na temperatura de 500 °C, razão O₂/C₃H₈ igual a 1 e com W/F=1,7x10⁻³ g.min.mL⁻¹. A massa de catalisador e a vazão volumétrica do gás empregada no primeiro teste foram, respectivamente, 100 mg e 60 mL/min. Para o segundo teste foram empregadas massa de catalisador igual a 200 mg e vazão de 120 mL/min. E para o terceiro teste foram usados 300 mg e 180 mL/min.

Posteriormente, foram realizados testes catalíticos para avaliação da atividade e seletividade dos catalisadores. Além disso, foi também avaliado a reprodutibilidade dos testes catalíticos. As equações utilizadas para o cálculo de conversão dos reagentes, frações molares de todos os compostos e seletividade dos produtos são apresentadas no Apêndice 2.

III.2.3.2.3 Procedimento Experimental

Primeiramente, foi realizado um pré-tratamento de secagem dos catalisadores para eliminação de água adsorvida. Aqueceu-se o reator, contendo 200 mg de catalisador, a uma taxa de 10 °C/min, sob vazão de 50 mL/min de He puro até a temperatura de 200 °C, permanecendo nesta temperatura durante 1 hora. Em seguida, o reator era by-passado dando-se início à estabilização da carga composta de uma mistura de 10% O₂, 10% C₃H₈ e 80% He, com uma vazão total de 120 mL/min. Três injeções eram realizadas, com suas áreas cromatográficas utilizadas para o cálculo da conversão. Já o catalisador CeO₂, após o pré-tratamento de secagem e estabilização da carga, era

tratado sob vazão de 50 mL/min de uma mistura de 20% O₂/He a uma taxa de 10 °C/min até 400 °C, permanecendo nesta temperatura durante 1 hora, para eliminação de possíveis espécies carbonatadas adsorvidas em sua superfície.

Ao se terminar as etapas de pré-tratamento, voltou-se a aquecer o reator com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 500 °C. Após esta temperatura ser alcançada, aguardava-se 30 minutos utilizando fluxo de He para a estabilização do sistema, só então era iniciada a passagem da mistura reacional pelo reator. Cada análise cromatográfica levou 20 minutos para ser realizada.

III.2.4 Estudo Termodinâmico

Um estudo termodinâmico da reação de oxidação parcial do propano foi realizado com o objetivo de se avaliar os limites da concentração dos produtos como função da temperatura, pressão e composição. Este estudo foi realizado utilizando-se o *software* HYSIS[®] versão 3.1 no módulo reator de Gibbs com o método Peng-Robinson. As simulações foram realizadas para se obter o valor correspondente à concentração dos produtos no equilíbrio na temperatura de 500 °C e a uma pressão de 1 atm. A composição de entrada simulada consistiu de 10% C₃H₈, 10% O₂ e 80% He. Essa composição representa uma relação O₂/C₃H₈=1.

Capítulo IV : Resultados e Discussão

IV.1. Caracterização dos Catalisadores

IV.1.1 Fluorescência de Raios X e Análise Textural

A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada para avaliar a pureza do óxido de vanádio comercial (V_2O_5 -C), o resultado é mostrado na Tabela IV.1.

Tabela IV.1: Resultado da análise de FRX para o V_2O_5 -C.

Amostra	V_2O_5 (%) (valor do fabricante)	V_2O_5 (%) (valor real)
V_2O_5 -C	99,6	99,8

Observou-se que o valor de pureza deste material concorda com o valor fornecido pelo fabricante. Nesta análise também foi detectada a presença de impurezas tais como: SO_3 e Fe_2O_3 com os teores de 0,038 e 0,153% em massa, respectivamente.

Buscou-se também por FRX a identificação e quantificação dos elementos constituintes do óxido misto de cério vanádio ($CeVO_4$), conforme é mostrado na Tabela IV.2.

Tabela IV.2: Resultado da análise de FRX para o $CeVO_4$.

Amostras	CeO_2 (%) (valor real)	V_2O_5 (%) (valor real)	Ce/V (valor nominal)	Ce/V (valor real)
1ª preparação	67,4	32,6	1	1,09
2ª preparação	68,6	31,4	1	1,15

Podemos observar, a partir da Tabela IV.2, que durante a preparação do óxido misto houve um excesso de cério em relação ao vanádio, o que pode ser indicativo de que além de formar a fase do $CeVO_4$ também pode ter formado uma fase segregada de

CeO₂. Este excesso de cério, detectado na análise de FRX, pode estar relacionado à dificuldade de solubilização do sal de vanádio (NH₄VO₃) durante a preparação do óxido misto. De acordo com YASYERLI *et al.* (2006), para que ocorra a formação apenas da fase CeVO₄ deve-se ter a razão atômica Ce/V=1, caso esta relação seja maior que um acarretará na formação também de uma fase de CeO₂. Entretanto, para valores da razão Ce/V menores que um os autores não observaram a formação de fase segregada de vanádio, mas sim uma maior amorficidade da estrutura do CeVO₄. Observou-se também que a repetição da preparação nos permitiu avaliar a reprodutibilidade da síntese do óxido misto. Os resultados obtidos na 1^a e 2^a preparação são indicativos de que houve reprodutibilidade na síntese, ou seja, a metodologia de preparação foi adequada.

Os resultados relacionados à textura dos catalisadores são mostrados na Tabela IV.3. Observou-se que para os óxidos de vanádio sintetizado (V₂O₅-S) e comercial (V₂O₅-C) a área específica apresentou-se abaixo da faixa de sensibilidade do aparelho, que é de 10 m²/g. Resultados similares para o V₂O₅-C foram reportados por BALLARINI *et al.* (2006b). Enquanto o CeVO₄ e CeO₂ apresentaram áreas específicas de 15 e 45 m²/g, respectivamente. Em virtude de todas as amostras apresentarem áreas baixas, o que indica a inexistência de microporos, essas amostras apresentaram valores de diâmetro médio de poros característicos de sólidos mesoporosos (CARDOSO, 1987).

Tabela IV.3: Resultados da análise textural dos catalisadores.

Amostras	S ¹ (m ² /g)	Vp ² (cm ³ /g)	d _p ³ (Å)
V ₂ O ₅ -C	<10	0,013	151
V ₂ O ₅ -S	<10	0,002	124
CeO ₂	45	0,101	89
CeVO ₄	15	0,104	283

¹ Área superficial BET.

² Volume total de poros calculado em p/p₀ ≈ 0,98.

³ Diâmetro médio de poros calculado por 4V_p/S.

Para o CeO₂ o valor de área específica foi inferior ao valor encontrado por RADHIKA e SUGUNAN (2007), que foi de 67 m²/g. Esta diferença pode estar relacionada à concentração e ao pH da solução, entre outros fatores. Este resultado sugere cautela ao comparar valores de áreas específicas com os reportados na literatura,

pois o método de preparo e os diferentes precursores podem influenciar de forma significativa a área específica. Em relação ao CeVO_4 , os valores obtidos tanto para a área específica quanto para o volume total de poros foram distintos do encontrado para a mesma metodologia de preparo desse óxido descrita por YASYERLI *et al.* (2006). Os autores relataram valores de $34 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,78 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esta diferença pode estar relacionada com os diferentes valores de concentração das soluções dos sais, pois os autores não informaram os valores das concentrações utilizadas na preparação do óxido misto.

IV.1.2 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X dos catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-S}$ são apresentados na Figura IV.1.

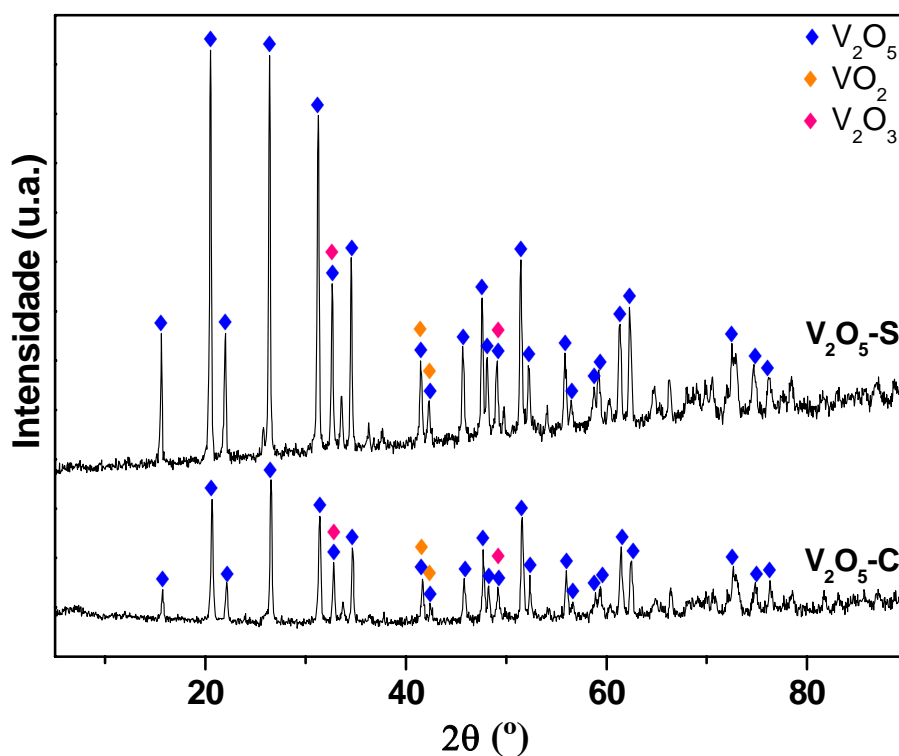


Figura IV.1: Difratogramas dos catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$ e $\text{V}_2\text{O}_5\text{-S}$. Símbolos: (♦) V_2O_5 (JCPDS41-1426), (♦) VO_2 (JCPDS33-1441), (♦) V_2O_3 (JCPDS34-0187).

O catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-S}$ apresentou difratograma característico para V_2O_5 , com célula unitária ortorrômbica e grupo espacial $Pmmn$, com pico de maior intensidade relativa ($I=100\%$) em $2\theta=20,51^\circ$ referente ao plano (0 0 1). A identificação foi realizada

por comparação com as fichas do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) apresentados no Apêndice 3. Para o V_2O_5 -C observou-se uma inversão do pico de difração de maior intensidade em $2\theta=26,13^\circ$ quando comparado com o padrão da ficha do banco de dados JCPDS ($I=75\%$ em $2\theta=26,13^\circ$ referente ao plano (1 1 0)). Isto pode ter ocorrido devido a uma possível orientação da amostra durante a colocação no porta-amostra para análise, em função da estrutura do tipo camada do V_2O_5 .

Conforme podemos observar ao analisar os difratogramas na Figura IV.1, há uma sobreposição dos picos de difração do óxido de vanádio com diferentes estados de oxidação, o que pode ser indicativo da presença de vanádio não só com estado de oxidação +5 (V_2O_5), mas também com estado de oxidação +4 (VO_2) e +3 (V_2O_3). Entretanto, nos dois difratogramas apresentados das amostras, os picos de difração sobrepostos não representam os de maior intensidade ($I=100\%$) para o vanádio com estado de oxidação +4 e +3, que tem suas $I=100\%$ em $2\theta=28,1^\circ$ (2 0 1) e $32,9^\circ$ (1 0 4) respectivamente. Por esse motivo é bem provável que o vanádio se encontre apenas com o estado de oxidação +5, tanto para o comercial quanto para o sintetizado. Difratograma semelhante para o V_2O_5 -C foi obtido por BALLARINI *et al.* (2006b).

Os difratogramas dos catalisadores CeO_2 e $CeVO_4$ são apresentados na Figura IV.2. Tanto o CeO_2 quanto o $CeVO_4$ apresentaram difratogramas característicos, com pico de maior intensidade ($I=100\%$) em $2\theta=28,85^\circ$ (1 1 1) e estrutura fluorítica do tipo espacial $Fm3m$ para o CeO_2 e $2\theta=24,26^\circ$ (2 0 0) com estrutura tetragonal do tipo $I41/amd$ para o $CeVO_4$.

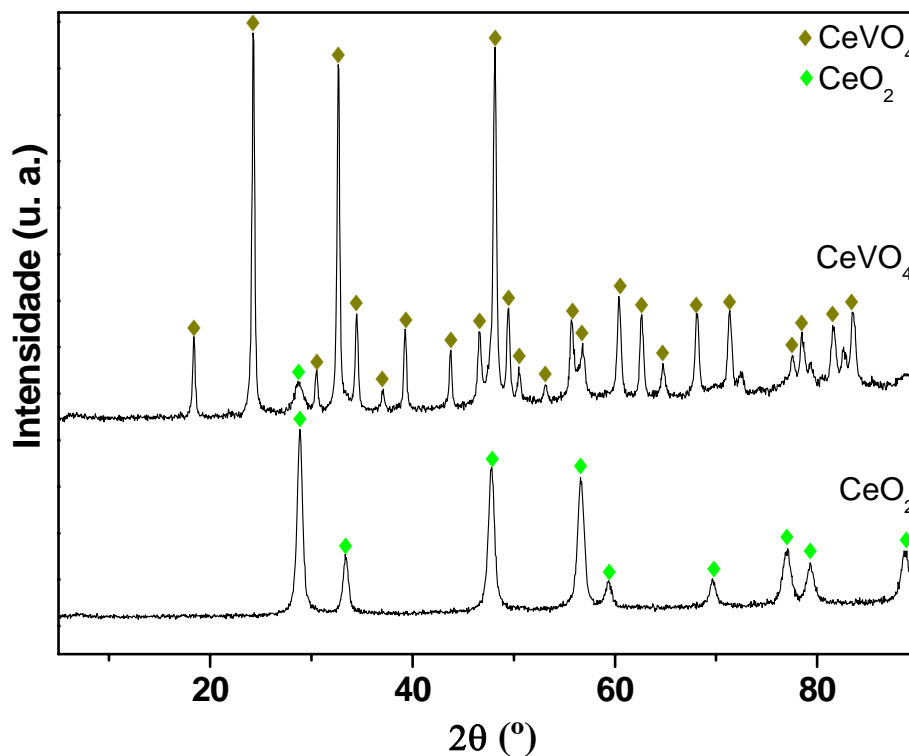


Figura IV.2: Difratogramas dos catalisadores CeVO_4 e CeO_2 . Símbolos: (◆) CeVO_4 (JCPDS12-0757), (◆) CeO_2 (JCPDS34-0394).

Ao analisar o difratograma do CeVO_4 na Figura IV.2, temos indicativo da formação de uma fase segregada de CeO_2 . O difratograma referente ao CeVO_4 foi refinado pelo método de Rietveld, utilizando o *software* FULLPROF 98[®]. O refinamento possibilitou uma completa distinção entre as fases presentes na amostra e os valores encontrados para a 1^a e 2^a preparação do óxido misto estão apresentados na Tabela IV.4. Estes dados estão em acordo com os resultados obtidos na análise de FRX (Tabela IV.2), que indicou uma razão atômica Ce/V cerca de 1,1; fato que comprova que houve uma segregação da fase CeO_2 na síntese do CeVO_4 . Novamente, observa-se que houve reprodutibilidade nos valores obtidos na 1^a e 2^a preparação.

Tabela IV.4: Resultados da análise de refinamento.

Amostras	Fase CeO_2 (%)	Fase CeVO_4 (%)	Ce/V
CeVO_4 (1 ^a preparação)	10	90	1,16
CeVO_4 (2 ^a preparação)	9	91	1,15

YASYERLI *et al.* (2006) obtiveram semelhantes difratogramas para o CeO₂ e para o CeVO₄ aos obtidos neste trabalho. Contudo, os autores não reportaram a segregação da fase de CeO₂ no óxido misto. Esta segregação está associada ao excesso de cério em relação ao vanádio durante a preparação do óxido misto, como foi demonstrado anteriormente por análise de FRX e refinamento por Rietveld.

Na Tabela IV.5 são apresentadas algumas propriedades dos cristais das amostras obtidas por tratamento dos dados da análise de raios X. Entre outras propriedades, o tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores foi calculado, tomando-se a largura à meia altura dos picos de difração de maior intensidade relativa (I=100%) e descontando a contribuição da largura instrumental, obtida através das medidas de largura a meia altura dos picos de difração do padrão interno, no caso CeO₂ (Apêndice 1).

Tabela IV.5: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX.

Amostra	(h k l) ^a	2θ (°) ^b	d _{hkl} (nm) ^c	FWHM (°) ^d	L (nm) ^e
V ₂ O ₅ -C	(0 0 1)	20,51	0,429	0,239	37,2 ± 3,4
V ₂ O ₅ -S	(0 0 1)	20,51	0,432	0,187	51,7 ± 3,7
CeO ₂	(1 1 1)	28,85	0,309	0,595	14,0 ± 5,0
CeVO ₄	(2 0 0)	24,26	0,366	0,271	32,2 ± 1,1

^aÍndices de Miller, ^bPosição angular do pico de maior intensidade relativa (I=100%), ^cDistância interplanar, ^dLargura a meia altura do (I=100%), ^eTamanho de cristalito.

O óxido de vanádio sintetizado (V₂O₅-S) apresentou maior tamanho de cristalito que o comercial (V₂O₅-C). O óxido misto (CeVO₄) e o óxido de vanádio comercial apresentam tamanhos de cristalitos semelhantes, enquanto menor tamanho foi obtido para o CeO₂.

PADILHA (2007) estudando a reação de oxidação parcial de metano, reportou diferentes resultados para as propriedades dos cristais de CeO₂ preparado por metodologia semelhante (precipitação), como é apresentado na Tabela IV.6. Esta diferença pode estar associada ao tipo de base usada, neste trabalho foi o Na₂CO₃, assim como a sua quantidade e a maior temperatura de calcinação usada pela autora. Para os demais catalisadores, não foram encontrados na literatura valores do tamanho de cristalito para efeito comparativo.

Tabela IV.6: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX (PADILHA, 2007).

Amostra	(h k l) ^a	2θ (°) ^b	d _{hkl} (nm) ^c	FWHM (°) ^d	L (nm) ^e
CeO ₂	(1 1 1)	28,55	0,312	0,22	36,6 ± 2,4

^aÍndices de Miller, ^bPosição angular do pico de maior intensidade relativa (I=100%), ^cDistância interplanar, ^dLargura a meia altura do (I=100%), ^eTamanho de cristalito.

IV.1.3 Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de TPR dos catalisadores V₂O₅-C e V₂O₅-S são apresentados na Figura IV.3. Observa-se um pico máximo em 600 °C, porém sob condições isotérmicas a 600 °C há um consumo contínuo de hidrogênio. Embora a literatura apresente redução em temperatura mais elevada, há o problema de sublimação do V₂O₅ (T_s=690 °C). Contudo deve haver cautela ao comparar perfis de TPR com os da literatura, pois as condições de análise podem influenciar os picos de redução.

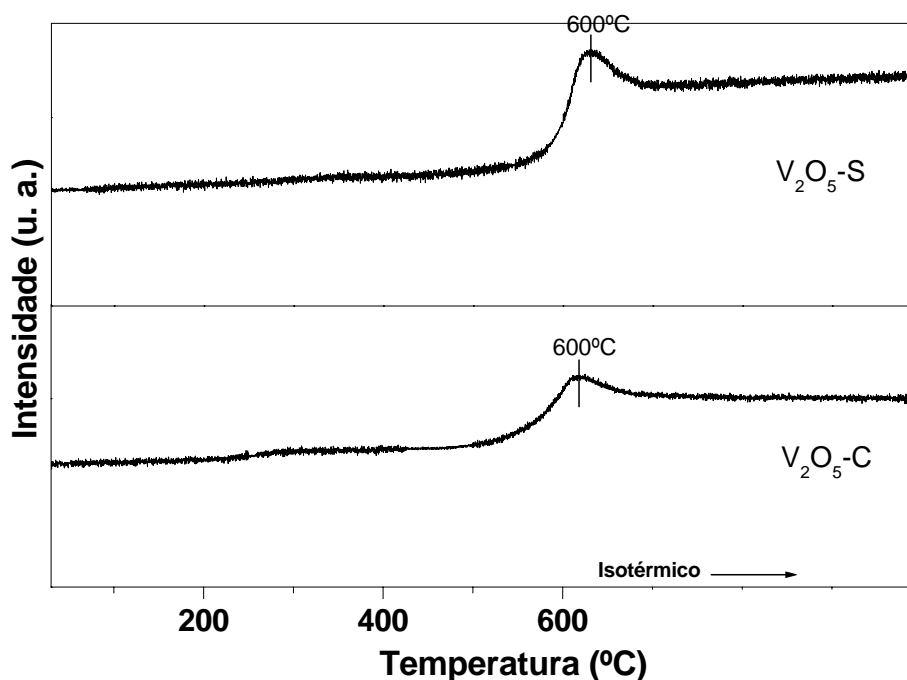


Figura IV.3: Perfis de TPR dos catalisadores V₂O₅-C e V₂O₅-S.

BOTTO *et al.*, (1997) estudando a redução a temperatura programada do V₂O₅ com uma mistura redutora de 10% H₂/N₂, observaram 2 picos de redução. O primeiro

pico ocorreu na temperatura de 650 °C correspondente à transformação: $V_2O_5 \rightarrow VO_2$, enquanto o segundo pico foi obtido na temperatura de 751 °C devido à transformação: $VO_2 \rightarrow V_2O_3$. Os autores não informaram o grau de redução obtido.

A análise quantitativa da TPR é apresentada na Tabela IV.7, onde podemos observar os baixos valores correspondentes ao grau de redução dos catalisadores V_2O_5 -C e V_2O_5 -S.

Tabela IV.7: Resultados da quantificação dos perfis de TPR do V_2O_5 -C e V_2O_5 -S.

Amostras	Consumo Teórico H_2 ¹ ($\mu\text{mol } H_2/\text{g}$)	Consumo experimental H_2 ($\mu\text{mol } H_2/\text{g}$)	Grau de redução (%)
V_2O_5 -C	11000	341	3,1
V_2O_5 -S	11000	297	2,7

¹Redução V_2O_5 a V_2O_3

A propriedade redox dos catalisadores CeO_2 e $CeVO_4$ foi avaliada segundo metodologia descrita na seção III.2.2.4. Podemos observar através da Figura IV.4 os perfis de TPR-1 e TPR-2 do CeO_2 . De acordo com ZHU *et al.* (2004), a céria apresenta dois picos de redução, o primeiro é atribuído a céria da superfície e o segundo a céria “bulk”. Segundo os autores, ambos os picos correspondem à transformação: $Ce^{+4} \rightarrow Ce^{+3}$. Resultados similares foram também descritos por YASYERLI *et al.* (2006).

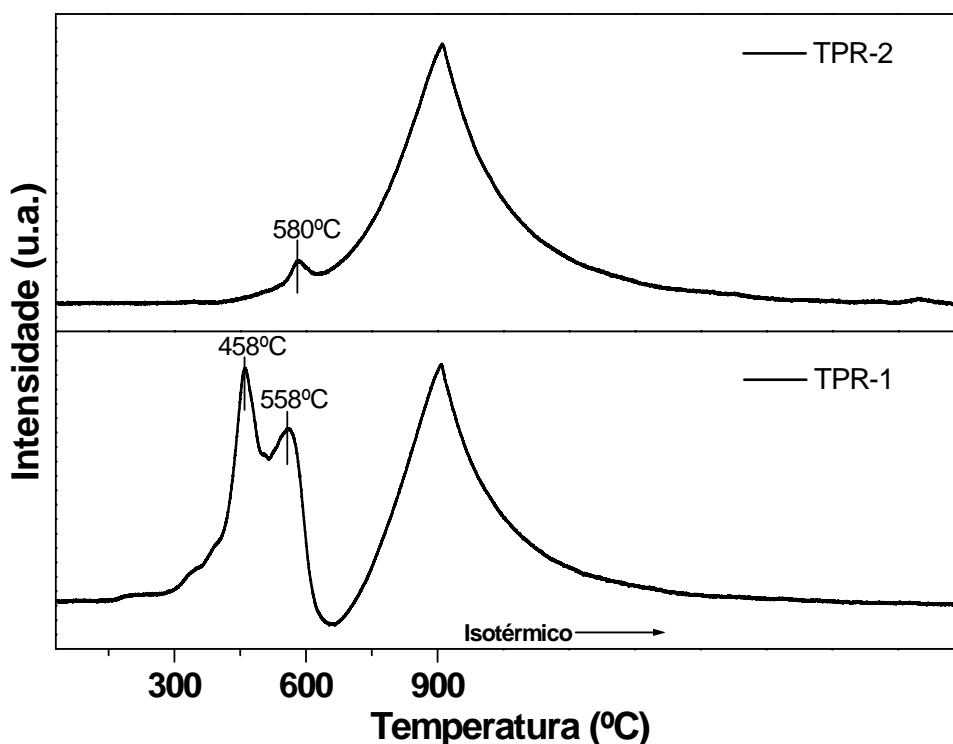


Figura IV.4: Perfis de TPR-1 e TPR-2 do catalisador CeO_2

Podemos observar na primeira redução (TPR-1, Figura IV.4) dois picos a menor temperatura, em 458°C e 558°C . Esses picos correspondem à redução da cérta superficial e podem estar relacionados a uma possível heterogeneidade no tamanho das partículas do CeO_2 . A redução da cérta superficial nas partículas menores ocorre a menor temperatura ($T=458^\circ\text{C}$) enquanto a redução da cérta superficial das partículas maiores em maior temperatura ($T=558^\circ\text{C}$). O pico em $T=900^\circ\text{C}$ é devido à redução da cérta “bulk”. Para a TPR-2 houve um menor consumo de hidrogênio na região de menor temperatura quando comparado com a TPR-1. Este resultado pode ser indicativo da ocorrência de sinterização durante a TPR-1 e TPO acarretando em uma perda de área superficial por parte da cérta. No entanto, os consumos totais de H_2 foram similares (Tabela IV.8).

Os perfis de TPR-1 e TPR-2 para o catalisador CeVO_4 são apresentados na Figura IV.5. Conforme podemos observar os perfis de TPR-1 e TPR-2 desses óxidos são semelhantes, além de apresentaram o mesmo consumo total de H_2 como é mostrado na Tabela IV.8.

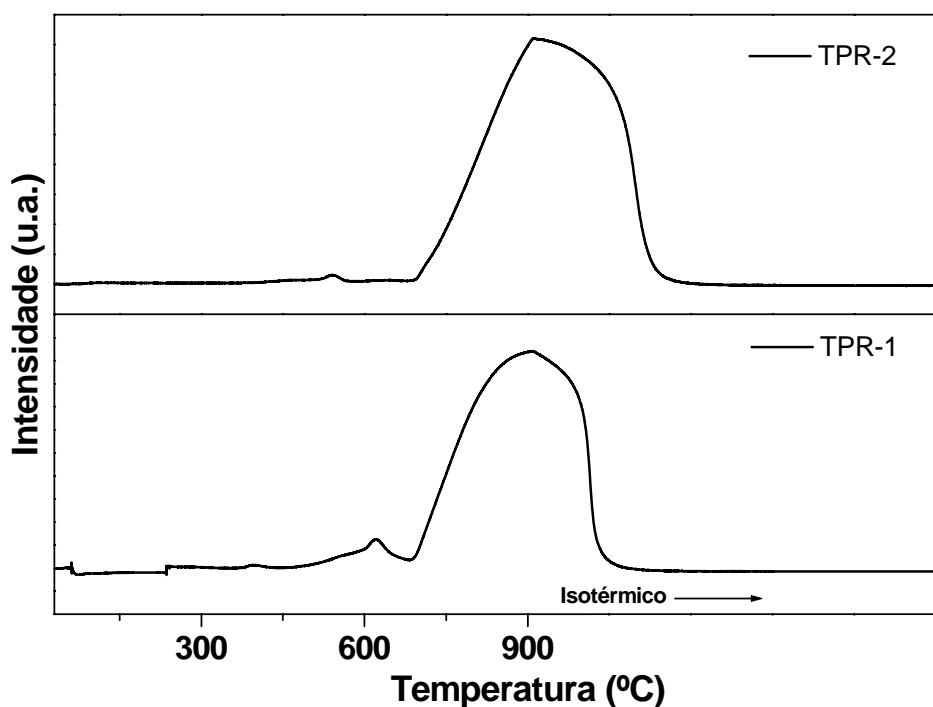


Figura IV.5: Perfis de TPR-1e TPR-2 do catalisador CeVO_4 .

YASYERLI *et al.* (2006) estudaram a reação de oxidação seletiva do H_2S com o catalisador CeVO_4 . Os autores reportaram através de análises de redução a temperatura programada (TPR), dois picos de redução para o CeVO_4 . Segundo os autores, houve uma melhoria da habilidade redox do cério a menor temperatura, com a incorporação do vanádio na estrutura do catalisador. Ainda segundo os autores, o segundo pico observado à temperatura de $763\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde à remoção do oxigênio bulk do CeVO_4 , resultando na redução do V^{+5} .

A análise quantitativa do TPR-1 e TPR-2 correspondentes ao consumo de H_2 para o CeO_2 e CeVO_4 são apresentados na Tabela IV.8. Podemos observar que os valores de consumo de H_2 são próximos para ambos os catalisadores na TPR-1 e TPR-2, indicativo da reversibilidade redox para o CeO_2 e CeVO_4 . Resultado similar foi relatado para o CeO_2 por LAOSIRIPOJANA e ASSABUMRUNGRAT (2006).

Tabela IV.8: Resultados da quantificação dos perfis de TPR-1 e TPR-2 do CeO_2 e CeVO_4 .

Amostras	Consumo Teórico H_2 ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)	Consumo experimental H_2 ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)		Grau de redução (%)	
		TPR-1	TPR-2	TPR-1	TPR-2
		CeO_2	2904 ¹	1342	1212
CeVO_4	3921 ²	3618	3641	92	93

¹Redução CeO_2 a Ce_2O_3

²Redução CeVO_4 a CeVO_3

Para elucidar as possíveis transformações ocorridas no catalisador CeVO_4 , após a TPR-2 foi realizada uma análise de DRX. O difratograma é apresentado na Figura IV.6.

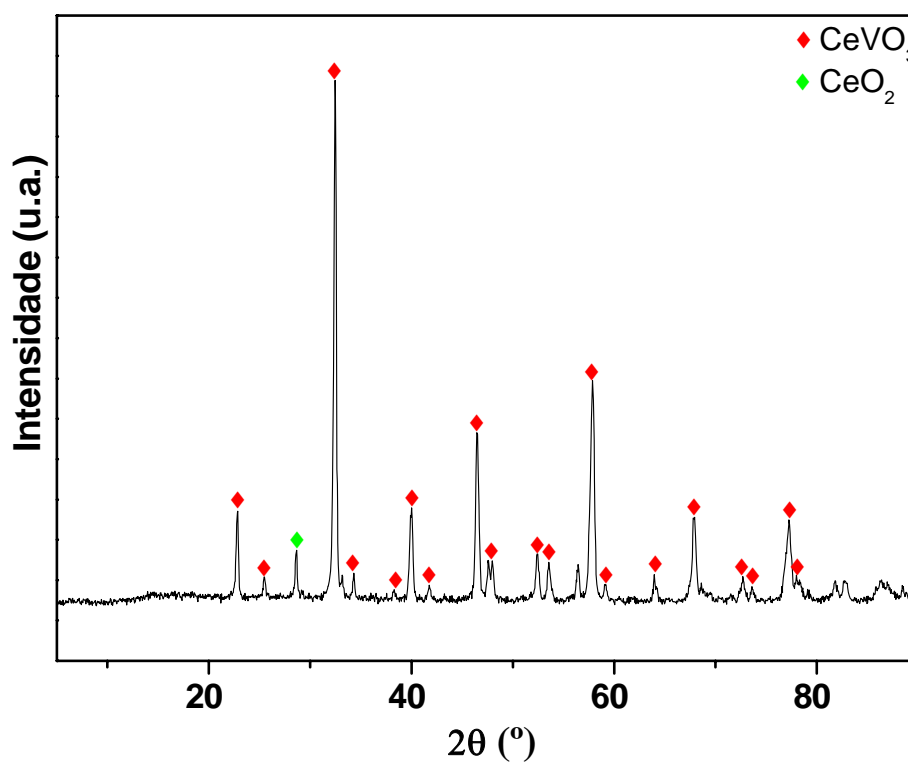


Figura IV.6: Difratograma do catalisador CeVO_4 após TPR-2. Símbolos: (♦) CeVO_3 (JCPDS25-0307), (◆) CeO_2 (JCPDS34-0394).

O difratograma do $CeVO_4$ após o ciclo de redução-oxidação-redução corresponde à fase $CeVO_3$ e uma fração de CeO_2 . Cabe ressaltar que a fase de CeO_2 presente foi detectada após a preparação do óxido misto $CeVO_4$ (Figura IV.2). Portanto, em altas temperaturas e em atmosferas redutoras (TPR) e oxidantes (TPO) não ocorre segregação do $CeVO_4$ em óxidos de vanádio ou óxido de cério. No entanto, o difratograma após o ciclo mostra menor largura do plano (1 1 1) do CeO_2 ($2\theta=28,85^\circ$) em relação ao material sintetizado (Figura IV.2), indicando sinterização da fase segregada de CeO_2 . O resultado indicou que a principal transformação que ocorre neste óxido misto de estrutura tetragonal foi à redução do seu estado de oxidação para a forma $CeVO_3$, que possui também uma estrutura tetragonal com pico de maior intensidade ($I=100\%$) em $2\theta=32,4^\circ$ (1 1 2). A identificação foi realizada por comparação com as fichas do banco de dados JCPDS no Apêndice 3.

Verificou-se também, através de análise de refinamento, que não houve aumento na quantidade da fase segregada de CeO_2 . Novamente, foi realizada uma avaliação das propriedades dos cristais obtidas por tratamento dos dados da análise de raios X. O resultado é apresentado na Tabela IV.9.

Tabela IV.9: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX.

Amostra	(h k l) ^a	2θ (°) ^b	d_{hkl} (nm) ^c	FWHM (°) ^d	L (nm) ^e
$CeVO_3$	(1 1 2)	32,4	0,275	0,249	$36,4 \pm 1,1$

^aÍndices de Miller, ^bPosição angular do pico de maior intensidade relativa ($I=100\%$), ^cDistância interplanar, ^dLargura a meia altura do ($I=100\%$), ^eTamanho de cristalito

Podemos observar que houve um pequeno aumento no tamanho do cristalito, após transformação: $CeVO_4 \rightarrow CeVO_3$, de 32,2 (Tabela IV.5) para 36,4 nm, respectivamente. Não foram encontrados na literatura, valores para análise comparativa.

IV. 2. Avaliação Catalítica e Caracterização dos Catalisadores Usados

IV.2.1 Reação Superficial a Temperatura Programada (TPSR)

Buscou-se avaliar, através da análise de TPSR, a distribuição de produtos com o aumento da temperatura e as possíveis rotas reacionais envolvidas. Nos testes preliminares a única condição na qual o óxido de vanádio comercial apresentou atividade, dentre todas descritas na Tabela III.1, foi para valores de $F=100$ mL/min, massa de catalisador igual a 300 mg, $O_2/C_3H_8=1$ e pré-tratamento com hélio a 200 °C por 1 hora.

Na Figura IV.7 estão apresentados os perfis da distribuição de produtos para o catalisador V_2O_5-C com razão $O_2/C_3H_8=1$.

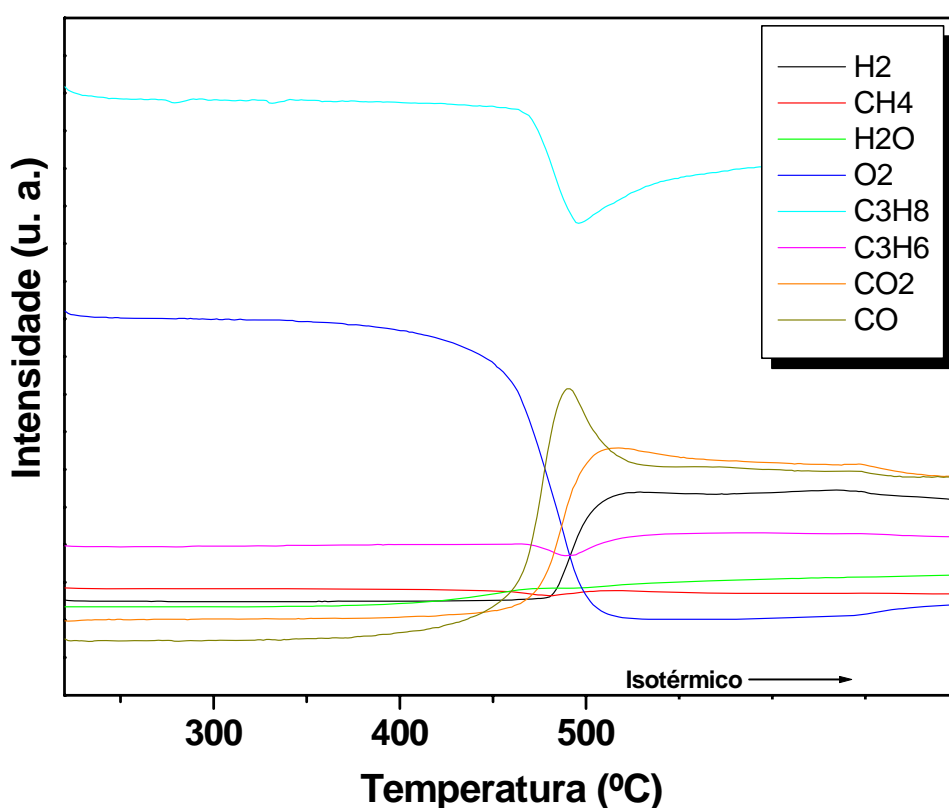
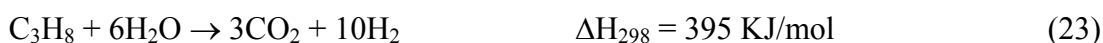


Figura IV.7.: Perfil de TPSR do catalisador V_2O_5-C para razão $O_2/C_3H_8=1$.

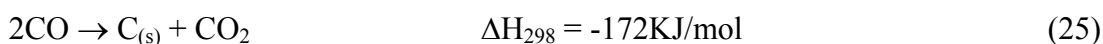
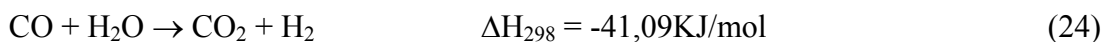
Podemos observar que o consumo de oxigênio iniciou-se em 400 °C e alcançou praticamente sua totalidade em torno de 500 °C (Figura IV.7). Verificou-se a formação de H_2 a partir de 485 °C, antes do consumo total de O_2 . Paralelamente, ocorreu a formação de CO e CO_2 . Cabe ressaltar que a sensibilidade do espectrômetro de massas é diferente para cada fragmento gerado pelos diferentes compostos, ou seja, os produtos formados em quantidades equivalentes podem gerar perfis de diferentes magnitudes. E

que no perfil do CO ($m/z=28$) foi descontada a contribuição do CO_2 conforme e apresentado no Apêndice 5.

Os produtos detectados na Figura IV.7 sugerem a ocorrência simultânea das reações de oxidação parcial do propano (reação 20) e oxidação total do propano (reação 21). Esta idéia é reforçada quando analisamos os perfis de CO e CO_2 , que crescem juntamente com o hidrogênio. Não pode ser descartada também a ocorrência, da reação de reforma a vapor (reações 22 e 23)



Em valores de temperatura próximos de 500°C , onde a concentração de oxigênio decresceu próximo de seu consumo completo, ocorreu uma queda no sinal do CO. Como o CO é um agente redutor, ele pode estar reduzindo o V_2O_5 e, conseqüentemente, a concentração de CO no meio reacional decresce. Outra explicação seria a ocorrência da reação de deslocamento de água (reação 24), que estaria contribuindo para geração de hidrogênio. Uma outra possibilidade é que esteja ocorrendo à reação de desproporcionamento de CO (reação 25), responsável pela formação de coque no catalisador.



Para elucidar as mudanças no estado de oxidação do vanádio, no catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$ durante a reação, foram realizadas análises de DRX após os testes de TPSR. Primeiramente, foi feita uma análise do catalisador na temperatura de 500°C antes que

o oxigênio do sistema fosse totalmente consumido. Podemos observar na Figura IV.8 que, antes do oxigênio ser totalmente consumido, o vanádio está somente com o estado de oxidação +5 (V_2O_5) com ($I=100\%$) em $2\theta=20,51^\circ$ referente ao plano (0 0 1). Conforme já foi discutido anteriormente, a sobreposição dos picos referentes ao vanádio com estado de oxidação +4 e +3 não são os representativos dos seus picos de difração de maior intensidade relativa ($I=100\%$), que são em $2\theta=28,1^\circ$ (2 0 1) e $32,9^\circ$ (1 0 4), respectivamente. Isso evidencia que o vanádio encontra-se apenas com estado de oxidação +5 (V_2O_5 -C). O objetivo desta análise foi determinar em que momento da reação ocorre a mudança no estado de oxidação do vanádio.

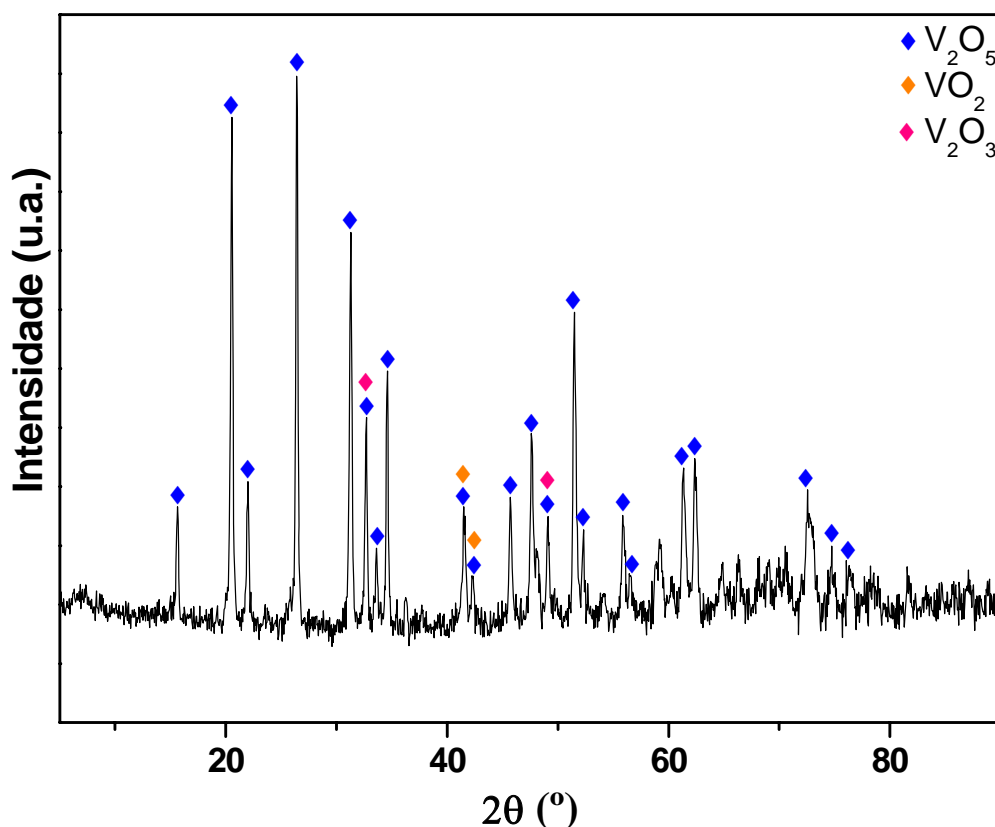


Figura IV.8: Difratograma do catalisador V_2O_5 -C após TPSR a $T=500^\circ C$. Símbolos: (◆) V_2O_5 (JCPDS41-1426), (◆) VO_2 (JCPDS33-1441), (◆) V_2O_3 (JCPDS34-187).

Posteriormente, foi realizada a análise de DRX do V_2O_5 -C após 2 horas de reação na temperatura de $500^\circ C$ (Figura IV.9). O resultado mostrou que, após o consumo total de oxigênio, o estado de oxidação do vanádio +5 (V_2O_5), que tem seu ($I=100\%$) em $2\theta=20,5^\circ$ (0 0 1), não foi detectado. O difratograma apresentado na Figura IV.9 correspondem aos óxidos de vanádio +4 (VO_2) e +3 (V_2O_3), que possuem

intensidades máximas ($I=100\%$) em $2\theta=28,1^\circ$ (2 0 1) e $32,9^\circ$ (1 0 4), respectivamente. Isso pode ser indicativo de que a fase ativa responsável pela geração de H_2 é o vanádio com estado de oxidação +4 e +3.

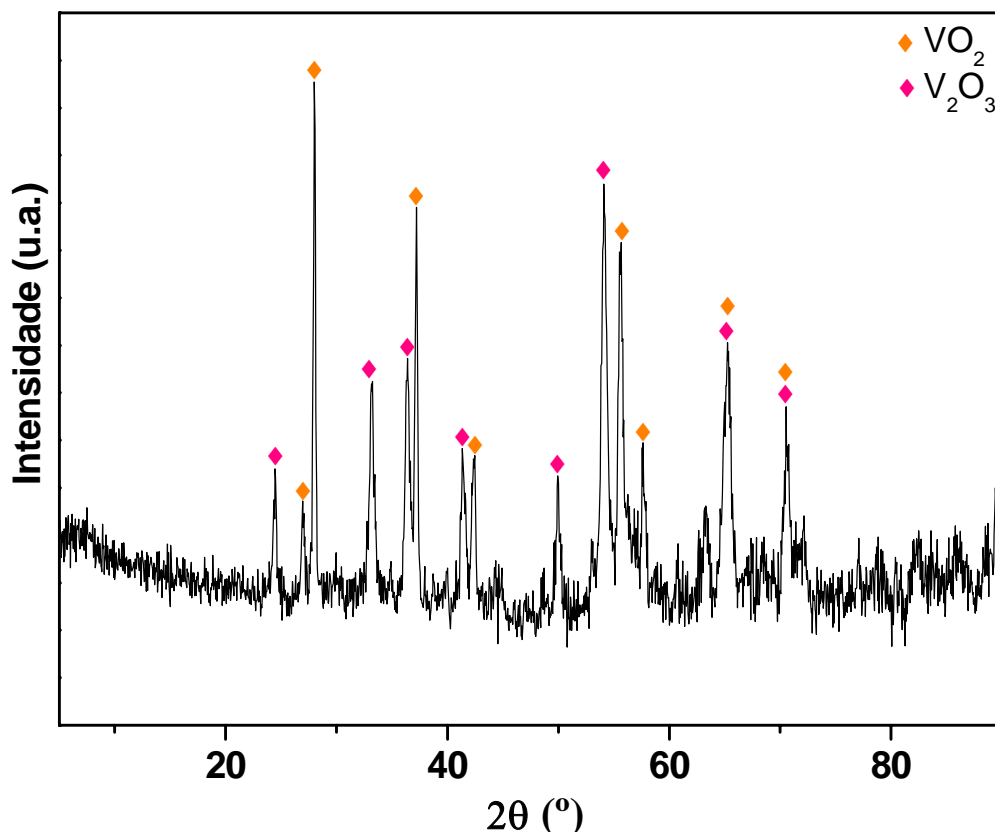


Figura IV.9: Difrátograma do catalisador V_2O_5-C após TPSR até $T=500^\circ C$ passadas 2 horas de reação. Símbolos: (♦) VO_2 (JCPDS33-1441), (♦) V_2O_3 (JCPDS34-187).

Segundo BALLARINI *et al.* (2006b), após o oxigênio do sistema ser totalmente consumido ocorreu mudança no estado de oxidação do vanádio. Esta mudança corresponde à transformação: $V^{+5} \rightarrow V^{+4} \rightarrow V^{+3}$. Os autores atribuem ao vanádio com estado de oxidação +3 (V_2O_3) como sendo a fase ativa para a reação de deslocamento de água, que é responsável pela significativa produção de hidrogênio no sistema.

Para avaliar a possível ocorrência da reação de deslocamento de água (WGS) para o catalisador V_2O_5-C , foi realizado um TPSR com uma mistura reacional com a seguinte composição: 3% CO, 3% H_2O e 94% He, com as demais condições como temperatura, pré-tratamento e razão $CO/H_2O=1$ similares às utilizadas na reação de oxidação parcial do propano. No entanto, o catalisador não apresentou atividade. Sendo assim, de acordo com BALLARINI *et al.* (2006b), pode-se inferir que o vanádio

encontra-se com estado de oxidação +5 (V_2O_5), uma vez que não foi ativo para catalisar a reação de deslocamento de água.

Foi realizado também um teste catalítico de TPSR para verificar a ocorrência de reação térmica na ausência de catalisador. O resultado mostrou que não houve reação térmica nas condições usadas nos testes.

Os perfis de distribuição de produtos para o catalisador $CeVO_4$ são mostrados na Figura IV.10.

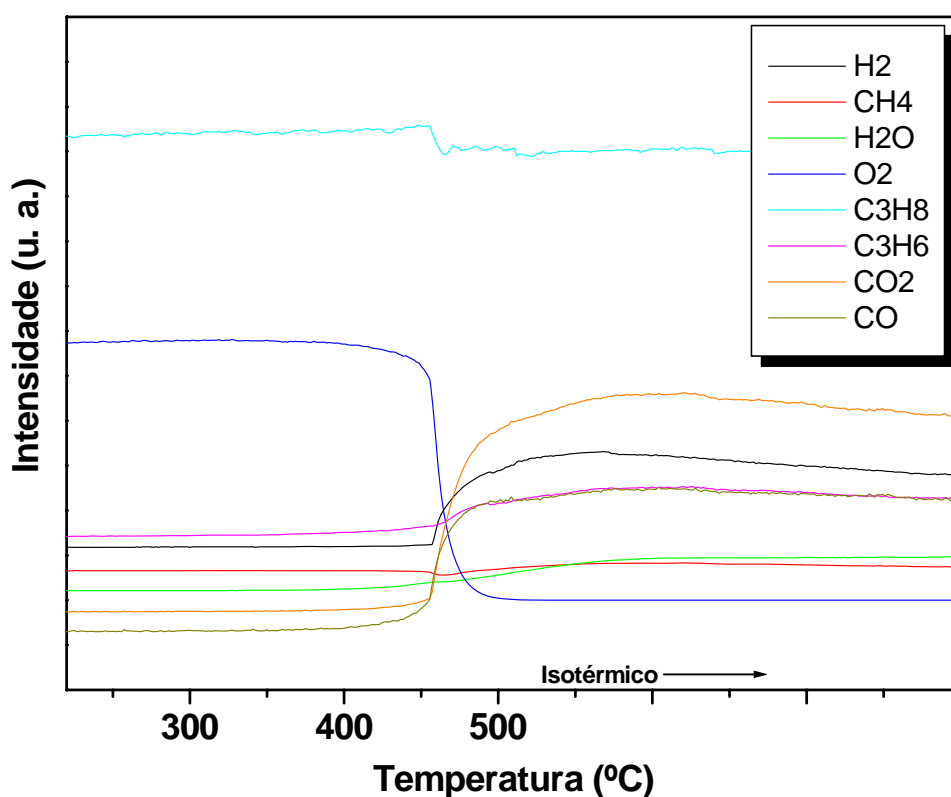
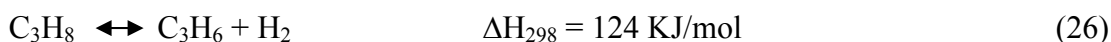


Figura IV.10: Perfil de TPSR do catalisador $CeVO_4$ para razão $O_2/C_3H_8=1$

O óxido misto $CeVO_4$ formou hidrogênio em um valor de temperatura menor ($T= 456\text{ }^\circ\text{C}$, Figura IV.10) que o V_2O_5-C ($T=485\text{ }^\circ\text{C}$, Figura IV.7). O que pode ser indicativo de que o óxido misto possui uma atividade maior quando comparado com o V_2O_5-C . Observou-se também a formação de propeno (C_3H_6), o que pode ser indicativo da ocorrência da reação de desidrogenação (reação 26) com parte do propano.



Concomitantemente a formação de H_2 , houve formação de CO e CO_2 . O surgimento desses produtos pode ser interpretado, semelhantemente ao V_2O_5-C , como a ocorrência neste sistema das reações de oxidação parcial do propano (reação 20) e a oxidação total do propano (reação 21), além da ocorrência também da reação de desidrogenação do propano (reação 26). Porém, diferentemente do V_2O_5-C , a quantidade de CO formada foi inferior a de CO_2 , podendo ser indicativo que para o $CeVO_4$ a rota reacional predominante seja a oxidação total do propano (reação 21). Observou-se também que para o $CeVO_4$, diferentemente do V_2O_5-C , não ocorreu o consumo de CO em temperaturas próximas de 500 °C.

Para avaliar a estrutura do óxido misto ($CeVO_4$) após TPSR foi realizada uma análise de DRX. Conforme podemos observar na Figura IV.11, a estrutura do catalisador após o teste de TPSR é similar à do catalisador fresco (Figura IV.2). As propriedades do cristal do óxido misto após TPSR são apresentadas na Tabela IV.10.

Tabela IV.10: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX.

Amostra	(h k l) ^a	2θ (°) ^b	d_{hkl} (nm) ^c	FWHM (°) ^d	L (nm) ^e
$CeVO_4$	(2 0 0)	24,1	0,366	0,240	$37,3 \pm 1,8$

^aÍndices de Miller, ^bPosição angular do pico de maior intensidade relativa (I=100%), ^cDistância interplanar, ^dLargura a meia altura do (I=100%), ^eTamanho de cristalito.

Os resultados de DRX revelaram um aumento no tamanho do cristalito do $CeVO_4$ após o teste de TPSR (37,3 nm, Tabela IV.10) em relação ao catalisador fresco (32,2 nm, Tabela IV.5), o que pode ser indicativo que ocorrência de sinterização da amostra durante o TPSR.

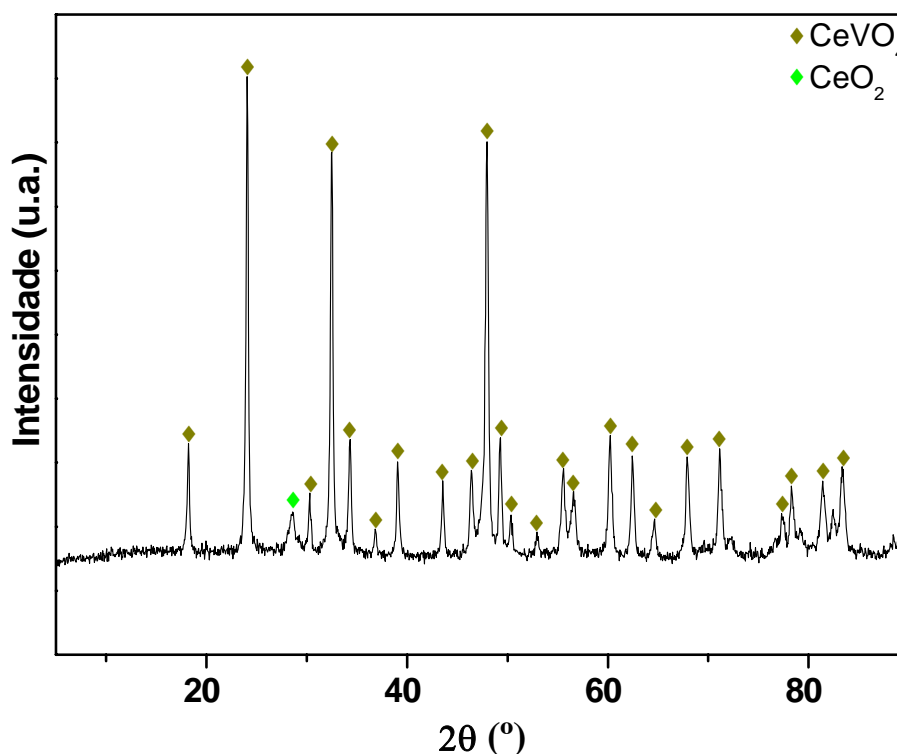


Figura IV.11: Difratograma do catalisador CeVO_4 após TPSR a $T=500\text{ }^\circ\text{C}$ passada 2 horas de reação. Símbolos: (\blacklozenge) CeVO_4 (JCPDS12-0757), (\blacklozenge) CeO_2 (JCPDS34-0394).

IV.2.2 Testes catalíticos isotérmicos

Primeiramente foram determinadas as condições para avaliar os catalisadores a $500\text{ }^\circ\text{C}$ em regime cinético. Para tal foram realizados testes, utilizando o óxido de vanádio comercial ($\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$), nos quais a vazão volumétrica (v_0) foi alterada mantendo-se a razão m_{cat}/v_0 constante.

Nas condições em que não ocorrem limitações difusional externa, a conversão não é alterada com o aumento da vazão volumétrica (v_0) da mistura reacional para a mesma razão m_{cat}/v_0 . Caso a transferência de massa externa limite à velocidade da reação, um aumento na vazão volumétrica tende a diminuir a camada limite entre o gás e a superfície do catalisador, aumentando a concentração das espécies gasosas na superfície e, conseqüentemente, a taxa de reação e a conversão.

A Figura IV.12 apresenta o resultado dos testes catalíticos realizados com o catalisador $\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$ para verificação de regime cinético.

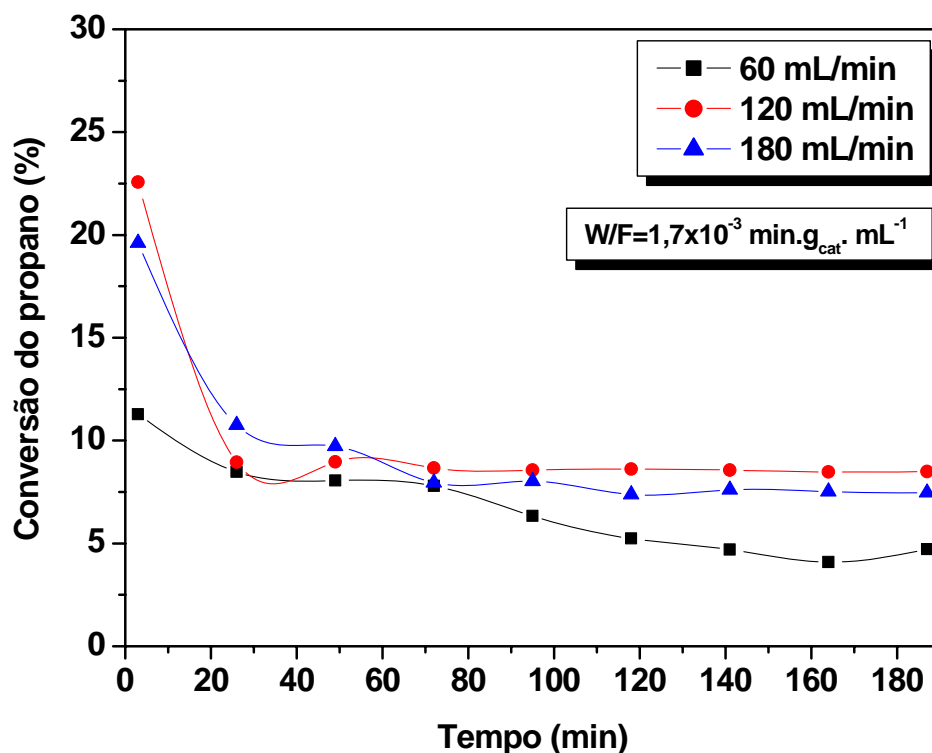


Figura IV.12: Conversão do propano em função do tempo para testes realizados com diferentes vazões volumétricas. Condições: $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W/F=1,7 \times 10^{-3}\text{ min.g}_{\text{cat}}\cdot\text{mL}^{-1}$ e razão $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8=1$.

Os resultados indicaram que não houve alteração da conversão, em relação aos pontos iniciais, ao se aumentar a vazão volumétrica a partir de 120 mL/min. Portanto, na vazão volumétrica de 120 mL/min a velocidade da reação é determinada pela cinética química. Além disso, os catalisadores possuem baixa granulometria ($>100\text{ mesh}$), desta forma pode-se desconsiderar limitações a transferência de massa interna.

Na Figura IV.13 estão apresentados os perfis de conversão do C_3H_8 e O_2 em função do tempo na reação de oxidação parcial do propano para os catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5\text{-C CeO}_2$ e CeVO_4 . Verificou-se também a reprodutibilidade dos testes catalíticos com o catalisador CeVO_4 (Figura IV.13 c). Os dados experimentais, dos ensaios catalíticos isotérmicos realizados, para a elaboração dos gráficos são apresentados no Apêndice 4.

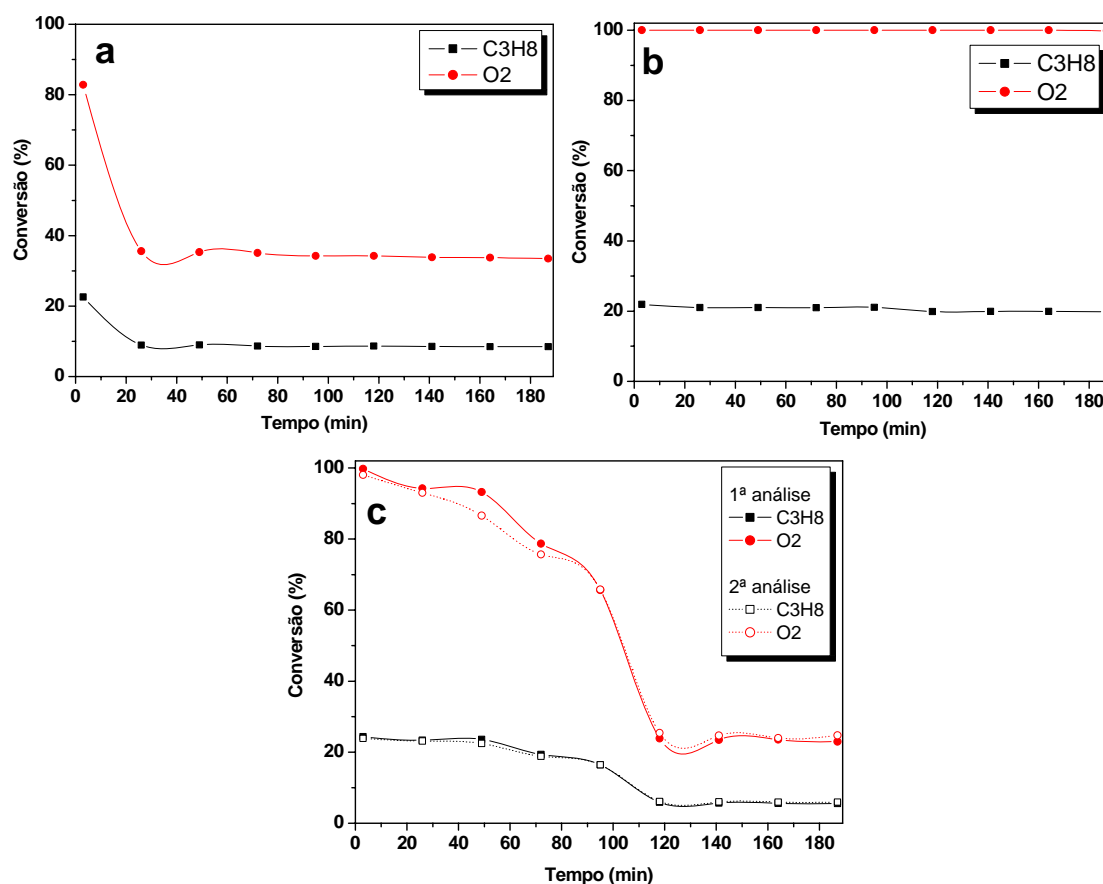


Figura IV.13: Conversão do propano e oxigênio em função do tempo de reação para os catalisadores: V_2O_5-C (a), CeO_2 (b) e $CeVO_4$ (c). Condições: $T=500\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F=1,7 \times 10^{-3}\text{ min.g}_{\text{cat}}.\text{mL}^{-1}$ e razão $O_2/C_3H_8=1$.

Constatou-se que todas as amostras apresentaram valores de conversão inicial similares para o propano, aproximadamente 23% após 3 minutos de reação. Entretanto, o V_2O_5-C e o $CeVO_4$ apresentaram queda na conversão com o tempo de reação, enquanto o CeO_2 mostrou-se estável ao longo do tempo. Já em relação à conversão do reagente limitante oxigênio, todos os catalisadores apresentaram uma conversão inicial elevada, no entanto, este valor diminuiu para o V_2O_5-C e o $CeVO_4$ com o tempo de reação, sendo que para o CeO_2 a conversão foi sempre de 100%. Observou-se também que houve reprodutibilidade nos testes catalíticos para o $CeVO_4$, como podemos constatar ao analisar a Figura IV.13 c.

A Figura IV.14 apresenta as frações molares dos principais componentes para os catalisadores V_2O_5-C , CeO_2 e $CeVO_4$ em função do tempo de reação.

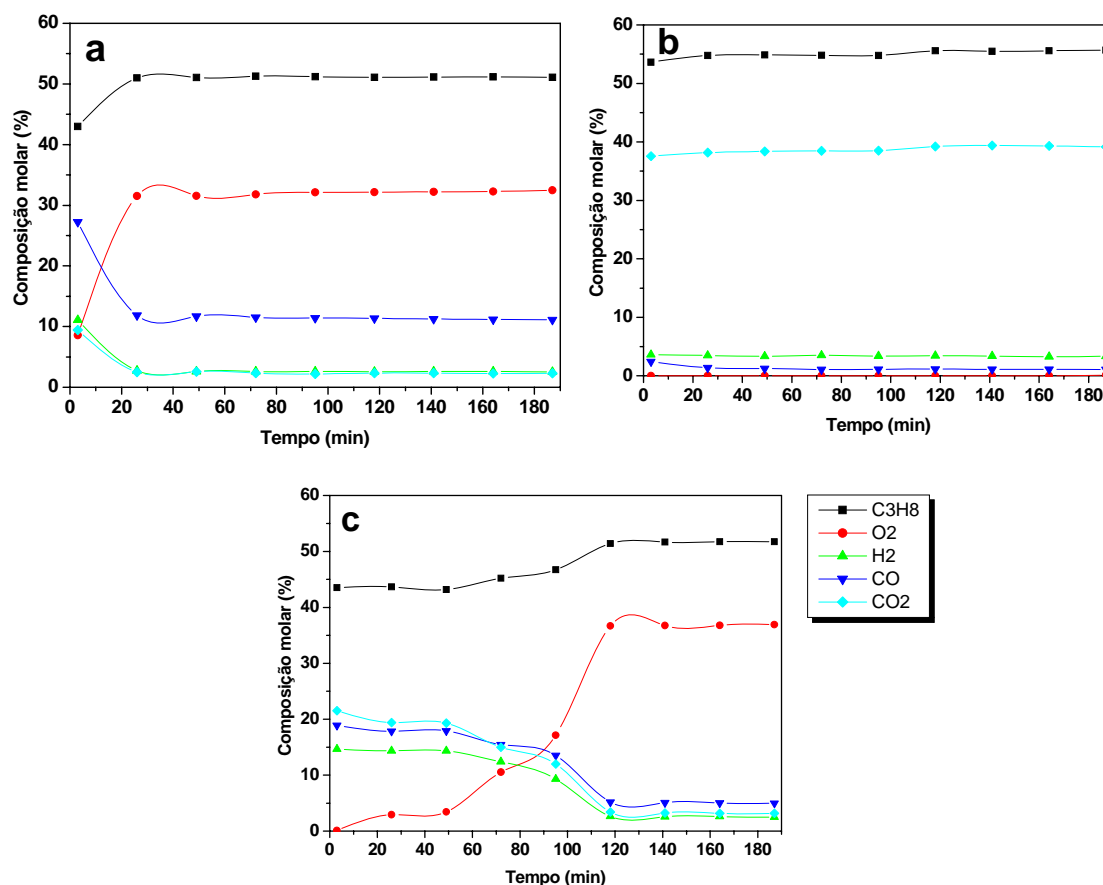


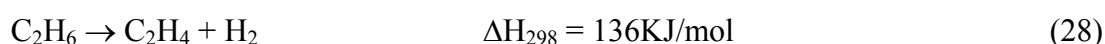
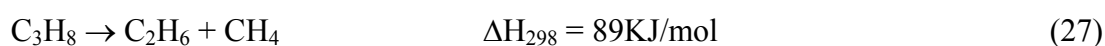
Figura IV.14: Composição molar dos principais componentes em base isenta de He e H₂O para os testes realizados para os catalisadores: V₂O₅-C (a), CeO₂ (b) e CeVO₄ (c). Condições (T=500 °C, W/F=1,7x10⁻³ min.g_{cat}.mL⁻¹ e razão O₂/C₃H₈=1).

Constatou-se que para todos os catalisadores houve uma pequena formação de metano (CH₄) e etano (C₂H₆), conforme dados apresentados na Tabela IV.11. Isso é indicativo de que houve uma pequena contribuição da reação de craqueamento (reação 27) para todos os catalisadores estudados.

Tabela IV.11: Composição molar dos produtos obtidos por reação de craqueamento (reação 23) para todos os catalisadores.

Catalisadores	CH ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)
V ₂ O ₅ -C	0,35	0,30
CeO ₂	0,20	0,40
CeVO ₄	0,85	0,35

Para os catalisadores V₂O₅-C e CeVO₄ não foram detectadas a presença de propeno (C₃H₆) e eteno (C₂H₄), indicando que não houve reação de desidrogenação para esses catalisadores. Porém, para o catalisador CeO₂ foi observada a formação de eteno (C₂H₄), indicando que para este catalisador ocorreu reação de desidrogenação (reação 28).



Para o catalisador V₂O₅-C (gráfico a, Figura II.14) a composição molar inicial em H₂ foi de 11%. Este resultado foi próximo ao reportado por BALLARINI *et al.* (2006b), que foi de 9%. No entanto, verifica-se uma diminuição desse valor ao longo do tempo de reação, alcançando 2,5% H₂ em 190 minutos de reação. Em relação ao CO e CO₂, a composição molar inicial obtida foi de 28% e 9%, respectivamente. Porém, este valor também diminuiu ao longo do tempo de reação chegando a 11% e 2,5% após 190 minutos de reação. Constatou-se, também, que a relação O₂/C₃H₈ se manteve constante ao longo de todo o tempo de reação, em torno de 3,9. Isso pode ser indicativo de que não houve mudança da rota reacional predominante durante o decorrer da reação.

Para o catalisador CeO₂ (gráfico b, Figura II.14) a formação inicial de H₂ foi de 3,6%, permanecendo constante durante 120 minutos de reação. A composição molar para o CO e CO₂ foi de 2,5% e 38%, respectivamente, durante todo o tempo de reação. Essa elevada concentração de CO₂ e baixa concentração de H₂ e de CO obtida para o CeO₂, indica que a rota reacional predominante para esse catalisador seja a oxidação total do propano (reação 21), mesmo a alimentação em condições sub-estequiométricas. Este resultado pode ser devido à característica da céria de elevada capacidade de estocagem de oxigênio, como já foi discutido anteriormente (seção II.2.3), o que poderia estar favorecendo a rota de oxidação total.

O catalisador CeVO₄ (gráfico c, Figura II.14) apresentou uma composição molar inicial em H₂ de 15%, mas, assim como o V₂O₅-C, este valor diminuiu ao longo do tempo de reação chegando a 2,5% após 120 minutos. As composições molares iniciais de CO e CO₂ foram de 19% e 22%, respectivamente, diminuindo para 5% e 3% após

120 minutos de reação. O surgimento destes produtos pode ser interpretado como a ocorrência simultânea neste sistema das reações de oxidação parcial (reação 20) e oxidação total (reação 21).

Cabe ressaltar que o gás de arraste He possui condutividade térmica próxima à do H_2 , tornando a detecção do H_2 pelo TCD pouco sensível à sua concentração (menor área de H_2). Em pequenas quantidades de todos os compostos presentes, uma pequena variação na área de H_2 como resultado de instabilidades cromatográficas pode resultar em grande diferença no cálculo de fração molar de H_2 .

Outro fator de grande relevância é que os catalisadores V_2O_5-C e $CeVO_4$ apresentaram desativação expressiva, com maior variação nos primeiros 20 minutos para o V_2O_5-C e após 100 minutos para o óxido misto $CeVO_4$. Já o CeO_2 apresentou-se estável ao longo de todo o tempo de reação. Caracterizações das amostras após os testes catalíticos serão abordadas mais adiante.

Não foram encontrados na literatura, para reação de oxidação parcial do propano, resultados utilizando os catalisadores $CeVO_4$ e CeO_2 para efeito comparativo.

Os resultados relacionados às seletividades dos principais produtos nas respectivas conversões de propano são apresentados na Figura IV.15 para os catalisadores.

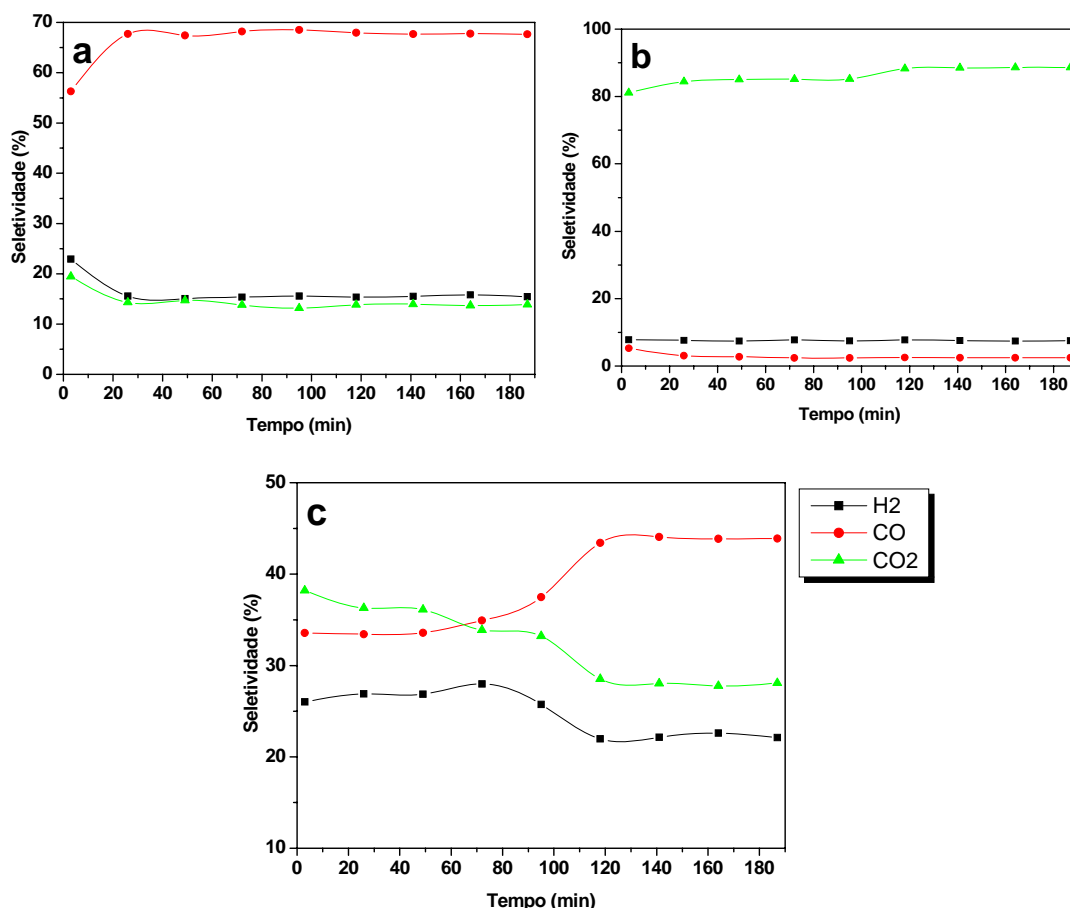


Figura IV.15: Seletividades dos principais produtos em base isenta de He e H₂O para os testes realizados para os catalisadores: V₂O₅-C (a), CeO₂ (b) e CeVO₄ (c). Condições (T=500 °C, W/F=1,7x10⁻³ min.g_{cat}.mL⁻¹ e razão O₂/C₃H₈=1).

Para o catalisador V₂O₅-C (gráfico a, Figura II.15) a seletividade em H₂ no início da reação foi de 23%, embora este valor tenha diminuído para 16% passados alguns minutos de reação. Em relação ao CO₂, a seletividade inicial foi de 19% diminuindo para o valor de 14% ao longo da reação. Entretanto, a seletividade inicial do CO foi de 56%, mas este valor cresceu para 68% após certo tempo de reação. Após 30 minutos de reação, as seletividades de H₂, CO e CO₂ permaneceram constantes, com razões CO/CO₂ e H₂/CO de 4,6 e 0,23, respectivamente.

O catalisador CeO₂ (gráfico b, Figura II.15) apresentou uma seletividade em H₂ de apenas 8% e, também, baixa seletividade em CO (5%). Entretanto, a seletividade em CO₂ foi elevada, de 81% no início da reação e de 89% depois de 120 minutos de reação. Portanto, para o CeO₂ a reação principal é a oxidação total do propano.

Para o catalisador CeVO_4 (gráfico c, Figura II.15), observou-se uma seletividade em H_2 no início da reação de 26%, diminuindo ao longo da reação para 22%. Em relação ao CO a seletividade inicial foi de 34%, alcançando o valor de 44% no final da reação, enquanto o CO_2 apresentou uma seletividade inicial de 38% caindo para 28% ao longo da reação. Verifica-se a variação da razão CO/CO_2 ao longo da reação, em torno de 1,0 nos primeiros 70 minutos e após a razão CO/CO_2 foi de 1,6.

As seletividades dos produtos para os diferentes catalisadores foram comparadas em conversões semelhantes e a uma mesma temperatura. Como os catalisadores apresentaram valores similares de conversão a 500 °C, para um mesmo valor de W/F, podemos realizar de forma correta essa comparação. Cabe ressaltar que como os catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$ e CeVO_4 desativam, a comparação foi realizada com os dados experimentais referentes ao início da reação para todos os catalisadores. Os resultados relacionados às seletividades de todos os produtos são descritos na Tabela IV.12 para todos os catalisadores.

Tabela IV.12: Seletividades iniciais dos catalisadores na isoconversão ($X=23\%$). Condições: $T=500\text{ °C}$ e razão $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8=1$.

Amostra	Seletividade (%)						
	H_2	CO	CO_2	CH_4	C_3H_6	C_2H_6	C_2H_4
$\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$	22,92	56,30	19,45	0,7	0,0	0,63	0,0
CeO_2	7,80	5,27	81,05	0,54	0,0	0,81	4,53
CeVO_4	26,02	33,55	38,20	1,63	0,0	0,59	0,0

Os resultados mostraram que o catalisador CeVO_4 foi o mais seletivo em H_2 ($S_{\text{H}_2}=26,2$), além de ser também menos seletivo em CO ($S_{\text{CO}}=33,55$) quando comparado com o $\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$ ($S_{\text{CO}}=56,30$). O produto principal para o CeO_2 foi o CO_2 ($S_{\text{CO}_2}=81\%$), com baixas seletividades em H_2 e CO.

Em relação à razão H_2/CO , podemos observar na Figura IV.16 que o CeO_2 apresentou uma maior razão H_2/CO , sendo este valor igual a 1,48 no início da reação e chegando a 3,0 ao longo da reação. Cabe ressaltar que, neste caso a maior contribuição para que esta maior relação não esta atrelada a formação de grandes quantidades de H_2

(Figura IV.13), mas sim a uma pequena formação de CO. Este resultado indica que deve haver cautela ao se comparar à razão H_2/CO entre diferentes catalisadores.

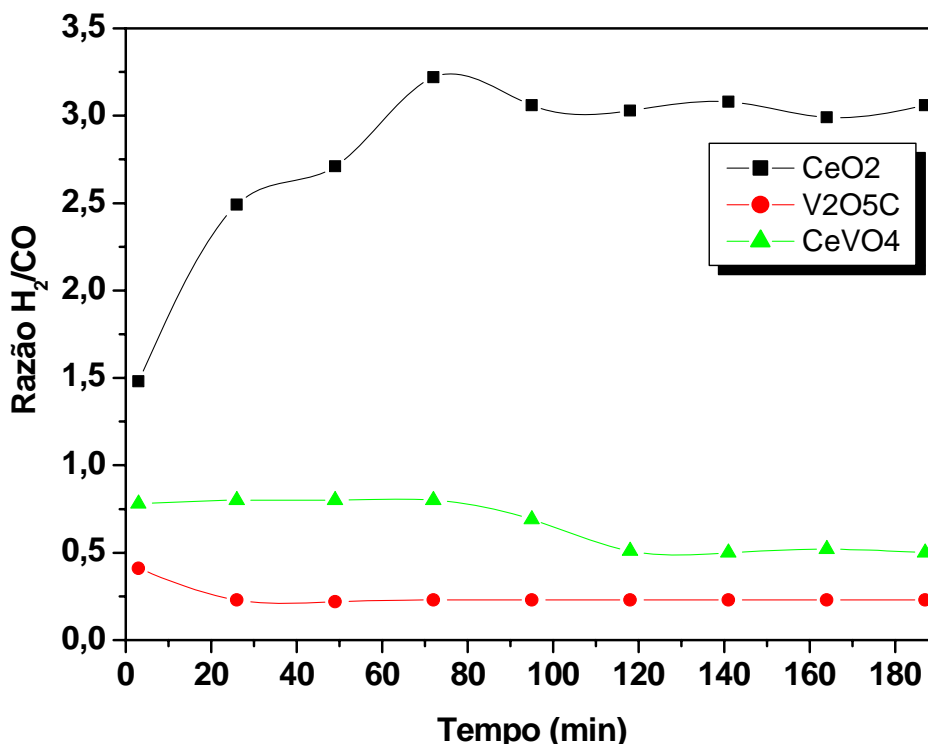


Figura IV.16: Razão H_2/CO em base isenta de He e H_2O para os testes realizados para os catalisadores: Condições ($T=500\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F=1,7 \times 10^{-3}\text{ min.g}_{\text{cat}}\cdot\text{mL}^{-1}$ e razão $O_2/C_3H_8=1$).

Estudo termodinâmico foi realizado para estabelecer o limite das concentrações de produtos como função da temperatura, pressão e composição da alimentação. No procedimento adotado, as reações químicas envolvidas não entram diretamente em quaisquer das equações utilizadas para a realização da simulação, mas a escolha de um conjunto de espécies é necessária. Sendo assim, ao proceder o cálculo por esta metodologia, é necessário o conhecimento prévio dos possíveis produtos da reação. A simulação foi realizada, considerando que os produtos formados na oxidação parcial do propano são apenas o CO , CO_2 , H_2O , H_2 . Outros produtos, tais como: CH_4 , C_2H_6 e C_2H_4 não foram considerados na simulação, uma vez que estes produtos estão em quantidades muito pequenas, com frações molares inferiores a 1%. Os resultados da simulação termodinâmica são apresentados na Tabela IV.13.

Tabela IV.13: Resultado da simulação termodinâmica em base isenta de He e H₂O. Condições: T=500 °C e razão O₂/C₃H₈=1).

Compostos	Composição molar (%)	Seletividade (%)	H ₂ /CO	CO/CO ₂
C ₃ H ₈	7,4		1,37	33,8
O ₂	0			
H ₂	52,8	57		
CO	38,6	41,7		
CO ₂	1,2	1,3		

Conforme podemos observar, no equilíbrio a 500 °C a composição molar máxima que o H₂ pode alcançar é 52,8% (em base livre de He e H₂O), valor esse muito distante ao valor máximo obtido neste trabalho que foi de 15% para o CeVO₄ (gráfico c, Figura IV.14). Portanto, estamos longe da condição de equilíbrio termodinâmico. A razão H₂/CO obtida na simulação termodinâmica foi de 1,37, valor similar ao obtido considerando apenas a reação de oxidação parcial do propano (reação 20), que é de 1,33. O óxido misto apresentou melhor desempenho, com seletividade em H₂ de 26% e razão H₂/CO de 0,78, no entanto ocorreu desativação e a formação de CO₂ foi expressiva (S_{CO2}=38%).

IV.3 Desativação dos catalisadores

Conforme foi relatado na seção anterior, os catalisadores V₂O₅-C e CeVO₄ apresentaram desativação. Para elucidar as possíveis causas dessa desativação, foram realizadas caracterizações nos catalisadores após os testes catalíticos.

Primeiramente, foi realizada uma análise de DRX dos catalisadores após os testes catalíticos com o objetivo de avaliar a possível ocorrência de sinterização e ou modificações estruturais. Na Figura IV.17 é apresentado o resultado de DRX referente ao catalisador V₂O₅-C.

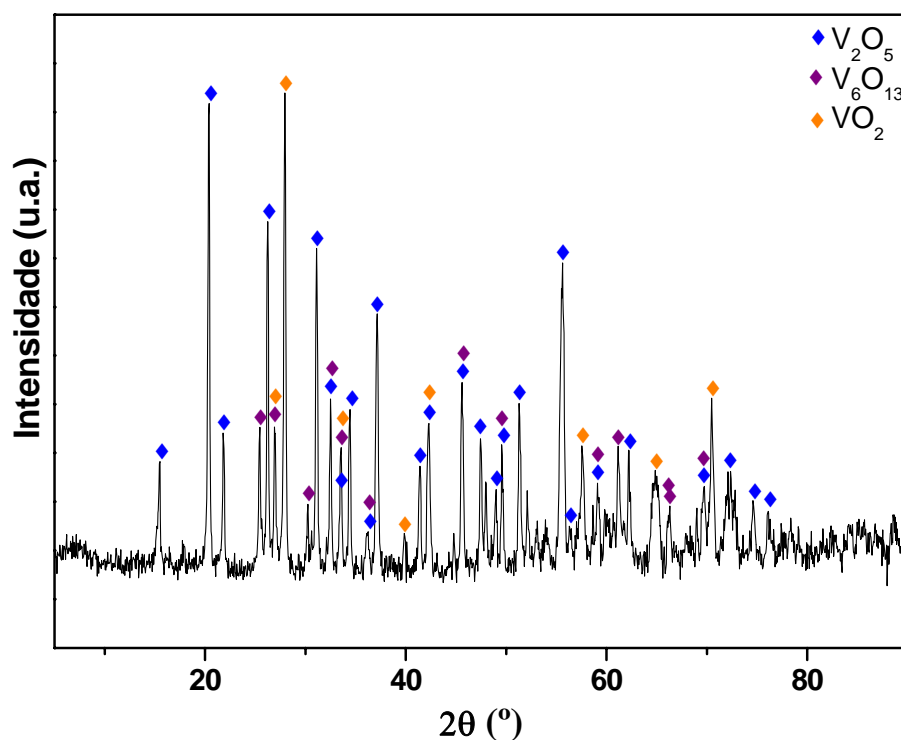


Figura IV.17: Difratograma do catalisador V_2O_5 -C após teste catalítico. Condições: $T=500\text{ }^\circ\text{C}$, $W/F=1,7 \times 10^{-3}\text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}^{-1}$ e tempo de reação igual a 190 minutos. Símbolos: (♦) V_2O_5 (JCPDS41-1426), (♦) VO_2 (JCPDS43-1051), (♦) V_6O_{13} (JCPDS27-1318).

O resultado de DRX do óxido de vanádio comercial após o teste catalítico revelou a presença do vanádio não só com estado de oxidação +5 (V_2O_5), $I=100\%$ em $2\theta=20,51^\circ$ referente ao plano (0 0 1), mas também o estado de oxidação +4 (VO_2), $I=100\%$ em $2\theta=28,1^\circ$ referente ao plano (2 0 1), e uma outra fase com vanádio no estado de oxidação intermediário entre +5 e +4 (V_6O_{13}), que tem seu ($I=100\%$) em $2\theta=25,3^\circ$ (1 1 0). O tamanho do cristalito referente ao plano (0 0 1) do V_2O_5 é apresentado na Tabela IV.14. Podemos observar que houve um aumento no tamanho do cristalito após o teste catalítico, de 37,2 nm (Tabela IV.5) para 54,4 nm (Tabela IV.14). O resultado indica sinterização, e isso pode ter contribuído para a desativação apresentada por esse catalisador durante a reação.

Tabela IV.14: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX do V_2O_5-C após testes catalíticos.

Amostra	(h k l) ^a	2θ (°) ^b	d_{hkl} (nm) ^c	FWHM (°) ^d	L (nm) ^e
V_2O_5-C	(0 0 1)	20,37	0,435	0,179	$54,4 \pm 2,0$

^aÍndices de Miller, ^bPosição angular do pico de maior intensidade relativa (I=100%), ^cDistância interplanar, ^dLargura a meia altura do (I=100%), ^eTamanho de cristalito

A análise de DRX para o catalisador $CeVO_4$ após a reação é apresentado na Figura IV.18. O resultado mostra que não ocorreu mudança nas fases cristalinas presentes no catalisador usado em relação ao sintetizado (Figura IV.2). A identificação foi realizada por comparação com as fichas do banco de dados JCPDS no Apêndice 3.

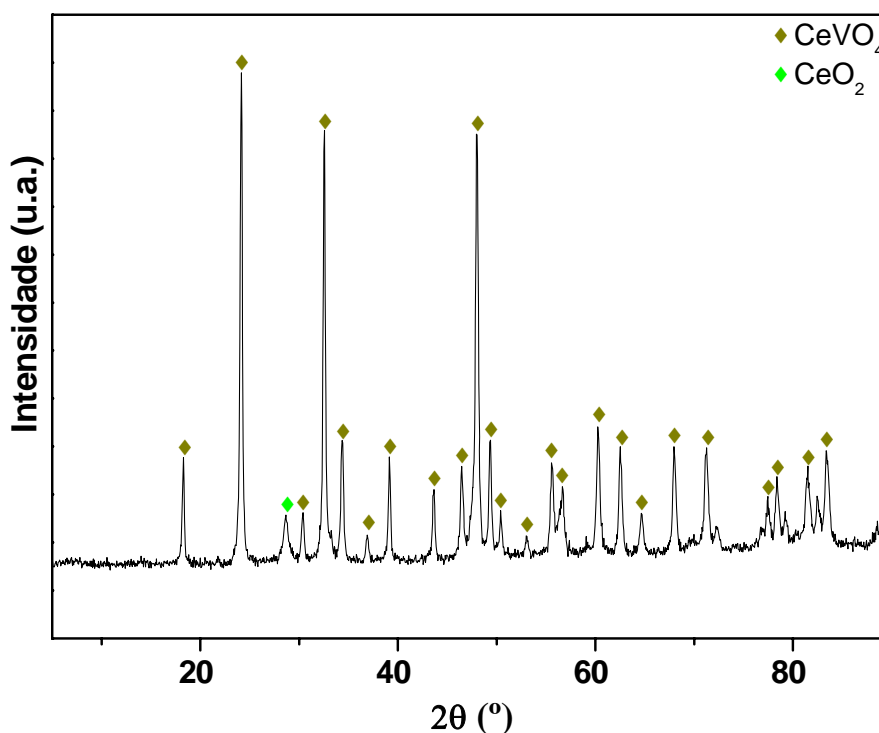


Figura IV.18: Difratograma do catalisador $CeVO_4$ após teste catalítico. Condições: $T=500^\circ C$, $W/F=1,7 \times 10^{-3} \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{mL}^{-1}$ e tempo de reação igual a 190 minutos. Símbolos: (◆) $CeVO_4$ (JCPDS12-0757), (◆) CeO_2 (JCPDS34-0394).

O tamanho do cristalito do $CeVO_4$ referente ao plano (2 0 0) do catalisador usado é apresentado na Tabela IV.15. Os resultados revelaram um aumento no tamanho do cristalito do $CeVO_4$ após teste catalítico (39,8 nm, Tabela IV.15) em relação ao fresco (32,2 nm, Tabela IV.5), o que é indicativo da ocorrência de sinterização.

Tabela IV.15: Resultados obtidos pelo tratamento dos dados de DRX do CeVO_4 após testes catalíticos.

Amostra	(h k l) ^a	2θ (°) ^b	d_{hkl} (nm) ^c	FWHM (°) ^d	L (nm) ^e
CeVO_4	(2 0 0)	24,1	0,368	0,227	$39,8 \pm 1,7$

^aÍndices de Miller, ^bPosição angular do pico de maior intensidade relativa (I=100%), ^cDistância interplanar, ^dLargura a meia altura do (I=100%), ^eTamanho de cristalito

Com o objetivo de se avaliar a possível formação de coque no catalisador CeVO_4 durante o teste catalítico a 500 °C, foram obtidos os perfis de TG e DTA em atmosferas de N_2 e O_2 . Os testes foram realizados para a amostra virgem, denominada “fresca” e a amostra após testes catalíticos passados 120 minutos de reação, denominada “envelhecida”. Os perfis de TG e DTA para as amostras “fresca” e “envelhecida”, em atmosfera de N_2 , são apresentados na Figura IV.19.

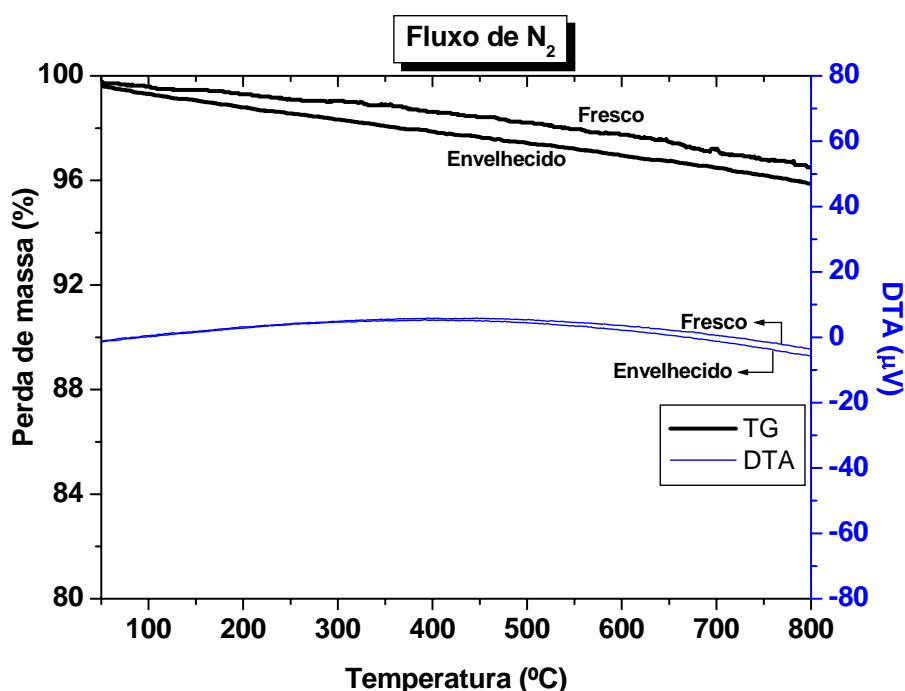


Figura IV.19: Perfis de TG e DTA do catalisador CeVO_4 em atmosfera de N_2 antes da reação (“fresco”) e após 120 minutos de reação (“envelhecido”).

Podemos observar que com o fluxo de N_2 a perda de massa foi muito pequena tanto para o catalisador “fresco” (3%) quanto para o catalisador “envelhecido” (4%). Esta perda de massa está associada a compostos adsorvidos na superfície desses

catalisadores. Também não foi identificada, através de DTA, a presença de picos endotérmico ou exotérmico.

Conforme descrito na metodologia experimental (Capítulo III), as amostras, após fluxo de N_2 , foram resfriadas e, posteriormente, nova etapa de aquecimento com uma mistura 12% O_2/N_2 foi realizada. Os resultados obtidos revelaram que não houve formação de coque no catalisador $CeVO_4$ após 120 minutos de reação, como podemos observar através dos perfis de TG e DTA representados na Figura IV.20. A perda de massa para as amostras “frescas” e “envelhecida” foi de apenas 3% e 3,5%, respectivamente. Novamente não foi detectada a presença de picos endotérmicos ou exotérmicos.

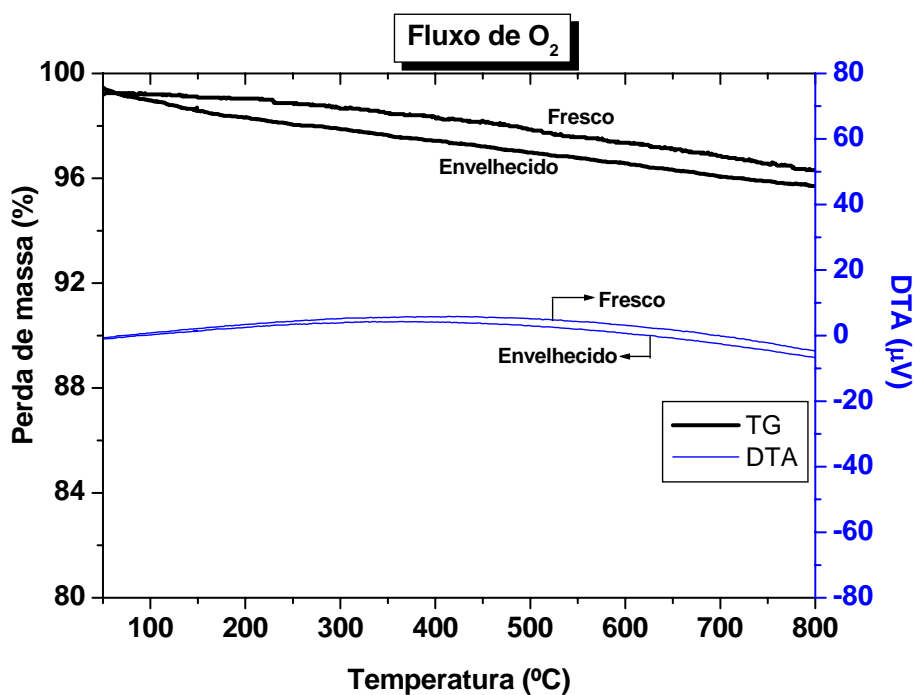


Figura IV.20: Perfis de TG e DTA do catalisador $CeVO_4$ em atmosfera de O_2 antes da reação (“fresco”) e após 120 minutos de reação (“envelhecido”).

Diante dos resultados apresentados, a desativação para o catalisador V_2O_5-C pode estar relacionada à sinterização, pois este catalisador após o teste catalítico apresentou um crescimento de 46% no tamanho do cristalito. Já o $CeVO_4$ apresentou um crescimento de 24% no tamanho do cristalito, além de não formar coque como foi observado através da análise térmica, evidenciando que para o $CeVO_4$ a desativação

pode ter tido uma contribuição tanto da sinterização, quanto da adsorção de compostos que podem de alguma forma ter causado o bloqueio dos sítios ativos da reação.

Capítulo V : Conclusões e Sugestões

V.1 Conclusões

Através da realização deste trabalho foi possível obter as seguintes conclusões:

A metodologia de preparação do óxido misto (CeVO_4) foi adequada e se mostrou reprodutiva. Constatou-se através das análises de DRX, a presença de estruturas cristalinas puras para os óxidos isolados $\text{V}_2\text{O}_5\text{-C}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-S}$ e CeO_2 . Entretanto, para o óxido misto CeVO_4 houve também a formação da fase CeO_2 proveniente da dificuldade de solubilização a temperatura ambiente do NH_4VO_3 que acarretou em uma razão $\text{Ce/V}=1,1$. Esse excesso de cério também foi observado através de análises de FRX. Além disso, a análise de refinamento revelou a presença de 10% da fase de CeO_2 no óxido misto, de acordo com o resultado obtido por FRX.

A análise textural revelou que os óxidos de cério e vanádio e o óxido misto apresentaram baixos valores de área, na faixa de 10 a 45 m^2/g . Esta análise ainda revelou que todos esses óxidos apresentaram diâmetro de poros na faixa dos materiais mesoporosos.

Os resultados de TPR mostraram que o V_2O_5 , tanto o comercial quanto o sintetizado, foram pouco redutíveis até a temperatura de 600 °C. Entretanto, o CeO_2 e o CeVO_4 , após redução em temperatura elevada (900 °C), apresentaram reversibilidade redox de aproximadamente 100%. Além disso, a análise de DRX após o ciclo de redução-oxidação-redução para o óxido misto, revelou a presença da fase CeVO_3 e ainda a fração da fase CeO_2 , assim como na amostra virgem.

Os resultados de TPSR revelaram que a formação de hidrogênio para o óxido misto começou em um valor de temperatura menor quando comparado com o óxido de vanádio, indicando que o CeVO_4 é mais ativo. Além disso, os produtos gerados indicaram as rotas reacionais como sendo a de oxidação parcial e total do propano, sendo que o CeVO_4 também formou propeno, indicando que para este catalisador

também ocorreu à reação de desidrogenação. Constatou-se também que o vanádio com estado de oxidação +5 não é ativo para a reação de deslocamento de água. Os resultados da análise de DRX após TPSR revelaram a ocorrência de redução do V_2O_5 -C do estado de oxidação +5 para o +4 e +3, após o oxigênio do sistema ser totalmente consumido. Já para o $CeVO_4$, o DRX mostrou não haver mudança na estrutura deste óxido após os testes de TPSR, apenas a ocorrência de sinterização.

Os ensaios catalíticos isotérmicos demonstraram que o óxido misto apresentou uma produção e seletividade em hidrogênio superior quando comparado com os óxidos isolados de vanádio e cério. Porém, o óxido misto e o óxido de vanádio apresentaram uma expressiva desativação, enquanto o óxido de cério mostrou-se estável durante todo o tempo de reação. Para o CeO_2 a rota reacional principal foi a oxidação total do propano. As caracterizações realizadas após os ensaios catalíticos revelaram que para o óxido de vanádio e o óxido misto a desativação pode esta associada à sinterização

V.2 Sugestões

Sugere-se como continuação deste trabalho:

Estudar de forma mais detalhada o óxido misto $CeVO_4$, através de técnicas de caracterizações “in situ”, como DRX, DRIFITS e XPS, e, a partir disto, buscar um melhor entendimento desse sistema.

Determinar as causas, através de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), da expressiva desativação apresentada pelo óxido de vanádio e o óxido misto durante os ensaios catalítico.

Referências Bibliográficas:

- ACRES, G., 2001, “Recent advances in fuel cell technology and its applications”, *Journal of Power Sources*, v. 100, pp. 60-66.
- AHMED, S., KUMAR, R., KRUMPETT, M., 1999, “Fuel processing for fuel cell power systems”, *Fuel Cells Bulletin*, v. 2, n. 12, pp. 4-7.
- ALBERTAZZI, S., ARPENTINIER, P., BASILE, F., et al., 2003, “Deactivation of a Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst in the partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Applied Catalysis A*, v. 247, pp. 1-7.
- ARMOR, J.N., 1999, “The multiple roles for catalysis in the production of H₂”, *Applied Catalysis A*, v. 176, pp. 159-176.
- AYABE, S., OMOTO, H., UTAKA, T., et al., 2003, “Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts”, *Applied Catalysis A*, v. 241, pp. 261-269.
- BALLARINI, N., BATTISTI, A., CAVANI, F., et al., 2006a, “The oxygen-assisted transformation of propane to CO_x/H₂ through combined oxidation and WGS reactions catalyzed by vanadium oxide-based catalysts”, *Catalysis Today*, v. 116, pp. 313-323.
- BALLARINI, N., BATTISTI, A., CAVANI, F., et al., 2006b, “The combination of propane partial oxidation and of WGS reaction in a single catalytic bed, and the self-adapting catalytic properties of vanadium oxide catalyst”, *Applied Catalysis A*, v. 307, pp. 148-155.
- BIYIKOGLU, A., 2005, “Review of proton exchange membrane fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, pp. 1181-1212.

- BOTTO, I.L., VASSALLO, M.B., BARAN, E.J., et al., 1997, “IR Spectra of VO₂ and V₂O₃”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 50, pp. 267-270.
- CAGLAYAN, B.S., AVCI, A.K., ONSAN, Z.I., et al., 2005, “Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/ δ -Al₂O₃ I. Indirect partial oxidation of propane”, *Applied Catalysis A*, v. 280, pp. 181-188.
- CARDOSO, D., 1987, *Introdução a Catálise Heterogênea*. 1ª ed. São Carlos, Editora da Universidade Federal de São Carlos.
- CLARKE, S.H., DICKS, A.L., POINTON, K., et al., 1997, “Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells”, *Catalysis Today*, v. 38, pp. 411-423.
- CORBO, P., MIGLIARDINI, F., 2007, “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.
- DAJIANG, M., YAOQIANG, C., JUNBO, Z., et al., 2007, “Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ni/CeO₂ – ZrO₂ -Al₂O₃”, *Journal of Rare Earths*, v. 25, pp. 311-315.
- DIAS, J.A.C., 2002, *Estudo da Influência de baixos teores de platina em catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃ nos processos de Reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano*. Dissertação de MSc., DEQ-UFSCar, São Paulo, SP, Brasil.
- DICKS, A., 1998, “How do we fuel fuel cells?”, *Fuel Cells Bulletin*, v.1, n. 2, pp. 7-9.
- ERIKSSON, S., NILSSON, M., BOUTONNET, M., et al., 2005, “Partial oxidation of methane over rhodium catalysts for power generation applications”, *Catalysis Today*, v. 100, pp. 447-451.

- ERIKSSON, S., ROJAS, S., BOUTONNET, M., et al., 2007, “Effect of Ce-doping on Rh/ZrO₂ catalysts for partial oxidation of methane”, *Applied Catalysis A*, v. 326, pp. 8-16.
- FAN, S., MEIQING, S., YANAN, F., et al., 2007, “Influence of Supports on Catalytic Performance and Carbon Deposition of Palladium Catalyst for Methane Partial Oxidation”, *Journal of Rare Earths*, v. 25, pp. 316-320.
- FARIA, W.L.S., 2007, “*Produção de Hidrogênio por Reforma Autotérmica do Propano em Catalisadores Pd/CeO₂/Al₂O₃*”. Tese de DSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- GAO, X.X., HUANG, C.J., ZHANG, N.W., et al., 2008, “Partial oxidation of methane to synthesis gas over Co/Ca/Al₂O₃ catalysts”, *Catalysis Today*, v. 131, pp. 211-218.
- GELLINGS, P.J., BOUWMEESTER, H.J.M., 2000, “Solid state aspects of oxidation catalysis”, *Catalysis Today*, v. 58, pp. 1-53.
- JOON, K., 1998, “Fuel cells – a 21st century power system”, *Journal of Power Sources*, v. 71, pp. 12-18.
- KORONEOS, C., DOMPROS, A., ROSEMBAS, G., et al., 2004, “Life cycle assessment of hydrogen fuel production processes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 29, pp. 1443-1450.
- LANZA, R., JARAS, S.G., CANU, P., 2007, “Partial oxidation of methane over supported ruthenium catalysts”, *Applied Catalysis A*, v. 325, pp. 57-67.
- LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S., 2005, “Methane steam reforming over Ni/Ce–ZrO₂ catalyst: Influences of Ce–ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics”, *Applied Catalysis A*, v. 290, pp. 200-211.

- LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S., 2006, "Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria", *Journal of Power Sources*, v. 158, pp. 1348-1357.
- LITSTER, S., MCLEAN, G., 2004, "PEM fuel cell electrodes", *Journal of Power Sources*, v. 130, pp. 61-76.
- LIU, S., XU, L., XIE, S., et al., 2001, "Partial oxidation of propane to syngas over nickel supported catalysts modified by alkali metal oxides and rare-earth metal oxides", *Applied Catalysis A*, v. 211, pp. 145-152.
- MATTOS, L.V., OLIVEIRA, E.L., RESENDE, P.D., et al., 2002, "Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts", *Catalysis Today*, v. 77, pp. 245-256.
- MCLEAN, G.F., NIET, T., PRINCE-RICHARD, S., et al., 2002, "An assessment of alkaline fuel cell technology", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 27, pp. 507-526.
- MCLELLAN, B., SHOKO, E., DICKS, A.L., et al., 2005, "Hydrogen production and utilization opportunities for Australia", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, n. 6, pp. 669-679.
- MCNAIR, H.M., BONELLI, E.J., 1969, *Basic Gas Chromatography*. 5^a ed. USA, Varian.
- MIAO, Q., XIONG, G., SHENG, S., et al., 1997, "Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide", *Applied Catalysis A*, v. 154, pp. 17-27.
- NORONHA, F., FENDLEY, E., SOARES, R., et al., 2001, "Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/CeZr_{1-x}O₂ catalysts", *Chemical Engineering Journal*, v. 82, pp. 21-31.

- OTSUKA, K., HATANO, M., MORIKAWA, A., 1983, "Hydrogen from water by reduced cerium oxide", *Journal of catalysis*, v. 79, pp. 493-496.
- OTSUKA, K., HATANO, M., MORIKAWA, A., 1985, "Decomposition of water by cerium oxide of omega-phase", *Inorganica Chimica Acta-f-block Elements Articles and Letters*, v. 109, pp. 193-197.
- OTSUKA, K., USHIYAMA, T., YAMANAKA, I., 1993, "Partial oxidation of methane using the redox of cerium oxide", *Chemistry Letters*, v. 9, pp. 1517-1520.
- PADILHA, L.F., 2007, *Desenvolvimento de catalisadores anódicos a base de óxidos mistos para a oxidação parcial do metano*. Dissertação de MSc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PENA, M.A., GOMES, J.P., FIERRO, J.L.G., 1996, "New catalytic routes for syngas and hydrogen Production", *Applied Catalysis A*, v. 144, pp. 7-57.
- PETTERSON, L.J., WESTERHOLN, R., 2001, "State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, pp. 243-264.
- PINO, L., VITA, A., CIPITI, F., et al., 2006, "Performance of Pt/CeO₂ catalyst for propane oxidative steam reforming", *Applied Catalysis A*, v. 306, pp. 68-77.
- REQUIES, J., CABRERO, M.A., BARRIO, V.L., et al., 2005 "Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis A*, v. 289, pp. 214-223.
- SALAZAR, M., BERRY, D.A., GARDNER, T.H., et al., 2006, "Catalytic partial oxidation of methane over Pt/ceria-doped catalysts: Effect of ionic conductivity", *Applied Catalysis A*, v. 310, pp. 54-60.

- SILBEROVA, B., VENVIK, H.J., HOLMEN, A., 2005, "Production of hydrogen by short contact time partial oxidation and oxidative steam reforming of propane", *Catalysis Today*, v. 99, pp. 69-76.
- SONG, R.H., SHIN, D.R., 2001, "Influence of CO concentration and reactant gas pressure on cell performance in PAFC", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, pp. 1259-1262.
- STAMBOULI, A.B., TRAVERSA, E., 2002a, "Fuel cells, an alternative to standard sources of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 6, pp. 295-304.
- STAMBOULI, A.B., TRAVERSA, E., 2002b, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 6, pp. 433-455.
- SUN, W-Z., JIN, G-Q., GUO, X-Y., 2005, "Partial oxidation of methane to syngas over Ni/SiC catalysts", *Catalysis Communications*, v. 6, pp. 135-139.
- TAKEGUCHI, T., FURUKAWA, S-N., INOUE, M., et al., 2003, "Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO–CeO₂–ZrO₂ solid solution", *Applied Catalysis A*, v 240, pp. 223-233.
- TAKEHIRA, K., HAYAKAWA, T., HARIHARA, H., et al., 1995 "Partial oxidation of methane to synthesis gas over (Ca, Sr) (Ti, Ni) oxides", *Catalysis Today*, v. 24, pp. 237-242.
- TAKEHIRA, K., SHISHIDO, T., KONDO, M., 2002, "Partial Oxidation of CH₄ over Ni/SrTiO₃ Catalysts Prepared by a Solid-Phase Crystallization Method", *Journal of Catalysis*, v. 207, pp. 307-316.
- TRIMM D.L., 1999 "Catalysts for the control of coking during steam reforming", *Catalysis Today* v. 49, pp. 3-10.

- TROVARELLI, A., LEITENBURG, C., BOARO, M., et al., 1999, “The utilization of ceria in industrial catalysts”, *Catalysis Today*, v. 50, pp. 353-367.
- WENG, W-Z., PEI, X-Q., LI, J.M., et al., 2006, “Effects of calcination temperatures on the catalytic performance of Rh/Al₂O₃ for methane partial oxidation to synthesis gas”, *Catalysis Today*, v. 117, pp. 53-61.
- WILLIAMS, M.C., STRAKEY, J.P., SURDOVAL, W.A., 2004, “U.S. distributed generation fuel cell program”, *Journal of Power Sources*, v. 131, pp. 79-85.
- YANG, J.C., PARK, J.S., SEO, S.H., et al., 2002, “Development of 50 kW PAFC power generation system”, *Journal of Power Sources*, v. 106, pp. 68-75.
- YASYERLI, S., DOGU, G., DOGU, T., 2006, “Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Ce-V mixed oxide and CeO₂ catalysts prepared by the complexation technique” *Catalysis Today*, v. 117, pp. 271-278.
- ZHANG, Y., LI, Z., WEN, X., et al., 2006, “Partial oxidation of methane over Ni/Ce-Ti-O catalysts”, *Chemical Engineering Journal*, v. 121, pp. 115-123.
- ZHU, H., QIN, Z., SHAN, W., et al., 2004, “Pd/CeO₂-TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents”, *Journal of Catalysis*, v. 225, pp. 267-277.

APÊNDICES

Apêndice 1

PADRÃO INTERNO DE DIFRAÇÃO

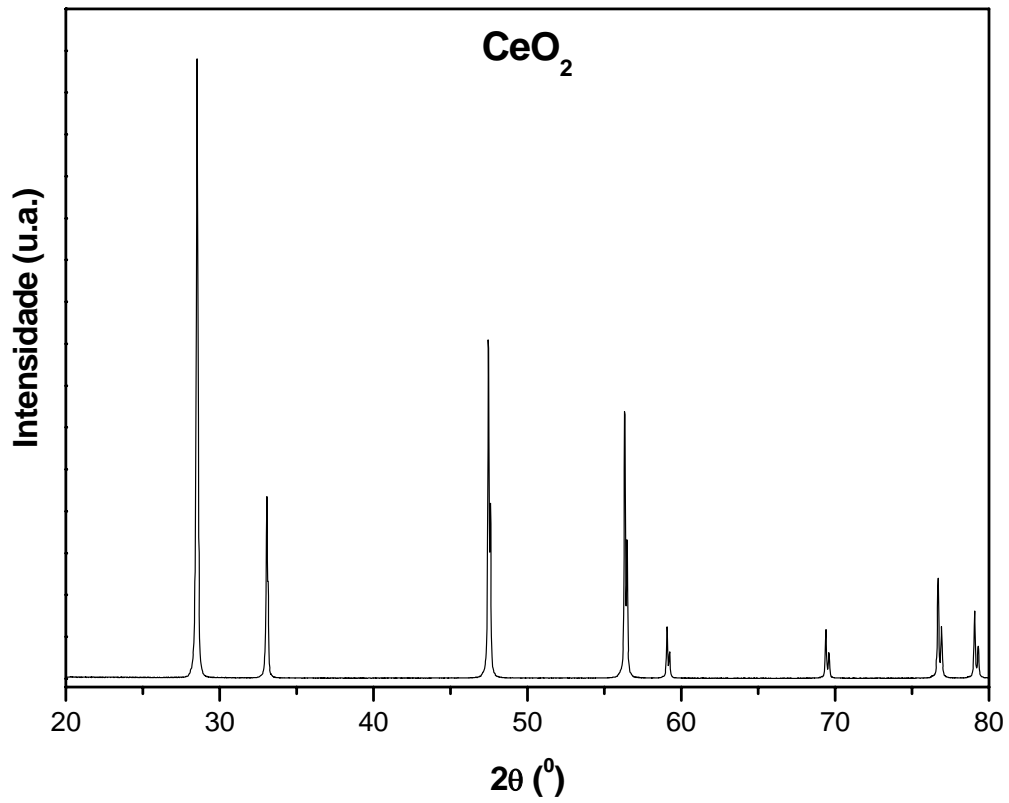


Figura A.1 DRX do padrão CeO₂ (Sigma-Aldrich)

Apêndice 2

QUANTIFICAÇÕES COM O TCD

A integração da área obtida pelo TCD para o composto i (A_i) é diretamente proporcional ao número de mols do composto i injetado no cromatógrafo.

A fração molar escrita em função das áreas obtidas no cromatograma fica:

$$y_i = \frac{A_i \cdot \alpha_i / PM_i}{\sum_j A_j \cdot \alpha_j / PM_j}$$

onde α_i é o fator mássico do composto i reportados por MCNAIR e BONELLI (1969), PM_i é o peso molecular do composto i e o termo no somatório do composto j representa o número de mols total.

Cálculo das conversões do propano e oxigênio

A conversão de propano foi obtida pelo balanço de carbono, considerando que todo carbono que entra é igual ao que sai, ou seja:

$$(F_{CARBONO})_{ENTRA} = (F_{CARBONO})_{SAI}$$

$$3 \cdot F_{C_3H_8}^E = 3 \cdot (F_{C_3H_8}^S + F_{C_3H_6}^S) + 2 \cdot (F_{C_2H_6}^S + F_{C_2H_4}^S) + F_{CO}^S + F_{CO_2}^S + F_{CH_4}^S$$

$$F_{C_3H_8}^E = F_{C_3H_8}^S + F_{C_3H_6}^S + \frac{2}{3} \cdot (F_{C_2H_6}^S + F_{C_2H_4}^S) + \frac{1}{3} (F_{CO}^S + F_{CO_2}^S + F_{CH_4}^S)$$

onde F_i representa a vazão molar do composto i .

Como a conversão do propano é dada por:

$$X_{C_3H_8} = \frac{F_{C_3H_8}^E - F_{C_3H_8}^S}{F_{C_3H_8}^E}$$

Logo, substituindo o balanço de carbono na equação da conversão teremos:

$$X_{C_3H_8} = \frac{F_{C_3H_8}^S + F_{C_3H_6}^S + \frac{2}{3} \cdot (F_{C_2H_6}^S + F_{C_2H_4}^S) + \frac{1}{3} (F_{CO}^S + F_{CO_2}^S + F_{CH_4}^S)}{F_{C_3H_8}^E + F_{C_3H_8}^S + F_{C_3H_6}^S + \frac{2}{3} \cdot (F_{C_2H_6}^S + F_{C_2H_4}^S) + \frac{1}{3} (F_{CO}^S + F_{CO_2}^S + F_{CH_4}^S)}$$

Pode-se relacionar a vazão molar com a área obtida para o composto i. Assim, fazendo as substituições a equação resultará em:

$$X_{C_3H_8} = \frac{A_{C_3H_8}^S + A_{C_3H_6}^S + \frac{2}{3} \cdot (A_{C_2H_6}^S + A_{C_2H_4}^S) + \frac{1}{3} (A_{CO}^S + A_{CO_2}^S + A_{CH_4}^S)}{A_{C_3H_8}^E + A_{C_3H_8}^S + A_{C_3H_6}^S + \frac{2}{3} \cdot (A_{C_2H_6}^S + A_{C_2H_4}^S) + \frac{1}{3} (A_{CO}^S + A_{CO_2}^S + A_{CH_4}^S)}$$

Em seguida, os valores de área para cada composto foi corrigida multiplicando-se cada membro da equação acima por: $\alpha_i \cdot PM_i$

onde α_i é o fator mássico do composto i reportados e PM_i é o peso molecular do composto i.

Dessa forma obteve-se a conversão do propano.

A conversão de oxigênio foi obtida por:

$$X_{O_2} = \frac{F_{O_2}^E - F_{O_2}^S}{F_{O_2}^E}$$

Relacionando a vazão molar com a área obtida para o oxigênio chegamos a:

$$X_{O_2} = \frac{A_{O_2}^E - A_{O_2}^S}{A_{O_2}^E}$$

A seletividade dos produtos foi calculada por:

$$S_i = \frac{y_i}{\sum_j y_j}$$

onde y_j é a fração molar do produto j , e o termo no somatório representa a fração molar total.

Apêndice 3

PADRÕES OBTIDOS A PARTIR DO JCPDS (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS).

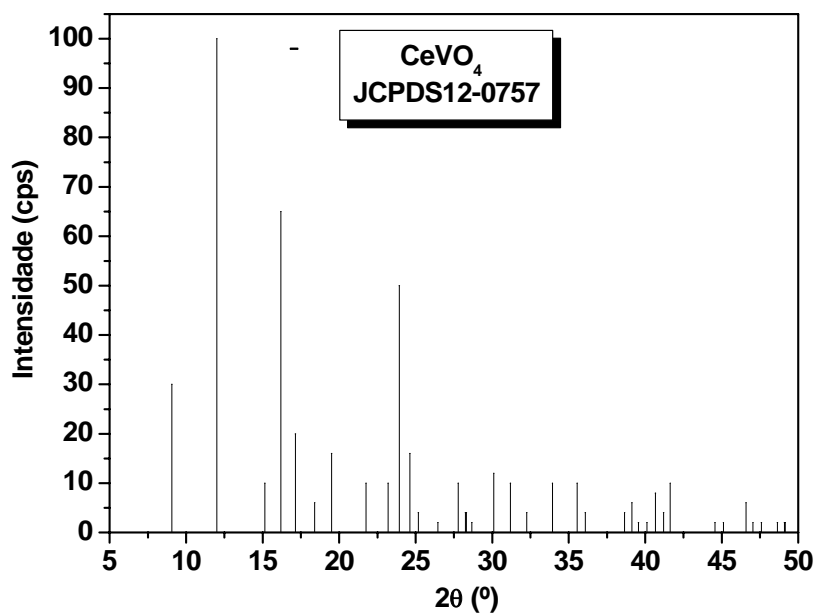


Figura A.3.1: Difratograma padrão JCPDS12-0757 do CeVO_4 .

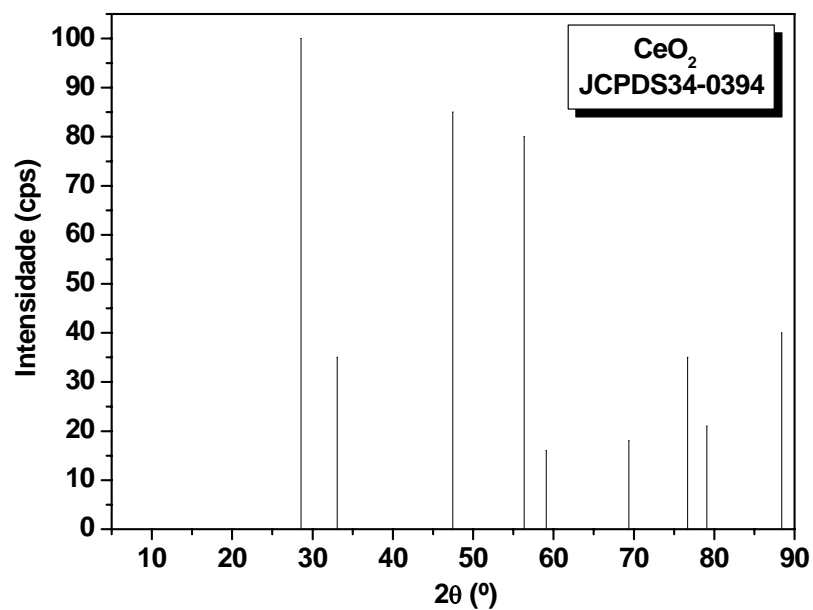


Figura A.3.2: Difratograma padrão JCPDS34-0394 do CeO_2 .

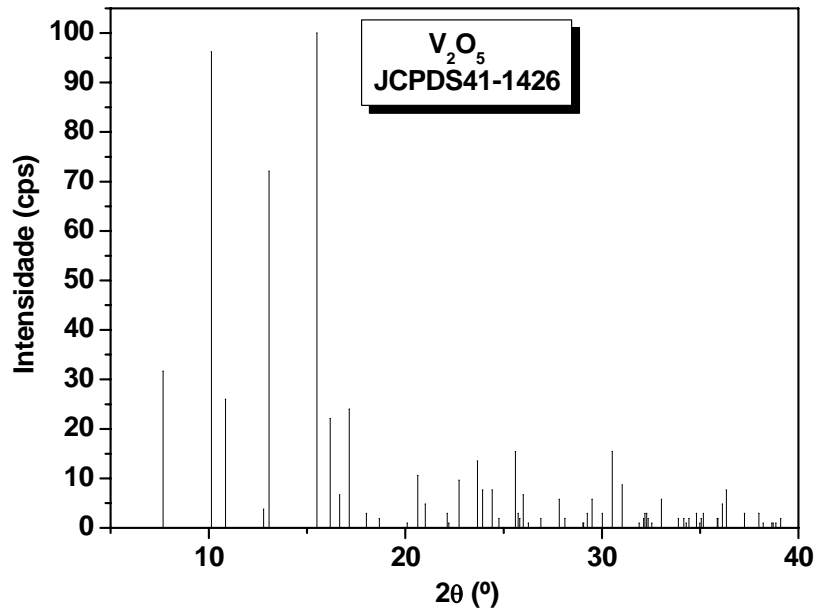


Figura A.3.3: Difratoograma padrão JCPDS41-1426 do V_2O_5 .

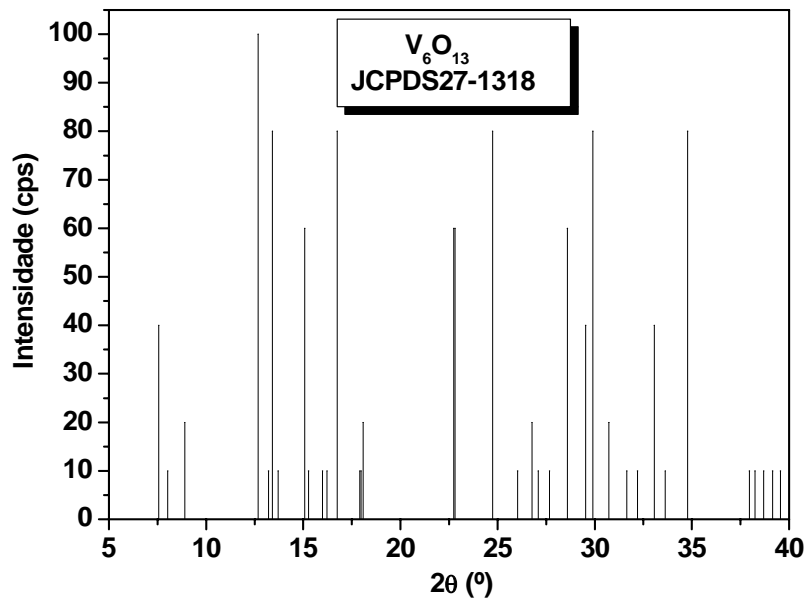


Figura A.3.4: Difratoograma padrão JCPDS27-1318 do V_6O_{13} .

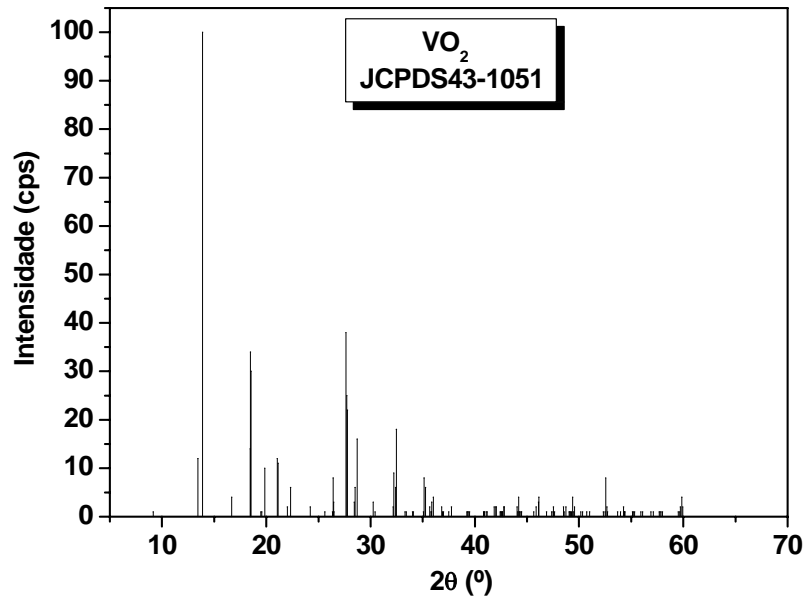


Figura A.3.5: Difratoograma padrão JCPDS43-1051 do VO₂.

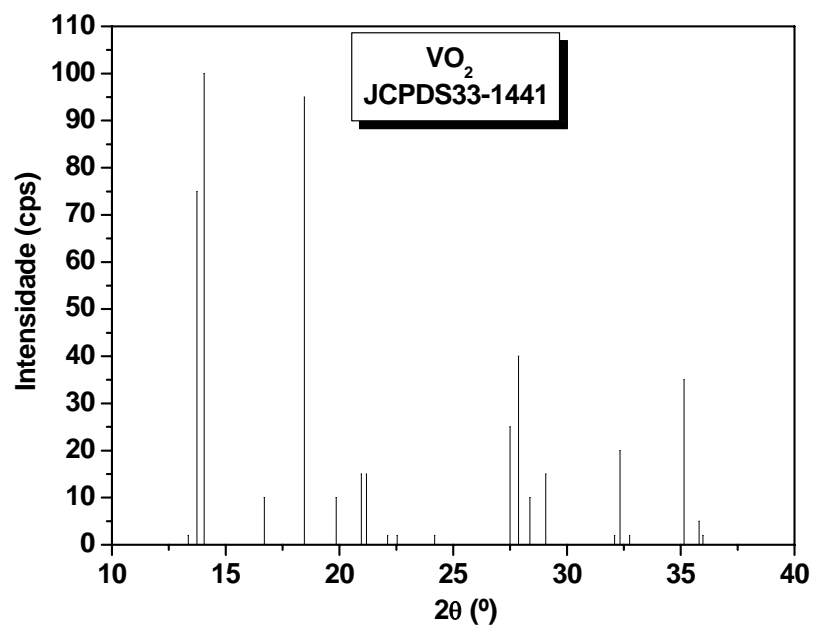


Figura A.3.6: Difratoograma padrão JCPDS33-1441 do VO₂.

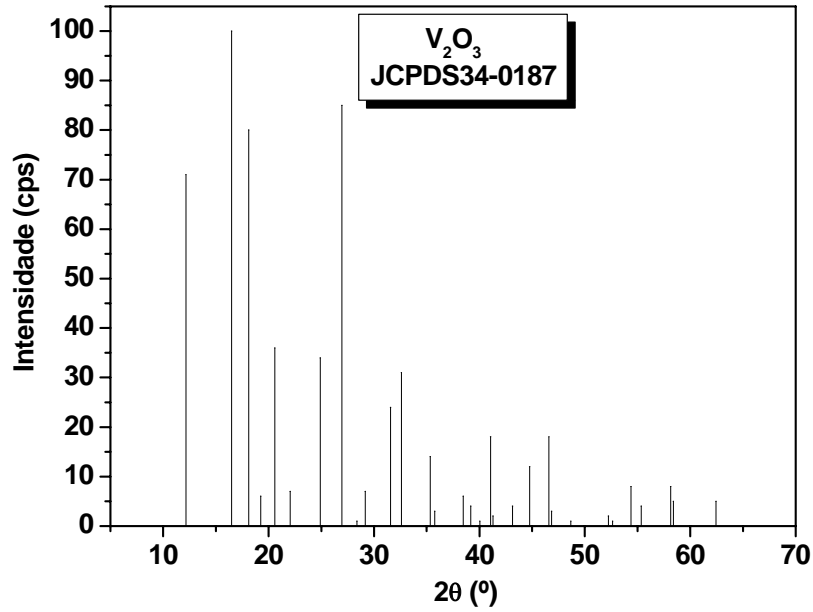


Figura A.3.7: Difratoograma padrão JCPDS34-0187 do V₂O₃.

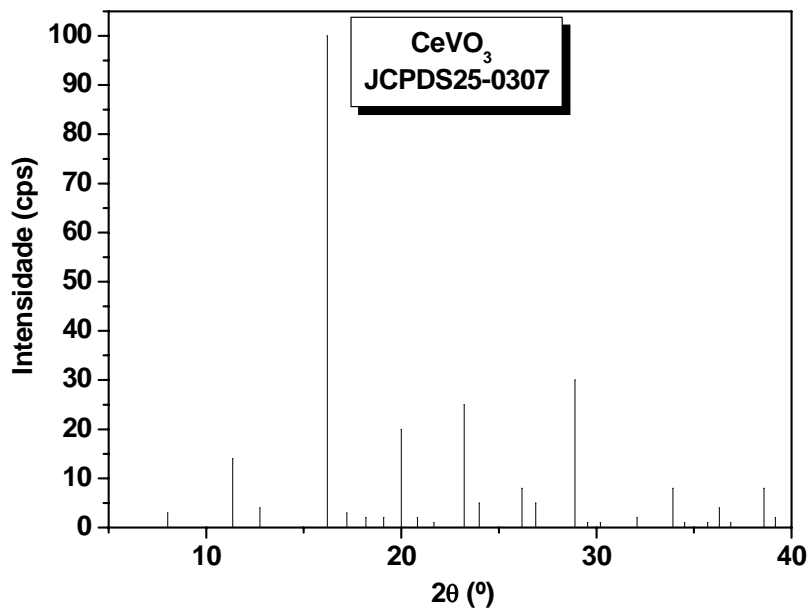


Figura A.3.8: Difratoograma padrão JCPDS25-0307 do CeVO₃.

Apêndice 4

Tabela A.4.1: Conversão do propano e oxigênio (em porcentagem molar) para os catalisadores V_2O_5-C , CeO_2 e $CeVO_4$.

Tempo (min)	V_2O_5-C			CeO_2			$CeVO_4$ (1ª análise)			$CeVO_4$ (2ª análise)		
	C_3H_8	O_2	O_2/C_3H_8	C_3H_8	O_2	O_2/C_3H_8	C_3H_8	O_2	O_2/C_3H_8	C_3H_8	O_2	O_2/C_3H_8
3	22.57	82.83	3.67	21.92	100.00	4.56	24.32	99.78	4.10	23.88	98.06	4.11
26	8.94	35.59	3.98	21.01	100.00	4.76	23.39	94.24	4.03	23.12	93.02	4.02
49	8.97	35.33	3.94	21.00	100.00	4.76	23.59	93.22	3.95	22.43	86.62	3.86
72	8.67	35.08	4.05	20.96	100.00	4.77	19.37	78.71	4.06	18.87	75.67	4.01
95	8.56	34.23	4.00	21.05	100.00	4.75	16.41	65.62	4.00	16.41	65.82	4.01
118	8.62	34.25	3.97	19.86	100.00	5.04	5.89	23.89	4.06	6.13	25.40	4.14
141	8.56	33.84	3.95	19.95	100.00	5.01	5.66	23.47	4.14	6.03	24.67	4.09
164	8.48	33.76	3.98	19.92	100.00	5.02	5.59	23.53	4.21	5.97	24.00	4.02
187	8.50	33.49	3.94	19.79	99.85	5.05	5.56	22.98	4.14	5.94	24.72	4.16

Tabela A.4.2: Composição molar dos compostos em base livre de He e H_2O para o catalisador V_2O_5-C .

Tempo (min)	H_2	O_2	CH_4	CO	CO_2	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6
3	11.10	8.56	0.34	27.27	9.42	0.31	0.00	43.00	0.00
26	2.73	31.52	0.14	11.85	2.50	0.28	0.00	50.99	0.00
49	2.61	31.57	0.13	11.70	2.55	0.36	0.00	51.07	0.00
72	2.60	31.81	0.14	11.53	2.34	0.31	0.00	51.28	0.00
95	2.59	32.14	0.13	11.42	2.20	0.33	0.00	51.20	0.00
118	2.57	32.16	0.15	11.36	2.31	0.33	0.00	51.12	0.00
141	2.58	32.22	0.14	11.26	2.32	0.33	0.00	51.15	0.00
164	2.61	32.28	0.13	11.20	2.26	0.32	0.00	51.19	0.00
187	2.54	32.46	0.12	11.11	2.28	0.38	0.00	51.12	0.00

Tabela A.4.3: Composição molar dos compostos em base livre de He e H₂O para o catalisador V₂O₅-C*.

Tempo (min)	H ₂	O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
3	10.53	16.46	0.35	19.64	10.34	0.35	0.00	42.33	0.00
26	2.74	26.02	0.26	15.44	5.68	0.38	0.00	49.49	0.00
49	2.60	29.46	0.23	13.59	3.96	0.33	0.00	49.83	0.00
72	2.51	34.12	0.16	10.04	2.18	0.37	0.00	50.62	0.00
95	2.56	35.19	0.16	10.01	2.18	0.32	0.00	49.58	0.00
118	2.48	35.21	0.14	9.24	1.98	0.37	0.00	50.56	0.00
141	2.52	34.77	0.16	9.65	2.05	0.32	0.00	50.54	0.00
164	2.53	34.95	0.15	9.41	1.99	0.40	0.00	50.56	0.00
187	2.46	35.05	0.15	9.34	2.05	0.36	0.00	50.59	0.00

*Teste de verificação do regime cinético com F=180 mL/min e m_{cat}=300 mg

Tabela A.4.4: Composição molar dos compostos em base livre de He e H₂O para o catalisador CeVO₄ (1^a análise).

Tempo (min)	H ₂	O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
3	14.66	0.11	0.92	18.91	21.52	0.33	0.00	43.54	0.00
26	14.36	2.93	0.82	17.85	19.39	0.35	0.63	43.65	0.00
49	14.34	3.43	0.86	17.93	19.29	0.35	0.62	43.18	0.00
72	12.39	10.54	0.66	15.46	14.99	0.31	0.45	45.21	0.00
95	9.30	17.15	0.58	13.54	12.00	0.35	0.36	46.73	0.00
118	2.62	36.68	0.37	5.18	3.40	0.36	0.00	51.40	0.00
141	2.56	36.77	0.35	5.10	3.24	0.32	0.00	51.67	0.00
164	2.59	36.80	0.33	5.03	3.18	0.33	0.00	51.74	0.00
187	2.50	36.92	0.34	4.97	3.18	0.33	0.00	51.76	0.00

Tabela A.4.5: Composição molar dos compostos em base livre de He e H₂O para o catalisador CeVO₄ (2^a análise)

Tempo (min)	H ₂	O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
3	14.58	1.00	0.85	18.91	20.65	0.36	0.00	43.65	0.00
26	14.22	3.57	0.84	17.77	18.83	0.39	0.63	43.73	0.00
49	14.28	6.83	0.80	17.19	17.28	0.36	0.55	42.71	0.00
72	12.08	12.06	0.68	15.19	14.08	0.36	0.43	45.13	0.00
95	9.06	17.19	0.58	13.58	12.03	0.35	0.36	46.85	0.00
118	2.69	36.06	0.31	5.46	3.60	0.37	0.00	51.52	0.00
141	2.63	36.34	0.32	5.41	3.56	0.31	0.00	51.42	0.00
164	2.61	37.13	0.28	5.31	3.45	0.33	0.00	50.89	0.00
187	2.43	36.40	0.34	5.43	3.38	0.33	0.00	51.70	0.00

Tabela A.4.6: Composição molar dos compostos em base livre de He e H₂O para o catalisador CeO₂.

Tempo (min)	H ₂	O ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
3	3.62	0.00	0.25	2.44	37.58	0.38	2.10	53.63	0.00
26	3.46	0.00	0.20	1.39	38.17	0.39	1.61	54.78	0.00
49	3.35	0.00	0.16	1.24	38.36	0.35	1.67	54.87	0.00
72	3.50	0.00	0.18	1.09	38.47	0.40	1.56	54.80	0.00
95	3.38	0.00	0.23	1.10	38.52	0.39	1.61	54.77	0.00
118	3.43	0.00	0.26	1.13	39.21	0.38	0.00	55.59	0.00
141	3.38	0.00	0.26	1.10	39.38	0.40	0.00	55.49	0.00
164	3.28	0.00	0.28	1.10	39.33	0.41	0.00	55.60	0.00
187	3.33	0.09	0.23	1.09	39.16	0.40	0.00	55.70	0.00

Tabela A.4.7: Seletividade em porcentagem dos produtos em base livre de He e H₂O para o catalisador V₂O₅-C.

Tempo (min)	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
3	22.92	0.70	56.30	19.45	0.63	0.00	0.00
26	15.58	0.80	67.74	14.29	1.59	0.00	0.00
49	15.06	0.75	67.41	14.69	2.09	0.00	0.00
72	15.36	0.81	68.19	13.81	1.83	0.00	0.00
95	15.55	0.78	68.52	13.18	1.97	0.00	0.00
118	15.36	0.87	67.97	13.84	1.96	0.00	0.00
141	15.53	0.84	67.69	13.94	2.00	0.00	0.00
164	15.80	0.78	67.77	13.69	1.96	0.00	0.00
187	15.44	0.75	67.65	13.86	2.30	0.00	0.00

Tabela A.4.8: Seletividade em porcentagem dos produtos em base livre de He e H₂O para o catalisador V₂O₅-C*.

Tempo (min)	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
3	25.55	0.86	47.66	25.08	0.86	0.00	0.00
26	11.20	1.06	63.03	23.17	1.54	0.00	0.00
49	12.56	1.11	65.60	19.11	1.61	0.00	0.00
72	16.46	1.07	65.77	14.28	2.43	0.00	0.00
95	16.83	1.05	65.74	14.28	2.09	0.00	0.00
118	17.47	0.99	65.00	13.95	2.58	0.00	0.00
141	17.13	1.08	65.71	13.93	2.15	0.00	0.00
164	17.49	1.04	64.93	13.76	2.77	0.00	0.00
187	17.13	1.25	65.01	14.29	2.52	0.00	0.00

*Teste de verificação do regime cinético com F=180 mL/min e m_{cat}=300 mg.

Tabela A.4.9: Seletividade em porcentagem dos produtos em base livre de He e H₂O para o catalisador CeO₂.

Tempo (min)	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
3	7.80	0.54	5.27	81.05	0.81	4.53	0.00
26	7.65	0.44	3.08	84.40	0.87	3.56	0.00
49	7.43	0.35	2.74	85.00	0.78	3.69	0.00
72	7.75	0.40	2.41	85.12	0.88	3.45	0.00
95	7.46	0.52	2.44	85.16	0.86	3.55	0.00
118	7.73	0.58	2.55	88.28	0.86	0.00	0.00
141	7.59	0.58	2.47	88.47	0.90	0.00	0.00
164	7.39	0.63	2.47	88.58	0.93	0.00	0.00
187	7.52	0.53	2.46	88.58	0.90	0.00	0.00

Tabela A.4.10: Seletividade em porcentagem dos produtos em base livre de He e H₂O para o catalisador CeVO₄.

Tempo (min)	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
3	26.02	1.63	33.55	38.20	0.59	0.00	0.00
26	26.89	1.54	33.42	36.31	0.65	1.19	0.00
49	26.87	1.60	33.58	36.13	0.66	1.16	0.00
72	28.00	1.49	34.94	33.87	0.70	1.01	0.00
95	25.74	1.59	37.48	33.22	0.97	1.00	0.00
118	21.97	3.09	43.43	28.53	2.99	0.00	0.00
141	22.14	2.99	44.08	28.03	2.75	0.00	0.00
164	22.60	2.89	43.87	27.76	2.88	0.00	0.00
187	22.11	3.03	43.90	28.07	2.89	0.00	0.00

Tabela A.4.11: Seletividade em porcentagem dos produtos em base livre de He e H₂O para o catalisador CeVO₄.

Tempo (min)	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
3	26.35	1.53	34.17	37.31	0.65	0.00	0.00
26	27.00	1.60	33.73	35.74	0.74	1.20	0.00
49	28.30	1.59	34.06	34.25	0.71	1.09	0.00
72	28.21	1.58	35.48	32.89	0.84	1.00	0.00
95	25.19	1.60	37.76	33.46	0.98	1.00	0.00
118	21.65	2.46	43.96	28.95	2.98	0.00	0.00
141	21.52	2.64	44.26	29.08	2.50	0.00	0.00
164	21.81	2.38	44.29	28.77	2.75	0.00	0.00
187	20.43	2.85	45.63	28.36	2.73	0.00	0.00

Apêndice 5

É sabido que os compostos C_3H_8 , CO_2 e CO fragmentam-se consideravelmente na massa $m/z=28$. Isto significa que neste sinal existem 3 contribuições. Para a medição do valor real referente apenas à intensidade do CO em $m/z=28$, temos que descontar as contribuições de C_3H_8 e CO_2 . Fato semelhante ocorre na massa $m/z=44$, em que a intensidade real de CO_2 , está mascarada pelo C_3H_8 . A escolha do acompanhamento de C_3H_8 pela massa $m/z=29$ não é meramente casual, pois é o único composto que fragmenta consideravelmente nessa massa não necessitando de correção e, além disso, possui maior fração molar (29,48%) entre todas as suas fragmentações. A Tabela A.5.1 denota os fatores de calibração a serem utilizados.

Tabela A.5.1: Fatores de calibração dos componentes.

Massa (m/z)	Fração Molar (%)		
	C_3H_8	CO_2	CO
28	21,15	6,82	96,31
29	29,48	0	1,15
44	8,43	56,17	0
F29/44	3,48	---	---
F29/28	1,39	---	---
F44/28	---	8,24	---

As intensidades (I) dos respectivos compostos serão corrigidas de acordo com as seguintes relações:

$$I_{CO_2(\text{corrigida})} = I_{44} - \frac{I_{29}}{F_{29/44}}$$

$$I_{CO(\text{corrigida})} = I_{28} - \frac{I_{29}}{F_{29/28}} - \frac{I_{CO_2(\text{corrigida})}}{F_{44/28}}$$