

OXIDAÇÃO PARCIAL DO PROPANO PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM
CATALISADORES Ni/CeO₂/Al₂O₃

Alex Vazzoler

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Martin Schmal

Fábio Souza Toniolo

Rio de Janeiro

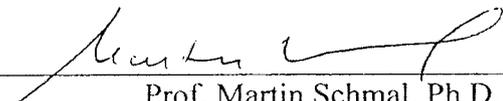
Abril de 2013

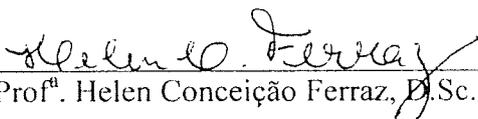
OXIDAÇÃO PARCIAL DO PROPANO PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM
CATALISADORES Ni/CeO₂/Al₂O₃

Alex Vazzoler

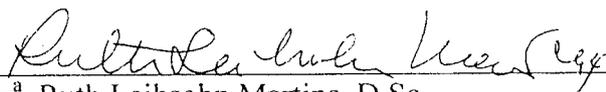
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:


Prof. Martin Schmal, Ph.D.


Prof.^a. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.


Prof. Fábio Barbeza Passos, D.Sc.


Dr.^a. Ruth Leibsohn Martins, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2013

Vazzoler, Alex

Oxidação parcial do propano para geração de hidrogênio em catalisadores Ni/CeO₂/Al₂O₃. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XXIII, 148 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Martin Schmal

Fábio Souza Toniolo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 108-120.

1. Oxidação parcial. 2. Propano. 3. Geração de hidrogênio. I. Martin, Schmal *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“No futuro, não muito distante, haverá poucos empregos para pessoas altamente educadas e bem preparadas. Não haverá chances para todo mundo. A qualidade do ensino é precária no mundo inteiro e isso terá graves conseqüências. Em especial, a educação científica é deplorável. Em quase todo o mundo os professores ainda são mal remunerados e a qualidade do ensino de ciências é muito deficiente. Para mim, este é um dos piores problemas que enfrentamos atualmente, causador de muitas desgraças. No início deste século, o escritor H.G. Wells dizia que "o futuro será uma corrida entre a educação e a catástrofe". No momento, acho que estamos perdendo a corrida.”

Carl Sagan

Aos meus pais por terem me concedido todo o seu amor,
carinho e apoio incondicional ao longo desses anos.
E aos meus amigos, sem os quais também não estaria aqui hoje.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais e meu irmãos aos quais devo tudo e um pouco mais, e não teria palavras para expressar essa dívida de imensa gratidão.

Aos meus amigos da UFF: Gustavo, Ana Paula, Neuton, Beatriz, Monique, Pedro, Carla Sá, Camila, Suellen, Michelle, Júlia e Tatiana. Por toda a amizade e compreensão ao longo desses anos.

Agradeço aos funcionários e pesquisadores do NUCAT: Macarrão, Antônio Roberto (Tonho), Antônio, Robson, Dora, Célio, Sidnei, Ayr, Lucas Padilha, Maria Auxiliadora, Lucas Menezes, Ângela, Marta, Carlos André, Leila, Evelyn, Marcos Anacleto, Rodrigo, Junior (Adão) e Evelyn por todo o suporte.

Aos colegas e amigos do PEQ: Anderson Cazumbá, Priscila, Leon, Estevão, Camila, Martinha, Thainá (Lisbeth), Ana Cristina, Luiz Felipe, Carla, Bruninho, Daniel, Fernanda, André (furão), Heloísa, Paula, Ana Cristina, Vitor e aos demais pelo companheirismo, risadas e conversas.

Aos professores do Programa de Engenharia Química da COPPE, que contribuíram para o meu crescimento profissional. Aos funcionários do PEQ, em especial às secretárias acadêmicas Paula, Luciana, Nathália, Vanessa e Vera e ao Arthur pelo auxílio nos mais diversos assuntos burocráticos.

Agradeço à CAPES e à FAPERJ pelo apoio financeiro, tornando possível a permanência no Rio de Janeiro. Por fim, agradeço a todos que, de uma ou outra forma, sonharam este sonho comigo.

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

OXIDAÇÃO PARCIAL DO PROPANO PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO EM
CATALISADORES Ni/CeO₂/Al₂O₃

Alex Vazzoler

Abril/2013

Orientadores: Martin Schmal

Fábio Souza Toniolo

Programa: Engenharia Química

A oxidação parcial do propano foi estudada em catalisadores de níquel suportados em Al₂O₃, em CeO₂ e em CeO₂/Al₂O₃. A céria foi preparada pelos métodos de ancoragem e impregnação úmida para recobrimento do suporte alumina. O níquel foi adicionado por impregnação úmida em todos os suportes. Os catalisadores foram caracterizados por medidas de FRX, análise textural (BET), DRX, TPR, TPD-CO₂, DRS, OSC, FTIR, Quimissorção de H₂, TPSR e testes catalíticos isotérmicos e de estabilidade da respectiva reação. Os testes catalíticos demonstraram um grande potencial deste sistema catalítico para a produção de hidrogênio, gerando um gás de saída com elevada relação H₂/CO. A influência positiva de CeO₂ neste sistema deve-se em grande parte à alta atividade na reação de deslocamento de vapor d'água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) e influência na morfologia das partículas de níquel, sugerindo uma forte interação níquel-céria. Os catalisadores apresentaram desativação em operação contínua com menor deposição de coque em catalisadores com maiores valores de capacidade de OSC. A capacidade de OSC impacta significativamente nos valores de atividade dos catalisadores.

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

PROPANE PARTIAL OXIDATION FOR HYDROGEN GENERATION IN
Ni/CeO₂/Al₂O₃ CATALYSTS

Alex Vazzoler

April/2013

Advisors: Martin Schmal

Fábio Souza Toniolo

Department: Chemical Engineering

The propane partial oxidation was studied in nickel supported on Al₂O₃, CeO₂ and in CeO₂/Al₂O₃. The ceria was prepared by grafting and wet impregnation methods to cover the alumina support. The nickel catalyst was added by wet impregnation in all supports. The reaction was evaluated by FRX measurements, texture analysis (BET), DRX, TPR, TPD-CO₂, DRS, OSC, FTIR, H₂ chemisorption, TPSR, isothermal and stability catalytic tests of the respective reaction. The catalytic tests of this system showed great potential to produce hydrogen gas in function of higher H₂/CO ratio values in the reactor's output current. The positive influence of CeO₂ in this system is related to its high activity as a promoter to the water-gas shift reaction ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) and its influence on the particle morphology of nickel, suggesting a strong interaction between nickel and ceria. The catalysts suffered deactivation during the continuous operation with a lower coke deposition on catalysts with higher OSC capacity values. Besides, the characterizations and catalytic tests showed the capacity OSC impacts significantly the values of catalytic activity.

ÍNDICE GERAL

	Página
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	04
2.1 CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	04
2.1.1 FUNCIONAMENTO.....	04
2.1.2 TIPOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL.....	06
2.1.3 – PROCESSAMENTO DE HIDROCARBONETOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL.....	08
2.1.4 - MATÉRIAS-PRIMAS.....	09
2.2 – ROTAS CATALÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	11
2.2.1 – REFORMA A VAPOR (SR).....	11
2.2.2 – REFORMA AUTOTÉRMICA (ATR).....	13
2.2.3 – OXIDAÇÃO PARCIAL HOMOGENEA (POX).....	13
2.2.4 – OXIDAÇÃO PARCIAL CATALÍTICA (CPO).....	14
2.2.5 – REFORMA SECA (DR).....	15
2.3 – TERMODINÂMICA DA OXIDAÇÃO PARCIAL DE PROPANO.....	16
2.4 – AÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO COMO PROMOTOR DE REAÇÃO.....	18
2.5 – REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA (WGS).....	22
2.6 – CATALISADORES USADOS NA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	24
2.6.1 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	24
2.6.2 – ATIVIDADE CATALÍTICA.....	27
2.6.3 – A INFLUÊNCIA DA RAZÃO ENTRE OXIGÊNIO E PROPANO.....	30
2.6.4 - EFEITO DA ADIÇÃO DE VAPOR.....	32
2.6.5 – CINÉTICA.....	33
2.6.6 – MECANISMO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL.....	35

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 – INTRODUÇÃO.....	43
3.2 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	43
3.2.1 – PREPARAÇÃO DOS SUPORTES.....	44
3.2.2 – RECOBRIMENTO DA ALUMINA COM O PROMOTOR.....	45
3.2.2.1 – IMPREGNAÇÃO ÚMIDA.....	45
3.2.2.2 – ANCORAGENS SUCESSIVAS (<i>GRAFTING</i>).....	45
3.2.3 – DEPOSIÇÃO DA FASE ATIVA.....	46
3.3 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	47
3.4 – ÁREA ESPECÍFICA (BET).....	47
3.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	47
3.6 – ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV VISÍVEL (DRS).....	48
3.7 – QUIMISSORÇÃO DE H ₂	48
3.8 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DAS HIDROXILAS SUPERFICIAIS DA ALUMINA.....	48
3.9 - REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	49
3.10 - TESTE DE CAPACIDADE DE ARMAZENAGEM DE OXIGÊNIO (OSC).....	49
3.11 - TERMODESORÇÃO PROGRAMADA DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	50
3.12 – REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR).....	50
3.13 – TESTES CATALÍTICOS.....	51
3.13.1 – ESTUDO TERMODINÂMICO.....	51
3.13.2 – UNIDADE DE TESTES CATALÍTICOS (UTC).....	51
3.13.3 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	52
3.13.4 – METODOLOGIA DOS TESTES CATALÍTICOS.....	53

3.13.4.1 – CONDIÇÕES DOS TESTES CATALÍTICOS.....	53
3.13.4.2 – DEFINIÇÃO DA CONDIÇÃO CINÉTICA.....	53
3.13.4.3 – TESTES ISOTÉRMICOS.....	54
3.13.4.4 – TESTES DE ESTABILIDADE.....	54
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA: FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....	56
4.2 – ANÁLISE TEXTURAL: ÁREA ESPECÍFICA.....	56
4.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	58
4.4 – REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMA (TPR).....	61
4.5 – DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMA DE CO ₂	65
4.6 – QUIMISSORÇÃO DE H ₂	68
4.7 – ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (DRS UV-VIS).....	70
4.8 – TESTE DE CAPACIDADE DE ARMAZENAGEM DE OXIGÊNIO (OSC).....	73
4.9 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DAS HIDROXILAS SUPERFICIAIS DA ALUMINA.....	75
4.10 – REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR).....	77
4.11 – TESTES CATALÍTICOS.....	83
4.11.1 – ESTUDO TERMODINÂMICO.....	83
4.11.2 – REGIME CINÉTICO.....	85
4.11.3 – TESTES CATALÍTICOS ISOTÉRMICOS (EFEITO DA TEMPERATURA).....	86
4.11.3.1 – TESTES CATALÍTICOS ISOTÉRMICOS COM RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE OXIGÊNIO E PROPANO... 86	
4.11.3.2 – TESTES CATALÍTICOS ISOTÉRMICOS COM DIFERENTES	

RAZÕES MOLARES (R) ENTRE OXIGÊNIO E PROPANO.....	95
4.11.4 – TESTES DE ESTABILIDADE.....	100
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....	105
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES.....	107
CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	108
APÊNDICE.....	121

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 2.1 – Esquema do funcionamento de uma célula a combustível.....	05
FIGURA 2.2 – Processamento de hidrocarbonetos para células a combustível.....	09
FIGURA 2.3 – Produção de gás natural, segundo Regiões Geográficas (bilhões de metros cúbicos) no ano de 2010.....	10
FIGURA 2.4 – Perfil de temperatura hipotético de um leito catalítico durante a oxidação parcial catalítica.....	15
FIGURA 2.5 – Perfil experimental de TPR e evolução da área específica para três diferentes amostras de CeO ₂ com alta, média e baixa área específica.....	20
FIGURA 2.6 – Diâmetro de partícula de céria suportada em alumina a diferentes temperatura de calcinação e a respectiva área específica.....	26
FIGURA 2.7 – Modelo da interação platina-titânia em catalisadores suportados dispersos em alumina: (a) teores de titânia próximos a 10% e (b) superiores a 18%.....	27
FIGURA 2.8 - Conversão e seletividade dos produtos principais.....	31
FIGURA 2.9 – Diagrama de energia potencial para a reforma a vapor de metano sobre as superfícies Ni(111) e Ni(211) baseado na teoria do funcional de densidade (DFT).....	39
FIGURA 2.10 – Mecanismo da reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados em catalisadores de níquel.....	40
FIGURA 3.1 - Preparação do CeO ₂ pelo método de precipitação.....	44
FIGURA 3.2 - Solubilização do acetilacetato (Figura 3.2 (a)) e mudança da coloração	

do sistema Ce_{6A}/Al após a adição do suporte (Figura 3.2 (b)).....	46
FIGURA 3.3 - Unidade experimental e sistema de análise (cromatografia gasosa) utilizada na reação de oxidação parcial do propano.....	52
FIGURA 4.1 – Ancoragem de complexos de acetilacetato em alumina.....	57
FIGURA 4.2 – Difratoogramas dos suportes. (a) Al_2O_3 , (b) CeO_2 , (c) Ce/Al , (d) Ce_{3A}/Al e (e) $Ce_{6A}Al$. ($\gamma-Al_2O_3$ - PDF#10-0425; CeO_2 - PDF#34-0394).....	58
FIGURA 4.3 – Difratoogramas das amostras contendo níquel. (a) Ni/Al , (b) Ni/Ce (c) $Ni/Ce/Al$, (d) $Ni/Ce_{6A}/Al$. ($\gamma-Al_2O_3$ - PDF#10-0425; CeO_2 - PDF#34-0394; NiO - PDF#47-1049).....	59
FIGURA 4.4 - Perfis de redução dos catalisadores de níquel suportado em alumina e céria e seus respectivos suportes. (a) Al_2O_3 , (b) Ni/Al , (c) CeO_2 e (d) Ni/Ce	62
FIGURA 4.5 - Perfis de redução dos catalisadores promovidos por CeO_2 e dos seus respectivos suportes. (a) Ce/Al , (b) $Ni/Ce/Al$, (c) Ce_{6A}/Al e (d) $Ni/Ce_{6A}/Al$	64
FIGURA 4.6 – Perfis de dessorção de CO_2 dos respectivos suportes.....	66
FIGURA 4.7 – Esquema da evolução morfológica do cristalitos de níquel suportados em CeO_2 durante a etapa de redução e o efeito do SMSI.....	69
FIGURA 4.8 - Espectros de UV-Vis das amostras sintetizadas e seus respectivos suportes.....	71
FIGURA 4.9 – Transformação do espectro de DRS para obter a energia de borda de absorção das espécies de CeO_2	72
FIGURA 4.10 – Relação entre a capacidade de OSC das diferentes amostras e a quantidade de CO_2 quimissorvida sobre a céria.....	75
FIGURA 4.11 – Espectros de infravermelho (FTIR) na região de absorção dos grupos hidroxila superficiais da alumina. (a) Al_2O_3 , (b) Ce_{3A}/Al e (c) Ce_{6A}/Al	77

FIGURA 4.12 – Perfil de TPSR do catalisador Ni/Al.....	79
FIGURA 4.13 – Perfil de TPSR do catalisador Ni/Ce.....	80
FIGURA 4.14 – Perfil de TPSR do catalisador Ni/Ce/Al.....	80
FIGURA 4.15 – Perfil de TPSR do catalisador Ni/Ce _{6A} /Al.....	81
FIGURA 4.16 – Relação linear entre a T _{light-off} do propano e a capacidade de armazenagem do oxigênio (OSC).....	82
FIGURA 4.17 – Modelo ilustrativo para explicar a liberação de O ₂ pelo CeO ₂ em ambiente deficiente em O ₂ durante a oxidação parcial de propano nos catalisadores de Ni/Ce/Al e Ni/Ce _{6A} /Al.....	83
FIGURA 4.18 – Gráfico tridimensional da conversão de propano em função da temperatura e razão molar R entre reagentes alimentados (O ₂ /C ₃ H ₈ .), gerado a partir de dados termodinâmicos obtidos com o software Hysis [®]	84
FIGURA 4.19 - Verificação do regime cinético para o mesmo tempo de contato W/v ₀ em diferentes vazões volumétricas v ₀ e massas de catalisador W.....	85
FIGURA 4.20 - Dados de conversão do propano para os diferentes catalisadores metálicos e para o sistema não catalítico (branco) nos testes isotérmicos.....	88
FIGURA 4.21 – Valores de velocidade específica de reação (k) para os testes isotérmicos com os catalisadores metálicos.....	89
FIGURA 4.22 - Relação entre os valores de k, a temperatura de 650°C, e a capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC).....	90
FIGURA 4.23 – Dispersão dos cristalitos de níquel nos catalisadores Ni/Ce _{6A} /Al e Ni/Ce.....	91

FIGURA 4.24 – Dados de seletividade a CO para os testes isotérmicos com os catalisadores metálicos.....	92
FIGURA 4.25 – Dados de seletividade a CO ₂ para os testes isotérmicos com os catalisadores metálicos.....	92
FIGURA 4.26 – Dados de seletividade a H ₂ para os testes isotérmicos com os catalisadores metálicos.....	94
FIGURA 4.27 – Dados de razão molar H ₂ /CO para os testes isotérmicos com os catalisadores metálicos.....	94
FIGURA 4.28 – Dados de conversão de propano para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce _{6A} /Al para diferentes razões molares O ₂ /C ₃ H ₈ (R).....	96
FIGURA 4.29 – Dados de seletividade a CO para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce _{6A} /Al com diferentes razões molares O ₂ /C ₃ H ₈ (R).....	96
FIGURA 4.30 – Dados de seletividade a CO ₂ para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce _{6A} /Al com diferentes razões molares O ₂ /C ₃ H ₈ (R).....	97
FIGURA 4.31 – Dados de seletividade a H ₂ para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce _{6A} /Al com diferentes razões molares O ₂ /C ₃ H ₈ (R).....	99
FIGURA 4.32 – Dados de razão molar H ₂ /CO para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce _{6A} /Al com diferentes razões molares O ₂ /C ₃ H ₈ (R).....	99
FIGURA 4.33 – Conversão de propano durante os testes de estabilidade a T = 650 °C com os diferentes catalisadores metálicos sob razão O ₂ /C ₃ H ₈ (R) = 1,5.....	100
FIGURA 4.34 – Seletividade a CO durante os testes de estabilidade a T = 650 °C sob razão O ₂ /C ₃ H ₈ (R) = 1,5.....	102
FIGURA 4.35 – Seletividade a CO ₂ durante os testes de estabilidade a T = 650 °C sob razão O ₂ /C ₃ H ₈ (R) = 1,5.....	103

FIGURA 4.36 – Seletividade a H ₂ durante os testes de estabilidade a T = 650 °C sob razão O ₂ /C ₃ H ₈ (R) =1,5.....	103
FIGURA A.1 - Calibração por concentração de C ₃ H ₈	124
FIGURA A.2 - Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Al a 300 °C.....	126
FIGURA A.3 - Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Al a 500 °C.....	126
FIGURA A.4 – Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Ce a 300 °C.....	127
FIGURA A.5 – Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Ce a 500 °C.....	127
FIGURA A.6 – Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Ce/Al.....	128
FIGURA A.7 – Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Ce _{6A} /Al.....	128
FIGURA A.8 – Balanço mássico em reator tubular.....	129
FIGURA A.9 – Representação de um perfil de TPR.....	130
FIGURA A.10 – Padrão de JCPDS de Al ₂ O ₃	131
FIGURA A.11 – Padrão de JCPDS de CeO ₂	131
FIGURA A.12 – Padrão de JCPDS de NiO.....	132
FIGURA A.13 – Padrão de JCPDS de NiAl ₂ O ₄	132
FIGURA A.14 – Padrão de JCPDS de CeAlO ₃	133
FIGURA A.15 – Perfil de TPSR de Al ₂ O ₃	135
FIGURA A.16 – Perfil de TPSR de CeO ₂	135
FIGURA A.17 – Perfil de TPSR de Ce/Al.....	136

FIGURA A.18 – Perfil de TPSR de Ce _{6A} /Al.....	136
FIGURA A.19 – Estudo de equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial de propano com razão estequiométrica O ₂ /C ₃ H ₈ (<i>i.e.</i> , R=1,5) na temperatura de 300°C.....	137
FIGURA A.20 – Estudo de equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial de propano com razão estequiométrica O ₂ /C ₃ H ₈ (<i>i.e.</i> , R=1,5) na temperatura de 400°C.....	137
FIGURA A.21 – Estudo de equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial de propano com razão estequiométrica O ₂ /C ₃ H ₈ (<i>i.e.</i> , R=1,5) na temperatura de 500°C.....	138
FIGURA A.22 – Estudo de equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial de propano com razão estequiométrica O ₂ /C ₃ H ₈ (<i>i.e.</i> , R=1,5) na temperatura de 600°C.....	138
FIGURA A.23 – Estudo de equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial de propano com razão estequiométrica O ₂ /C ₃ H ₈ (<i>i.e.</i> , R=1,5) na temperatura de 700°C.....	139
FIGURA A.24 – Expressão de taxa em termos de conversão de propano em diferentes temperaturas para o catalisador Ni/Al.....	146
FIGURA A.25 – Expressão de taxa em termos de conversão de propano em diferentes temperaturas para o catalisador Ni/Ce.....	146
FIGURA A.26 – Expressão de taxa em termos de conversão de propano em diferentes temperaturas para o catalisador Ni/Ce/Al.....	147
FIGURA A.27 – Expressão de taxa em termos de conversão de propano em diferentes temperaturas para o catalisador Ni/Ce _{6A} /Al.....	147

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
TABELA 2.1 – Principais tipos de células a combustível	06
TABELA 2.2 – Proporção de espécies de CO adsorvidas de acordo com perfis de TPD.....	21
TABELA 2.3 – Análise química da corrente de saída do reator nos testes de CPO do propano dos três catalisadores em seu máximo desempenho.....	28
TABELA 2.4 – Dados de rendimento em hidrogênio em um catalisador Ni/Al ₂ O ₃ para a reforma autotérmica de propano a 600 °C, variando a razão vapor/carbono e mantendo fixa a razão oxigênio/propano igual a 0,5.....	32
TABELA 2.5 – Parâmetros cinéticos para a oxidação de metano, etano e propano sobre Pt/γ-Al ₂ O ₃ referentes à lei de potência $\frac{-d[C_{1-3}]}{dt} = k \cdot [C_{1-3}]^{\alpha} \cdot [O_2]^{\beta}$	34
TABELA 2.6 – Parâmetros para a lei de potência da reforma autotérmica de GLP em catalisadores do tipo Pt-Ni/γ-Al ₂ O ₃	35
TABELA 3.1 – As amostras e os respectivos métodos de síntese.....	43
TABELA 3.2 - Condições cromatográficas utilizadas.....	52
TABELA 4.1 – Composição dos catalisadores sintetizados.....	56
TABELA 4.2 – Propriedades texturais das amostras.....	57
TABELA 4.3 - Valores de tamanho de cristalito do CeO ₂ e NiO da amostras sintetizadas.....	60
TABELA 4.4 – Composição das fases determinada pelos resultados do DRX.....	61
TABELA 4.5 – Método direto para determinação da área de céria dispersa sobre a	

alumina.....	63
TABELA 4.6 – Dados obtidos a partir do TPR dos catalisadores.....	65
TABELA 4.7 - dados obtidos pelo TPD de CO ₂ dos suportes.....	67
TABELA 4.8 - Estimativa direta do grau de recobrimento, dispersão e tamanho de partícula de CeO ₂ utilizando dados obtidos por meio das análise de TPD de CO ₂	68
TABELA 4.9 – Dados de dispersão metálica dos catalisadores.....	68
TABELA 4.10 – Energias de borda e diâmetros de partícula de CeO ₂ obtidos pela transformação do espectro de DRS e pela metodologia de GOHARSHADI <i>et al.</i> , 2011.....	73
TABELA 4.11 - Resultados obtidos pela técnica de capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC) para os catalisadores de Ni/Ce, Ni/Ce/Al e Ni/Ce _{6A} /Al.....	74
TABELA 4.12 – Valores de temperatura <i>light-off</i> dos diferentes catalisadores.....	82
TABELA 4.13 - Resultados de conversão de propano em cada temperatura de reação na ausência de catalisador (teste em branco).....	86
TABELA 4.14 – Composição de saída do sistema homogêneo (branco).....	87
TABELA 4.15 – Valores de seletividade a metano para o ensaio catalítico com razão molar O ₂ /C ₃ H ₈ igual a 1.....	97
TABELA 4.16 – Valores de conversão para os catalisadores metálicos na condição inicial e final dos testes catalíticos.....	101
TABELA 4.17 – Valores de mediana e desvio padrão para a seletividade dos catalisadores promovidos por céria ao longo das 48 horas de testes de estabilidade realizados a T = 650 °C.....	104
TABELA A.1 - Fragmentação dos compostos no espectrômetro de massas.....	121

TABELA A.2 - Fatores de calibração dos componentes.....	122
TABELA A.3 - Dados de calibração por concentração de C ₃ H ₈	123
TABELA A. 4 – Dados de equilíbrio termodinâmico na temperatura de 300°C.....	139
TABELA A. 5 – Dados de equilíbrio termodinâmico na temperatura de 400°C.....	140
TABELA A. 6 – Dados de equilíbrio termodinâmico na temperatura de 500°C.....	140
TABELA A. 7 – Dados de equilíbrio termodinâmico na temperatura de 600°C.....	141
TABELA A. 8 – Dados de equilíbrio termodinâmico na temperatura de 700°C.....	141
TABELA A.9 – Valores das variáveis de saída obtidos nos testes isotérmicos utilizando o catalisador Ni/Al.....	144
TABELA A.10 – Valores das variáveis de saída obtidos nos testes isotérmicos utilizando o catalisador Ni/Ce.....	144
TABELA A.11 – Valores das variáveis de saída obtidos nos testes isotérmicos utilizando o catalisador Ni/Ce/Al.....	145
TABELA A.12 – Valores das variáveis de saída obtidos nos testes isotérmicos utilizando o catalisador Ni/Ce _{6A} /Al.....	145
TABELA A.13 – Parâmetros cinéticos obtidos por meio das expressões de taxa em diferentes temperaturas para os diferentes catalisadores.....	148

NOMENCLATURA

ATR – Reforma autotérmica (*Autothermal reforming*)

BET – Isoterma de adsorção física *Brunauer, Emmett e Teller* (Análise textural)

CPO – Oxidação parcial catalítica (*Catalytic partial oxidation*)

d_p – Diâmetro de partícula (nm)

D_i – Dispersão de “i” (%)

DR – Reforma seca (*Dry Reforming*)

DRX – Difração de raios-X (*X-ray diffraction*)

F(R) – Função *Schuster-Kubelka-Munk* (*SKM*)

FRX – Fluorescência de raios-X

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

GLP – Gás liquefeito de petróleo

GR – Grau de redução (%)

k – Velocidade específica de reação

k_0 – Fator pré-exponencial (Equação de *Arrhenius*)

OSC – Capacidade de armazenagem de oxigênio (*Oxygen Storage Capacity*)

POX – Oxidação parcial homogênea (*Homogeneous partial oxidation*)

R – razão molar entre oxigênio e propano

r_i – rendimento do produto “i” (%)

RWGS – Reação reversa de deslocamento gás-água (*Reverse water gas shift reaction*)

S_{BET} – área específica total (m^2/g)

S_i – Seletividade do produto “i” (%)

SR – Reforma a vapor (*steam reforming*)

$T_{\text{light off}}$ – Temperatura *light off* ($^{\circ}\text{C}$)

TOF – Taxa específica de reação (*turnover frequency*) (s^{-1})

T_p – Temperatura de pico de dessorção ($^{\circ}\text{C}$)

TPD – Dessorção a temperatura programada (*temperature programmed desorption*)

TPR – Redução a temperatura programa (*temperature programmed reduction*)

TPSR – Reação superficial a temperatura programada (*temperature programmed surface reaction*)

UV-Vis – Ultravioleta visível

WGS – Reação de deslocamento gás-água (*Water gas shift reaction*)

X_i – Conversão do reagente “i” (%)

Z – Sítio ativo metálico

θ – Fração de recobrimento da alumina

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Ao longo do século passado, e início deste século, foram atingidos limites perigosos na concentração de emissões nocivas na atmosfera, tais como; hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), gases à base de enxofre e nitrogênio (SO_x e NO_x), que têm origem no setor automotivo, industrial, na agricultura e no setor doméstico. Dentre estes setores, o automobilístico é o mais pressionado pela sociedade, que exige o aprimoramento das tecnologias atuais e a busca por tecnologias alternativas. Entre elas, as células a combustível ganham uma crescente relevância por terem baixíssimo impacto ambiental. Estas são divididas em duas categorias, a primeira categoria são as células estacionárias, que operam a maiores temperaturas e tem maior rendimento, sendo empregadas no abastecimento de sistemas de força. O segundo tipo são as células para aplicação em transporte, principalmente em automotivos, substituindo os convencionais motores de combustão interna, que são um dos maiores contribuintes para a produção de gases estufa.

As células combustível podem utilizar diferentes combustíveis, entretanto o hidrogênio possui alta reatividade eletroquímica ao ser comparado com os combustíveis fósseis. Nestas células, durante um processo eletroquímico, hidrogênio reage com oxigênio, obtido do ar, gerando energia elétrica, calor, e água como subprodutos. Porém, existem uma série de empecilhos que terão de ser enfrentados pelos pesquisadores que almejam a utilização em larga escala destas células tais como: altos custos de desenvolvimento, falta de infra-estrutura, resiliência de mercado, conflitos entre interesses estatais e privados, e principalmente, a viabilidade econômica.

Existem uma série de fatores que devem ser levados em consideração ao se selecionar o processo reacional para produção de hidrogênio. Os principais fatores são a escala de produção, logística, matéria-prima, catalisadores, custos operacionais e aplicação.

Em termos de uso industrial, uma das reações mais importantes para a produção de hidrogênio é a reforma à vapor do metano, considerada a rota principal para a produção de hidrogênio. O catalisador comercial utilizado nesta reação e em outras reações de oxidação é o níquel suportado em alumina, com ou sem promotores. Outros catalisadores incluem os metais nobres, tais como: a platina, o paládio ou o ródio. Porém estes são substancialmente mais caros. Dentre as possíveis rotas para a produção de hidrogênio, a oxidação parcial é uma excelente opção, pelo fato de apresentar leve exotermicidade, produzir uma quantidade considerável de hidrogênio, com custo inferior comparada aos demais processos de reforma catalítica (SATTERFIELD, 1993).

Entre as possíveis matérias-primas, o propano mostra-se viável pois é o maior componente na mistura do gás liquefeito de petróleo (GLP), obtido durante o refino de petróleo nas unidades de destilação atmosférica (UDA) ou nas unidades de processamento de gás natural (UPGN), cuja composição pode variar de acordo com as características do poço de exploração (geralmente é composto por 40% de propano, e 60% de butano), pode ser transportado e armazenado com facilidade, a pressões de aproximadamente 9 bar. Portanto, devido à disponibilidade e infraestrutura existentes, pode ser uma matéria-prima viável para a produção de hidrogênio para produção de energia em locais distantes, principalmente em escolas, hospitais e industriais de pequeno porte (LAOSIRIPOJANA, 2006).

O GLP apresenta algumas vantagens em relação á hidrocarbonetos mais pesados, como uma menor taxa de desativação dos catalisadores devido á formação de coque, e além disso, apresenta uma concentração relativamente baixa de enxofre, que promove envenenamento dos catalisadores em reações de oxidação parcial e reforma (CORBO, 2007).

Uma vertente na catálise visa estudar catalisadores de metais não-nobres tais como o cobalto, ferro, cobre, níquel, entre outros, principalmente devido ao menor custo, já que em aplicações industriais, a quantidade de catalisador necessária pode ser elevada. Dessa forma, deve-se buscar o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, e uma forma de melhorar um catalisador é a adição de promotores. Estas substâncias podem aumentar a atividade catalítica, seletividade ou estabilidade (ou mais de um fator simultaneamente).

Neste trabalho, será utilizado como promotor óxido de cério, também conhecido como céria, em catalisadores de níquel do tipo Ni/CeO₂/Al₂O₃. Este óxido possui uma série de propriedades, que serão discutidas em detalhes no Capítulo 2, e permite ao catalisador atingir melhores resultados em termos de atividade, seletividade e estabilidades térmica e química.

1.2 – ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho é composto por seis capítulos. No primeiro capítulo foram apresentados os objetivos da dissertação e algumas premissas.

No Capítulo 2, o leitor encontrará informação detalhada sobre as principais rotas para produção de hidrogênio, evidenciando-se a oxidação parcial. É descrito também o desempenho dos catalisadores utilizados para a produção de hidrogênio, tanto catalisadores que contém como fase ativa metais nobres quanto metais não-nobres, especialmente o níquel. De forma similar, será discutida a ação do óxido de cério como promotor para a reação de oxidação parcial e reações de reforma.

No Capítulo 3, será descrita a metodologia usada para a preparação dos catalisadores, caracterizações e testes catalíticos.

No Capítulo 4, serão apresentados os resultados e uma discussão do trabalho, consistente com os objetivos buscados.

Por fim nos Capítulos 5 e 6, serão apresentadas as conclusões da dissertação e sugestões para estudos posteriores, respectivamente.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

2.1.1– FUNCIONAMENTO

Células a combustível (CAC) estão tornando-se cada vez mais economicamente viáveis. As CAC geram energia elétrica de forma mais limpa do que os equipamentos convencionais tais como turbinas e motores a combustão interna e possuem maior eficiência. Podem ser utilizadas no setor de transportes, como geradores estacionários e de distribuição de força. O setor privado, o meio acadêmico e as agências governamentais (de forma mais engajada em países desenvolvidos) contribuem fortemente para o desenvolvimento desta tecnologia que ganha importância crescente no setor industrial, principalmente no setor automobilístico, um dos maiores responsáveis pela emissão de gases estufa.

Dentre os possíveis vetores energéticos para a geração de energia elétrica em células a combustível, o hidrogênio é um dos mais promissores. Primeiramente, pode ser liquefeito, devido à sua baixa massa molar, ocupando um volume 1/700 menor do que na fase gasosa (SIMBECK, 2004), o que viabiliza o seu transporte e armazenamento. Possui uma elevada quantidade de energia por unidade de massa armazenada (120,7 kJ/g), maior que qualquer outro combustível conhecido. Além disso, a produção centralizada de hidrogênio oferece a vantagem de permitir a captura em larga escala de emissões de CO₂. Ao redor do mundo existe cerca de 16000 km de dutos que conduzem hidrogênio, a maior parte se concentra nas proximidades de indústrias de grande porte, principalmente em refinarias que os utilizam nas etapas de hidrotreamento (SIMBECK, 2004).

As CAC são equipamentos eletroquímicos que convertem a energia inerente dos compostos químicos em energia elétrica. Funcionam de forma similar a uma bateria, porém, nesta, a energia química está estocada, enquanto que na célula a combustível a

energia tem origem externa (JOON, 1998). Portanto, a corrente elétrica é gerada por uma reação eletroquímica entre o oxigênio e o hidrogênio, formando como produto a água. Existe um modelo que explica o funcionamento geral das CAC, o qual é composto por dois eletrodos: um eletrodo negativo chamado de ânodo e outro positivo chamado de cátodo. Estes eletrodos são separados por um eletrólito líquido ou sólido que carrega íons positivos entre os eletrodos. Geralmente para conferir mais celeridade ao funcionamento da célula é utilizado um catalisador de platina (Pt) ou níquel (Ni). A Figura 2.1 ilustra o esquema de funcionamento de uma CAC.

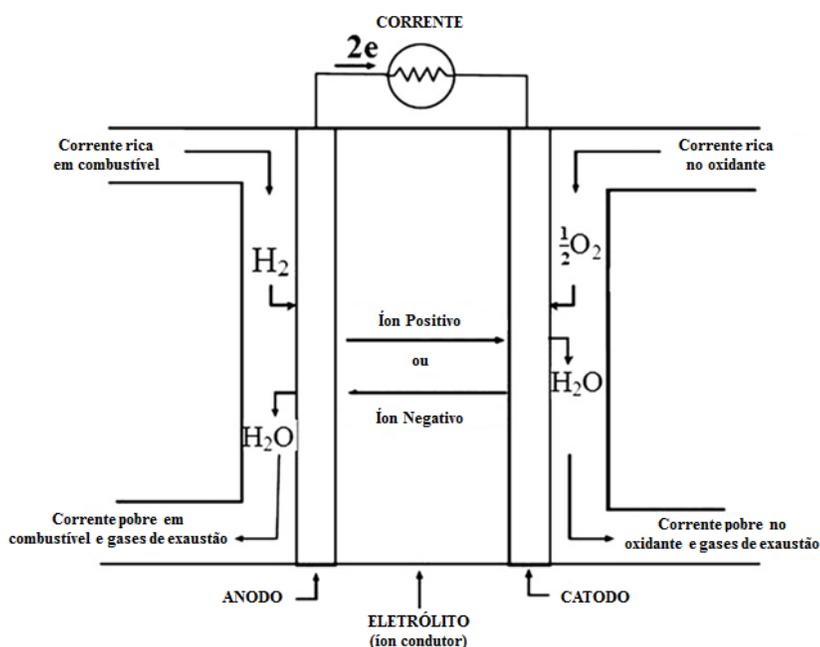


FIGURA 2.1 – Esquema do funcionamento de uma célula a combustível. Adaptado de JOON, 1998.

De acordo com a Figura 2.1, o ânodo é alimentado pelo combustível (hidrogênio) enquanto o cátodo é alimentado pelo oxidante (oxigênio). Os elétrons liberados pela dissociação do hidrogênio molecular no catalisador ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$) são conduzidos através de um circuito elétrico até o cátodo, originando uma corrente elétrica contínua. Os prótons (H^+) são transferidos para o cátodo através do eletrólito, onde as moléculas de oxigênio dissociam-se formando água. Células de pequeno porte produzem voltagens entre

0,5 e 1 V. Podem ser conectadas em série para aumento de potência e o *scale-up* é relativamente simples (JOON, 1998).

Outro aspecto importante é o fato da CAC ter um rendimento mais elevado do que os motores de combustão interna, já que a CAC não está limitada pelo ciclo de *Carnot*. Portanto, ela não necessita da movimentação de pistões, de compressores ou turbinas, elementos necessários a um motor de combustão, e seu funcionamento é silencioso.

2.1.2 - TIPOS DE CÉLULA A COMBUSTÍVEL

A classificação se baseia no tipo de eletrólito empregado. Esse pode ser líquido ou sólido, e cada material tem necessidades operacionais tais como: a pureza dos gases na alimentação da célula, temperatura de operação e restrições nas aplicações (JOON, 1998 e KIRUBAKARAN *et al.*, 2009). A Tabela 2.1 apresenta os principais tipos de CAC e suas principais características.

TABELA 2.1 – Principais tipos de células a combustível (JOON, 1998 e KIRUBAKARAN *et al.*, 2009).

Classe	Eletrólito	Oxidante	Principal Contaminante	Íon condutor	Temperatura de operação (°C)	Potência (kW)
AFC	KOH	AR+H ₂ O	CO ₂	OH-	60-90	< 7
PEMFC	Nafion TM	AR	CO	H+	70-90	5-250
PAFC	H ₃ PO ₄	AR	CO	H+	200	200
MCFC	Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃	AR+CO ₂	-	CO ₃ ²⁻	600-650	2-3.10 ³
SOFC	ZrO ₂	AR	-	O ²⁻	800-1000	0,5-5.10 ³

Dentro desta classificação, as CAC do tipo *PEMFC* (*proton exchange membrane fuel cell*), que usam como eletrólito uma membrana sólida de polímero orgânico (geralmente *Nafion TM*), são as mais promissoras entre as CAC estacionárias. Primeiramente, possuem baixa temperatura de operação (80 °C), alta densidade de potência (mais leve e compacta), partida rápida (*start up*) e parada rápida (*shut down*). Esse tipo de célula possui vantagens claras sobre as suas concorrentes, a *AFC* (*alkaline fuel cell*) e a *PAFC* (*phosphoric acid fuel cells*). A célula *AFC* possui como eletrólito o hidróxido de potássio, que sofre problemas de contaminação com CO₂; uma pequena concentração de CO₂ no ar (cerca de 370 ppm) pode afetar o funcionamento da célula. A *PAFC* utiliza o ácido fosfórico como eletrólito, possui temperatura de operação superior às suas concorrentes (200 °C), utiliza platina como catalisador (problemas de contaminação com CO) e tem menor desempenho em termos de corrente e potência comparado às demais células, o que implica em um aumento de tamanho e peso das unidades (JOON, 1998 e KIRUBAKARAN *et al.*, 2009).

As células de carbonato fundido *MCFC* (*molten carbonate fuel cell*), funcionam em alta temperatura de operação (600-650 °C), diferentemente das células apresentadas anteriormente. Estas células utilizam como eletrólito sais de carbonato de sódio, lítio e potássio, ou a combinação destes inseridos em uma matriz de aluminato de lítio (LiAlO₂). Quando aquecidos, estes sais fundem-se e geram íons carbonato (CO₃²⁻), que migram do cátodo para o ânodo onde combinam-se com o hidrogênio formando água, dióxido de carbono e elétrons. Em virtude da alta temperatura de operação, não necessitam de metais nobres como catalisadores, portanto, é possível substituir os catalisadores convencionais de platina. Além disso, a alta temperatura de operação permite que este tipo de célula seja capaz de reformar internamente, produzindo hidrogênio dentro da própria célula a combustível e ainda, com maior tolerância ao monóxido de carbono (1,5% na carga). No entanto, o eletrólito é bastante corrosivo e necessita de materiais especiais para construção devido à alta temperatura de operação, tornando-se insegura para aplicações residenciais. A utilização em transportes é praticamente descartada, pois o tempo para se atingir a estabilidade de operação é grande. Sendo assim, sua utilização é mais atrativa em aplicações industriais onde há processos em larga escala e turbinas (JOON, 1998 e PERRY, 2002).

Este trabalho visa, em primeira instância, a produção de gás de síntese, rico em hidrogênio, para ser utilizado em células do tipo PEMFC, para aplicações em automotivos. Como dito anteriormente, estas são as mais promissoras entres os tipos de células não-estacionárias. Entretanto este tipo de célula sofre com problemas de envenenamento do ânodo, quando o teor de CO se encontra em concentrações superiores a 10 ppm, e dessa forma, é necessária ao menos uma etapa adicional para a purificação do hidrogênio após a reação de oxidação parcial e a reação de deslocamento gás-água (reações que visam gerar o hidrogênio a partir de alguma fonte, como por exemplo, metano). Pode-se citar a purificação com membrana, a metanação catalítica e a oxidação catalítica seletiva. Entre esses métodos, a oxidação catalítica seletiva é o mais simples, de menor custo e mais promissor (ARANDA *et al.*, 2003).

2.1.3 – PROCESSAMENTO DE HIDROCARBONETOS PARA CÉLULAS A COMBUSTÍVEL

O processo de reforma de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio envolve até cinco etapas. A primeira etapa é a dessulfurização, na qual é feita a remoção de compostos contendo enxofre através da hidrogenação desses a sulfeto de hidrogênio (H_2S), seguida de absorção em um leito de óxido de zinco. Esta primeira etapa é obrigatória, já que o enxofre irá envenenar o ânodo das células a combustível, tanto as de baixa temperatura (PEMFC e PAFC) quanto as de alta temperatura (MCFC e SOFC). A segunda etapa consiste na reforma catalítica na qual os hidrocarbonetos serão convertidos a CO, CO_2 e H_2 predominantemente, e, outros compostos em menor proporção. A terceira etapa, um reator de WGSR (reação de deslocamento gás-água) visa a eliminação da maior parte do CO presente na corrente a um nível inferior a 2%. A quarta etapa, oxidação seletiva de CO (SELOX), visa à minimização de CO a níveis extremamente baixos (abaixo de 10 ppm) devido às restrições de operação nas células de baixa temperatura. Um modelo simplificado destas operações pode ser visto na Figura 2.2 (SONG, 2002).

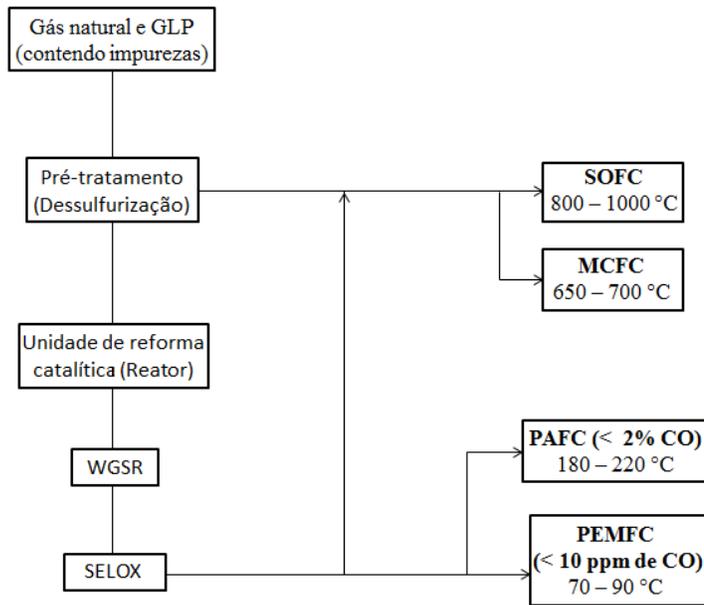


FIGURA 2.2 – Processamento de hidrocarbonetos para células a combustível. Adaptado de SONG, 2002.

2.1.4 - MATÉRIAS-PRIMAS

A principal matéria-prima para a produção de gás de síntese é o metano, devido ao baixo custo associado ao fato de ser o principal componente do gás natural e porque muitos países, entre eles o Brasil, dispõem de uma quantidade significativa de poços com produção de gás natural não-associado, que geram volumes elevadíssimos de gás, tornando-o atualmente a matéria-prima mais atraente para a geração de hidrogênio em larga escala (VICTOR *et al.*, 2006).

A demanda por gás natural, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), terá um aumento de 30-40 % nos próximos 25 anos (Anuário estatístico ANP, 2012). Todavia, existem diversas reservas não exploradas de petróleo, associadas e não-associadas, que se encontram em áreas remotas e enfrentam uma série de empecilhos até a sua produção ser devidamente tratada e direcionada aos mercados consumidores (REITH *et al.*, 2003). A Figura 2.3 apresenta a produção de gás natural associado e não-associado nos principais produtores (Anuário estatístico ANP, 2012).

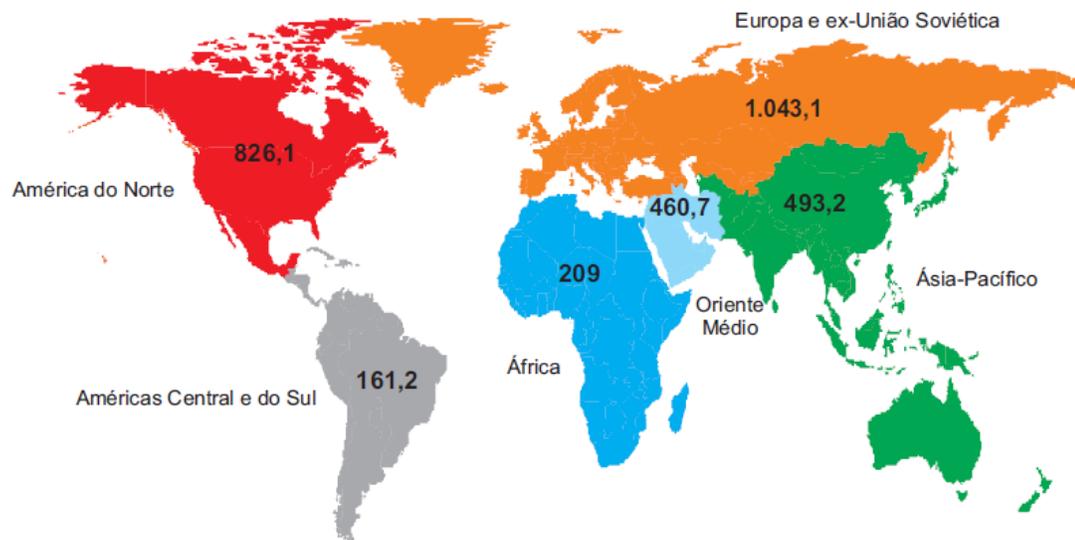


FIGURA 2.3 – Produção de gás natural, segundo Regiões Geográficas (bilhões de metros cúbicos) no ano de 2010. Adaptado do Anuário estatístico ANP, 2012.

Outras fontes de metano, de menor escala, são a decomposição ou fermentação de materiais orgânicos, mas estas necessitam de uma produção extensiva para que sejam gerados volumes significativos de metano. Entretanto à curto prazo, essas fontes não poderiam abastecer indústrias ou outros consumidores de larga escala (REITH *et al.*, 2003).

O propano está presente em uma parcela significativa do gás natural, entre 1,9 e 6,5 %, dependendo das características do reservatório de petróleo. É predominantemente obtido nas refinarias em unidades de destilação atmosférica na fração correspondente ao gás liquefeito de petróleo (GLP), ou em unidades de processamento de gás natural (UPGN), sendo a primeira a mais representativa no Brasil (QI *et al.*, 2007 e BRASIL *et al.*, 2012). Define-se como gás liquefeito de petróleo (GLP) a mistura formada basicamente por hidrocarbonetos de três e quatro átomos de carbono, parafínicos e olefínicos, que, embora gasosos em condições normais de temperatura e pressão (CNTP), pode ser liquefeita por uma leve compressão. Além desses hidrocarbonetos, o GLP pode conter pequenas quantidades de hidrocarbonetos mais leves (C_2^-) e/ou mais pesados (C_5^+). Além disso, se o GLP tiver baixo teor de enxofre, pequenas quantidades de compostos odorizantes sulfurados são adicionadas, por exemplo, o mercaptano, para facilitar a detecção de vazamentos. Possui diversas aplicações, dentre elas: cocção de alimentos, combustível para

a siderurgia, indústrias cerâmica, de vidros e de alimentos, uso como fluido de refrigeração, matéria-prima para a produção de gasolina de alta octanagem por meio do processo de alquilação catalítica, matéria-prima para a petroquímica e como combustível automotivo (BRASIL *et al.*, 2012).

Portanto o GLP seria uma opção adicional de geração de hidrogênio em aplicações em pequena escala, como hospitais, pequenas indústrias e em aplicações locais, (lugares descentralizados), porque diferentemente do gás natural, o GLP pode ser liquefeito e armazenado com relativa facilidade (pressão de aproximadamente 9 bar). Já o gás natural almejaria o abastecimento de indústrias de grande porte em cidades próximas dos poços produtores ou que sejam abastecidas por meio de gasodutos (SILBEROVA *et al.*, 2005).

2.2 – ROTAS CATALÍTICAS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

A literatura reporta diversas rotas para produção de hidrogênio. As principais envolvem os processos eletroquímicos, fotolíticos e térmicos. Entretanto, ao selecionar a respectiva rota deve-se levar em consideração fatores operacionais, de custo e a respectiva aplicação. Para o setor de energia e de indústria de base, os processos térmicos são os mais atrativos, dentre eles os três mais importantes são: reforma a vapor, reforma autotérmica e oxidação parcial. Na sequência são descritas as principais características de cada uma dessas rotas.

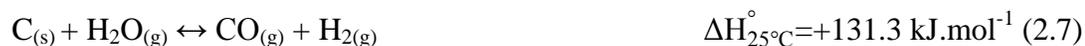
2.2.1 – REFORMA A VAPOR (SR)

Indiscutivelmente, esta é a rota mais utilizada e estudada dentre as rotas catalíticas para a produção de hidrogênio. A equação 2.1 representa a reação geral para a reforma a vapor de hidrocarbonetos.



Em se tratando de estudos tanto acadêmicos, quanto tecnológicos, o gás natural é a matéria-prima mais utilizada, sendo empregado na conhecida rota de reforma a vapor de metano ou SMR (*steam reforming methane*, equação 2.2), usualmente associada a

catalisadores comerciais de níquel promovidos por metais terras-raras ou alcalinos. Contudo, a SMR é apenas uma das várias reações geradas neste processo. Há contribuições de reações como a reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift reaction* - WGS) e sua reação reversa (RWGS), representadas pela equação 2.3, além das reações de desproporcionamento de CO (reação de *Boudouard*), decomposição do metano e reoxidação do CO, como indicado nas equações 2.4, 2.5 e 2.6, respectivamente (BROWN, 2001).

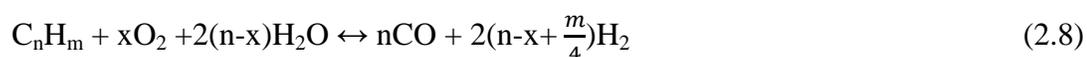


O reformador é composto por uma série de reatores tubulares de leito fixo que tem sua carga térmica alimentada por um forno, o qual possui um custo bastante elevado devido ao grande consumo de utilidades quentes, já que a reação ocorre em uma faixa de temperatura compreendida entre 500 e 900 °C e pressões superiores a 20 atmosferas (FERREIRA-APARICIO *et al.*, 2005).

No caso do metano, a estequiometria da reação sugere que a alimentação do reator deva ser feita na proporção de 1 mol de vapor (S) para 1 mol de metano (S/CH₄), entretanto na operação do reator trabalha-se com esta razão em uma faixa de 2,5 a 3 para minimizar a deposição de coque na superfície do catalisador. Em plantas modernas que operam em condições ótimas de produção, a razão vapor/carbono (S/CH₄) utilizada é de 2,5 para produção de hidrogênio visando aplicações em refino (ROSTRUP-NIELSEN, 2002 e ARMOR, 1999).

2.2.2 – REFORMA AUTOTÉRMICA (ATR)

A reforma autotérmica (ATR) ou reforma oxidativa, representada pela equação 2.8, é a reação obtida pela combinação de hidrocarbonetos, vapor e oxigênio, unindo as reações de oxidação e reforma a vapor. Primeiramente a temperaturas mais baixas, ocorre a oxidação do hidrocarboneto; nesta etapa são gerados vapor e calor, e, à medida que a temperatura aumenta, ocorre o processo de reforma favorecido pela primeira reação. A extensão de ambas as reações é controlada pelo respectivo catalisador (AHMED *et al.*, 1999 e ARMOR, 1999).



Ambas as reações de reforma a vapor e oxidação podem ser direcionadas selecionando-se uma razão entre oxigênio, propano e vapor adequada. O ponto chamado de termoneutro é aquele em que o calor de reação tem valor nulo, e a partir do qual a reação adquire caráter endotérmico. Este valor pode ser deslocado para menores temperaturas utilizando uma maior quantidade de oxigênio. Entretanto, quanto maior a quantidade de vapor, conseqüentemente de endotermicidade, em função do favorecimento das reações de reforma a vapor, maior o rendimento em hidrogênio e menor a deposição de coque. Portanto, deve-se utilizar a razão adequada de acordo com a aplicação do gás de síntese (PEÑA *et al.*, 1996).

2.2.3 – OXIDAÇÃO PARCIAL HOMOGENEA (POX)

É a reação não catalisada e suavemente exotérmica, de gás natural ou hidrocarbonetos líquidos com oxigênio a altas temperaturas (1150 a 1500 °C) e pressões (8 a 25 bar) para a produção de gás de síntese. Para ser realizada, é necessária ativação por chama, localizada dentro do reator. O oxidante utilizado pode ser ar, ar enriquecido ou oxigênio puro, embora, este último seja interessante para diminuir as dimensões do reator. Entretanto, este processo possui alto custo operacional, já que o custo do tratamento dos efluentes é substancialmente elevado para remover o coque e os gases ácidos formados. A adição de vapor à alimentação melhora o controle da temperatura de chama e

consequentemente há menor formação de coque, embora haja diminuição do rendimento em hidrogênio no efluente do reator. Globalmente, é um processo desvantajoso comparado aos processos catalíticos (LIU *et al.*, 2010).

2.2.4 – OXIDAÇÃO PARCIAL CATALÍTICA (CPO)

A oxidação parcial catalítica, equação 2.9, é a reação heterogênea do gás natural ou hidrocarbonetos líquidos com oxigênio sob alta velocidade espacial sobre um sólido catalítico para a produção de gás de síntese.



HICKMAN, 1992 empregou cerâmica porosa recoberta com ródio para investigar a viabilidade da oxidação parcial catalítica em um sistema compacto com altos valores de velocidade espacial. Nas duas últimas décadas vários trabalhos têm sido desenvolvidos para discutir a viabilidade da oxidação parcial em diversos sistemas. Mas recentemente, LYUBOVSKY *et al.*, 2005 com o intuito de elucidar os mecanismos de reação de CPO, inseriram leitos com telas de sistemas monolíticos em reatores de POX. Neste sistema, telas de metal são revestidas com o catalisador metálico suportado em alumina.

Segundo algumas teorias, o oxigênio é consumido nos primeiros milímetros do leito catalítico, elevando a temperatura do leito a 1150 °C (dependendo da razão entre oxigênio e metano). Este aquecimento promove a reforma a vapor na continuidade do leito, resfriando-o até 800 °C como ilustrado na Figura 2.4 (LIU *et al.*, 2010).

Diferentemente da reforma a vapor, a oxidação parcial é levemente exotérmica, portanto implica em um menor custo com utilidades, já que as temperaturas de reação são substancialmente menores, além de não necessitar de altas pressões (reatores mais compactos). Por outro lado, a CPO necessita de diluentes no leito catalítico para minimizar a formação de pontos quentes (*hot spots*). Outras vantagens deste tipo de reação são a rápida ignição e baixo tempo de resposta (YORK *et al.*, 2003). Nessa reação a água não é introduzida na alimentação do reator e a utilização de hidrocarbonetos mais pesados pode resultar em uma maior desativação por deposição de coque (ARMOR, 1999 e PETERSON, 2001).

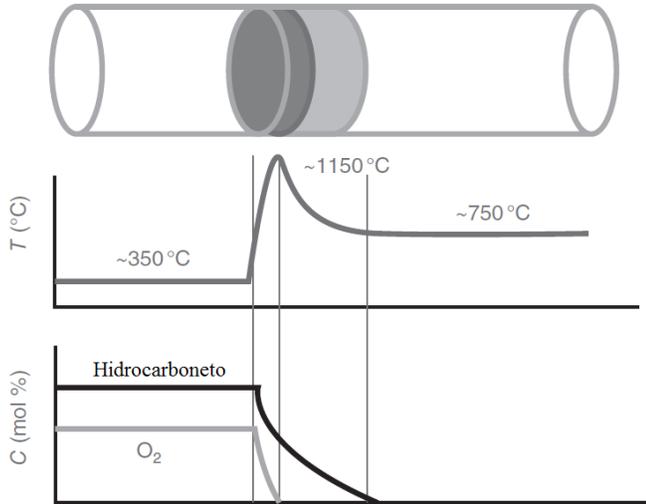


FIGURA 2.4 – Perfil de temperatura hipotético de um leito catalítico durante a oxidação parcial catalítica. Adaptado de LIU *et al.*, 2010.

Um parâmetro importante é a razão entre o oxigênio e o combustível (hidrocarboneto) na alimentação do reator, parâmetro este que influencia as taxas de reação, o equilíbrio e a desativação do catalisador. Seus valores podem ser sub, sobre ou apenas estequiométricos, de maneira análoga à reforma a vapor (NAVARRO *et al.*, 2007).

2.2.5 – REFORMA SECA (DR)

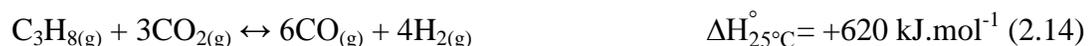
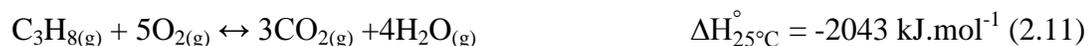
Esta rota é considerada interessante porque utiliza dióxido de carbono (CO_2) como reagente, e, rotas viáveis para aproveitamento desse gás têm conquistado importância relevante (WANG, 1996). Uma das características da reforma seca, equação 2.10, são os baixos valores da razão entre hidrogênio e monóxido de carbono, próximo à unidade quando se utiliza metano (BRADFORD, 1996). Entretanto, isto só é possível porque o monóxido de carbono funciona como uma fonte adicional de carbono livre que pode ser usada para direcionar a reação. Para o metano, a reforma a vapor produz gás de síntese com razão H_2/CO próxima a 3, enquanto na oxidação parcial, a razão é 2. Contudo, a reforma seca possui desvantagens: primeiramente o catalisador é passível de desativação por deposição de coque (OLSBYE *et al.*, 1997) e, também, por sinterização, devido às severas

temperaturas de reação necessárias para atingir altos valores de conversão, dada a natureza altamente endotérmica da reação (DAZA, 2010).



2.3 – TERMODINÂMICA DA OXIDAÇÃO PARCIAL DE PROPANO

A oxidação parcial catalítica de propano é composta por uma série de reações que podem ser ou não representativas, dependendo da temperatura de reação, da razão entre o oxigênio e o propano, e, do catalisador empregado. A seguir são apresentadas as reações mais representativas para este sistema segundo os estudos termodinâmicos dos sistemas reacionais de oxidação total de propano (HUFF *et al.*, 1994), equação 2.11, e de reforma autotérmica do propano (BARBIER, 1992 e FARIA *et al.*, 2008). FARIA *et al.*, 2008 observaram a presença de duas regiões distintas no perfil de composições para a reforma autotérmica de propano em catalisadores Pd/CeO₂/Al₂O₃, ao utilizar um valor de razão oxigênio/propano (R) igual a 2,5, onde o hidrogênio é formado por meio de reações de reforma a vapor que iniciam-se em diferentes faixas de temperatura. A primeira (equação 2.12) ocorre devido ao calor de reação e vapor produzidos pela reação de oxidação total em contato com o propano remanescente, tendo início em temperaturas inferiores a 415 °C. A segunda (equação 2.13) se inicia a temperaturas mais altas (a partir de 415 °C). O aumento adicional de H₂ e CO em temperaturas superiores a 600 °C denota a ocorrência da reação de reforma seca do propano (equação 2.14).



A oxidação parcial de propano (equação 2.15), segundo AYABE *et al.*, 2003 é um mecanismo indireto oriundo da combinação da oxidação total (equação 2.11) com as

reações de reforma (equação 2.12, 2.13 e 2.14). O calor de reação da oxidação total, os produtos gerados e o propano remanescente são utilizados na segunda etapa para a reforma a vapor. A reforma autotérmica e a oxidação parcial apresentam mecanismos cinéticos similares, entretanto são radicalmente diferentes na perspectiva termodinâmica. A reforma autotérmica deve ser realizada a pressões e temperaturas mais altas do que a oxidação parcial (apresentando leve endotermicidade), porém, sob condições mais amenas do que as da reforma a vapor (MA *et al.*, 1996).



MA *et al.*, 1996 e AYABE *et al.*, 2003 apontaram outras reações representativas no esquema cinético da oxidação parcial de propano e estas são apresentadas abaixo.

Reação de *Boudouard*, ou reação de desproporcionamento do CO, responsável pela deposição de coque na superfície dos catalisadores:



Reação de deslocamento gás-água (*Water Gas Shift Reaction*):



Formação de água:

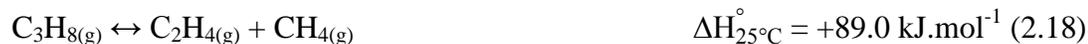


Abaixo são mencionadas reações de menor importância, com valores de seletividade inferiores a 1% para os respectivos produtos, nas condições reacionais da oxidação parcial de propano (CHAGAS, 2008 e CORBO, 2007).

Desidrogenação térmica a propeno:



Craqueamento do propano em eteno e metano:



2.4 – AÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO COMO PROMOTOR DE REAÇÃO

A fluorita (CeO_2) ou céria é um promotor de reação extremamente utilizado na indústria e foi escopo de um número substancial de trabalhos, principalmente como promotor em catalisadores de três vias, para a oxidação de hidrocarbonetos, NO_x e CO (FARRAUTO, 1999). De forma análoga, favorece reações importantes para as oxidações como a reação de deslocamento gás-água (WGSR) e promover a estabilização térmica de sistemas catalíticos prevenindo a sinterização de partículas de metais nobres (GUIMARÃES *et al.*, 2004).

A ação da céria como promotor baseia-se nas suas propriedades de oxirredução, que permitem-lhe possuir uma alta capacidade de armazenagem de oxigênio (*OSC – Oxygen Storage Capacity*). Esta propriedade é resultado da redutibilidade do cátion Ce^{4+} , consequência da elevada mobilidade de O^{2-} no cristal de cério do tipo fluorita (CeO_2) que ocasiona a formação de óxidos não estequiométricos CeO_{2-x} deficientes em oxigênio. A difusão de oxigênio dentro do cristal de fluorita ($\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{CeO}_{2-x} + \frac{x}{2} \text{O}_2$), ou em outras palavras, a quantidade de oxigênio liberado na reação direta e consumido na reação reversa é uma definição usual para *OSC*. Este equilíbrio é afetado pela pressão parcial de oxigênio no meio, portanto, em ambientes onde a pressão parcial de oxigênio (“exausto”) é baixa, a céria tende a formar óxidos não estequiométricos e liberar oxigênio para o meio reacional (reação direta). Em contrapartida, em ambientes onde a pressão parcial de oxigênio é elevada, predomina a tendência a se armazenar oxigênio, já que a estrutura não estequiométrica da céria irá ser oxidada, readmitindo oxigênio em sua rede cristalina (reação reversa) (MARTINS *et al.*, 2007).

A céria tem uma série de funções como promotora dentro do contexto da catálise e possui diversas aplicações, dentre elas podemos citar os principais benefícios obtidos ao impregá-la em catalisadores metálicos (RAO, 2003 e MARTINEZ-ARIAS *et al.*, 2000):

- Armazenamento de oxigênio (*OSC*);

- Alteração na dispersão de metais nobres;
- Estabilização da área metálica a altas temperaturas;
- Estabilização térmica do suporte;
- Armazenamento de enxofre;
- Promoção da reação de deslocamento gás-água (*WGSR*).

Contudo muitas destas propriedades ou funções não são inteiramente compreendidas. Portanto são necessários mais estudos para obter-se um melhor entendimento do seu papel como promotor e suporte, e da sua interação com os metais nobres (fases ativas).

Durante a etapa de redução do sistema catalítico, a céria sofre um pequeno consumo de hidrogênio a partir de 500 °C, correspondente à redução de céria superficial e principalmente de espécies de fluorita com vacâncias eletrônicas, e, por meio dessa redução, são formados óxidos não estequiométricos de cério (equação 2.19). Entretanto, ao se atingir a temperatura de 875 °C ocorre a redução da céria mássica (equação 2.20), e nesta etapa a céria é reduzida mais significativamente ao estado trivalente (Ce_2O_3), sesquióxido (YAO *et al.*, 1984).



Portanto, o perfil de redução bimodal (Figura 2.5) é uma evidência de que os nanocristais e a céria mássica possuem cinéticas de redução e características termodinâmicas distintas, explicitadas nas equações 2.19 e 2.20. O segundo pico está relacionado à limitação do grau de redução dada pela cinética do processo (senão pela dissociação do hidrogênio quimissorvido ou formação de vacâncias aniônicas na superfície), e o primeiro pico, ao crescimento dos cristalitos de céria (e conseqüente diminuição da área específica). A transição entre o primeiro e o segundo pico está relacionada ao aumento de temperatura, já que à medida que esta aumenta, os nanocristais

sofrem efeitos de sinterização e as cinéticas da distribuição dos grãos do catalisador se igualam atingindo o segundo pico (ANEGGI *et al.*, 2006).

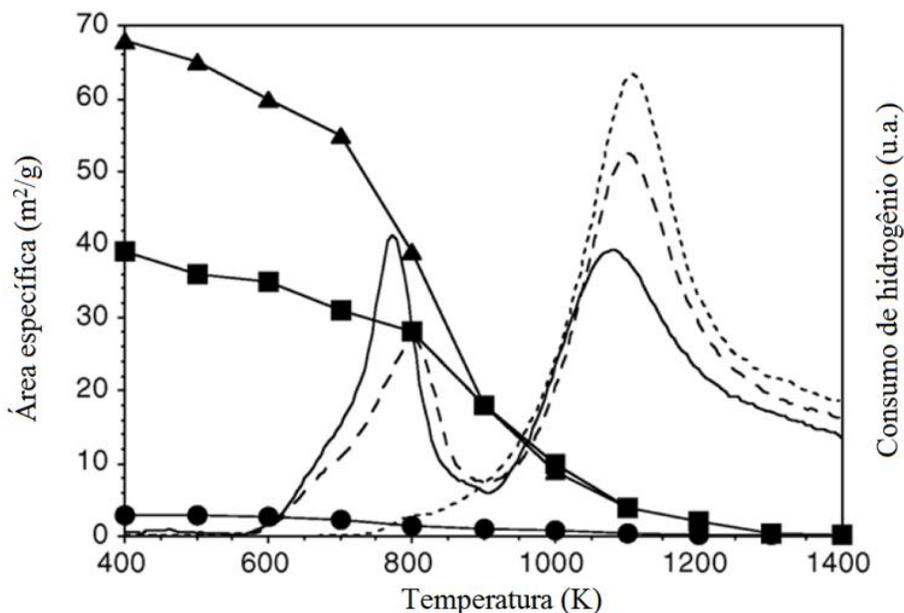
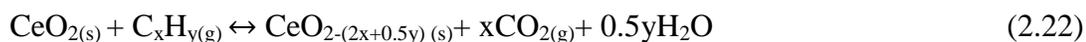


FIGURA 2.5 – Perfil experimental de TPR e evolução da área específica para três diferentes amostras de CeO₂ com alta (- ▲), média (--- ■) e baixa (... ●) área específica. Adaptado de ANEGGI *et al.*, 2006.

O sistema catalítico de reações de oxidação compreende composições ar/combustível, parâmetro importante em reações de oxidação, desde condições pobres em oxigênio até razões sobre-estequiométricas de oxigênio. Em baixas concentrações de oxigênio, a céria libera parte do oxigênio estocado em sua rede cristalina (equações 2.21 e 2.22), enquanto quimissorve e estoca oxigênio proveniente da H₂O e do O₂ na outra parte do ciclo (equações 2.23 e 2.24). Essas reações afetam positivamente a conversão dos hidrocarbonetos (TROVARELLI *et al.*, 1999 e DESCORME *et al.*, 2002).



MONTEIRO *et al.*, 2001 ao estudarem a quimissorção de CO sobre catalisadores de paládio suportados em alumina (Pd/Al₂O₃) e promovidos por céria (Pd/CeO₂/Al₂O₃), notaram que a céria inibiu a formação da orientação cristalográfica Pd (1,0,0), relacionada à ligação linear L₁ com o CO, e não afetava a orientação cristalográfica Pd (1,1,1), responsável pela ligação linear “L₂” e a ligação em ponte (“B”). Portanto, a céria promoveu uma indução benéfica na orientação cristalográfica do paládio, já que o plano Pd (1,0,0) é o plano cristalográfico no qual ocorre a deposição de coque. A Tabela 2.2 apresenta os respectivos dados:

TABELA 2.2 – Proporção de espécies de CO adsorvidas de acordo com perfis de TPD (MONTEIRO *et al.*, 2001).

Catalisador	Dispersão (%)	CO linear (%)		CO ponte (%)	Relação B/L
		L ₁	L ₂	B	
Pd/Al ₂ O ₃	53	6,2	48,5	45,3	0,83
Pd/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	47	-	10,0	90,0	9,0

DAMYANOVA *et al.*, 2002 observaram que a céria utilizada em catalisadores suportados em alumina elevava sua resistência mecânica contra a sinterização (perda de área) pela inibição da transformação de γ -Al₂O₃ em α -Al₂O₃. Este efeito é fortemente dependente dos métodos de preparação e do teor de céria. Os teores mais baixos de céria são os mais eficientes para este tipo de estabilização, enquanto altos teores são os menos efetivos. Em um estudo mais recente, foi verificado que quando a céria é adicionada à alumina ocorre um efeito sinérgico fortemente dependente do teor de céria. A alumina induz um aumento na acidez dos sítios Ce⁴⁺ da céria, detectado pelos experimentos de adsorção de CO. A recíproca se baseia no fato de que a presença de céria induz um aumento da força ácida dos sítios de Lewis da alumina em baixos teores. Em teores mais

elevados, ocorre substituição de íons Al^{3+} por íons Ce^{4+} induzindo a formação de um óxido misto de baixa atividade na superfície da alumina (RAO, 2003).

2.5 – REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA (WGS)

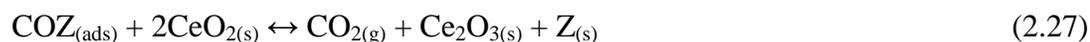
A reação de deslocamento gás-água (*Water gas shift reaction* - WGS) é uma reação extremamente importante na catálise industrial, pois é uma das principais etapas do processo de reforma de hidrocarbonetos para a produção de gás de síntese, reduzindo significativamente o nível de CO, sucedido pela oxidação seletiva (SELOX) que serve como um ajuste fino para as especificações na alimentação da célula a combustível (GORTE, 2010).



O reator de WGS nos processos mais usuais de processamento de hidrocarbonetos representa o maior volume de leito catalítico em função da cinética lenta nas temperaturas favoráveis ao equilíbrio e representa um desafio em termos econômicos, já que almeja-se a redução dos custos para a produção de hidrogênio para células a combustível (SONG, 2002).

A céria tem um papel importante nas reações de deslocamento gás-água (WGS), sendo usualmente utilizada como promotor neste tipo de reação. SHIDO, 1993 utilizou espectroscopia de infravermelho (FTIR) e dessorção a temperatura programada (TPD) para o estudo do mecanismo da WGS em catalisadores de ródio suportados em céria. A conclusão obtida é que houve a formação de um formato bidentado (*bidentate formate*) como intermediário de reação, produzido pela reação entre o CO e os grupos hidroxilas terminais da céria, e que a etapa controladora da cinética de reação é a decomposição desse intermediário em H_2 e no intermediário unidentado. Em estudos posteriores, foi proposto um mecanismo de oxirredução para explicar estas reações. A primeira etapa consiste na adsorção de CO no sítio metálico (Z), equação 2.26. A segunda etapa é a reação de redução do óxido de cério (Ce^{4+}) para cério (Ce^{3+}), equação 2.27, com a consequente oxidação do

CO, e, por último a oxidação do óxido de cério (3^+) para cério (4^+). Na equação 2.28 o CeO_2 é regenerado pela água reiniciando o ciclo (GORTE, 2010).



CUNNINGHAM *et al.*, 1995 obtiveram algumas evidências deste mecanismo por meio de análises de dessorção a temperatura programada (TPD) que demonstraram que o oxigênio oriundo da céria pode reagir com o CO adsorvido nos sítios metálicos. SHARMA *et al.*, 2000 observaram que a céria (3^+) pode ser oxidada pelo CO_2 , e de maneira análoga pela água.

Outro aspecto importante é o papel do carbonato, produzido sempre que CO_2 é removido da fase gasosa, na reação de deslocamento gás-água (WGS) e sua relação com as propriedades redox da série. HILAIRE *et al.*, 2001 observaram que o carbonato pode interferir nas propriedades redox da céria ao limitar a taxa de reoxidação por meio do recobrimento dos seus sítios. Dessa forma, é necessário pré-tratamento em atmosfera de oxigênio para a remoção dessas impurezas (APPEL *et al.*, 1997).

SCHUURMAN *et al.*, 1997 compararam a influência de dois diferentes suportes, sílica (SiO_2) e gama alumina ($\gamma-Al_2O_3$) sobre a atividade catalítica do níquel para a reação de reforma autotérmica do metano e a reação de deslocamento gás-água (WGS). Foi verificado que a natureza de ambos, metal e suporte, interfere na atividade catalítica tanto da reação WGS, quanto da reforma a vapor de metano, indicando mudanças nos mecanismos envolvidos e conseqüentemente na cinética. Um maior valor de conversão de metano foi obtido para o Ni/Al_2O_3 , entretanto Ni/SiO_2 apresentou uma seletividade substancialmente mais elevada, o que indica, segundo os autores, que as propriedades ácidas da alumina interferem no mecanismo de ambas as reações, enquanto a sílica não apresenta efeitos similares.

WILMS *et al.*, 1994 verificaram que o níquel além de favorecer a reforma a vapor de metano, favorece a reação de deslocamento gás-água (WGS). COOPER *et al.*, 2000 em um estudo posterior verificaram que a utilização de níquel em anodos de células a combustível favorecia a conversão de CO a CO₂. A existência de Ni em catalisadores bimetálicos Rh-Ni/CeO₂ aumentou a conversão de CO e os valores de seletividade de H₂ e CO₂. LI *et al.*, 2000 investigaram a utilização de catalisadores do tipo Ni/Ce(La)O_x e constataram que estes eram muito superiores aos catalisadores Ce(La)O_x para a reação de deslocamento gás-água (WGS), e, além disso, foi observado que a temperaturas superiores a 350 °C a atividade dos catalisadores de níquel era superior a dos catalisadores de cobre.

2.6 – CATALISADORES USADOS NA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A literatura apresenta diversos tipos de catalisadores utilizados para a produção de hidrogênio. Neste trabalho serão referenciados os catalisadores à base de metais nobres e não nobres, principalmente os de três vias, e óxidos com propriedade redox como fase ativa, com intuito de apresentar suas respectivas vantagens e desvantagens.

Sobre a reação, a literatura é bem escassa no que se refere à oxidação parcial do propano, pois os diferentes trabalhos reportam, na maioria dos casos, a utilização do metano. Os mecanismos disponíveis na literatura para o propano são apenas adaptações de mecanismos propostos para o metano, portanto, é necessário desvendar estes mecanismos por meio de caracterizações mais rigorosas.

2.6.1 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

A impregnação ao ponto úmido é o método mais usual para a preparação de catalisadores suportados. JOVANOVIC, 1987 realizou um estudo para avaliar o impacto ao aplicar-se a impregnação em múltiplas imersões ou em uma única imersão, com diferentes

concentrações de nitrato de níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Ao submeter as amostras aos mesmos procedimentos de secagem, calcinação e ativação, foi verificado que o catalisador preparado com a solução mais concentrada exibia a maior área metálica.

CHARY *et al.*, 2006 sintetizaram catalisadores de níquel suportados em céria (10 wt% Ni/CeO₂) utilizando diferentes precursores para o níquel: nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) e acetilacetato de níquel ($\text{Ni}(\text{acac})_2$). Para o método de impregnação ao ponto úmido, o nitrato de níquel apresentou uma dispersão significativamente maior (19,7%) do que o acetilacetato (14,9%) e menor tamanho de cristalito de superfície do níquel.

LIU *et al.*, 2001 avaliaram a influência dos suportes em catalisadores de óxido de níquel para a reação de oxidação parcial de propano, em termos de conversão de propano e seletividade a hidrogênio. Foi observado que o catalisador suportado em alumina apresentou resultados significativamente melhores do que os outros suportes, respectivamente, sílica e óxido de cálcio.

APPEL *et al.*, 1997 prepararam catalisadores de céria suportados em alumina (CeO₂/Al₂O₃) a partir de diferentes precursores: nitrato de cério III ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), hexanitrito diamônio de cério IV ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) e acetilacetato de cério III ($\text{Ce}(\text{acac})_3$), os dois primeiros preparados por impregnação ao ponto úmido e o último via ancoragens sucessivas utilizando tolueno como solvente. Os resultados mostraram que a área específica do CeO₂ obtida utilizando os precursores de nitratos é similar, entretanto ao utilizar o acetilacetato por meio de ancoragens sucessivas, a área é substancialmente maior e as espécies de CeO₂ são reduzidas com maior facilidade. A Figura 2.6 apresenta uma série de amostras Rh/CeO₂/Al₂O₃ preparados com diferentes temperaturas de calcinação a partir de dois métodos de preparação diferentes para a céria: impregnação ao ponto úmido e ancoragens sucessivas. É perceptível que os valores das propriedades texturais da CeO₂ são fortemente afetados pelo método de preparação, e, que o catalisador ancorado teve uma área específica mais elevada e menor diâmetro de partícula, entretanto em temperaturas elevadas a céria ancorada é fortemente afetada por efeitos de sinterização (MIRANDA *et al.*, 2008).

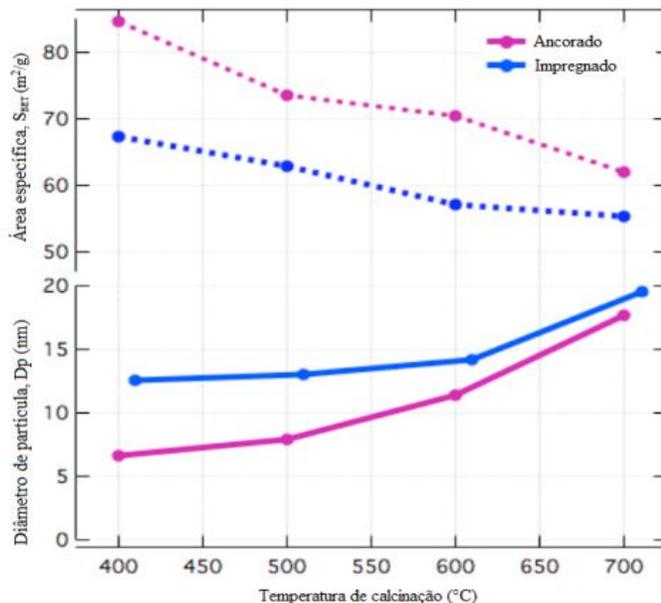


FIGURA 2.6 – Diâmetro de partícula de céria suportada em alumina a diferentes temperatura de calcinação e a respectiva área específica. Adaptado de MIRANDA *et al.*, 2008.

Um parâmetro importante para a reação de ancoragem é a densidade de hidroxilas por área da alumina, já que estas irão se ligar a céria formando a monocamada. A alumina possui cerca de $10 \text{ OH}/\text{nm}^2$ e o teor de céria correspondente a uma monocamada é aproximadamente 18% no catalisador (ROB VAN VEEN *et al.*, 1989 e FRÉTY *et al.*, 1995). Entretanto em trabalhos posteriores, APPEL *et al.*, 1997, MONTEIRO *et al.*, 2001 e MIRANDA *et al.*, 2008 observaram que a técnica de ancoragem deve ser feita em etapas sucessivas para que se obtenham valores mais elevados de dispersão de céria. A hipótese mais provável é de que os grupos acetilacetato, por serem extremamente volumosos, podem gerar interações repulsivas entre moléculas em sítios adjacentes, o que poderia promover diminuição do valor de dispersão das respectivas substâncias. Essas interações repulsivas se tornam mais significativas em teores superiores a 13% ($7 \text{ CeO}_2/\text{nm}^2$), e, portanto acima deste valor haveria perda de área ativa de CeO_2 .

RESENDE *et al.*, 1999 sintetizaram o catalisador $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por meio de ancoragem (*grafting*) de TiO_2 em alumina, de maneira similar a este trabalho, e obtiveram a conclusão de que teores superiores a 10% promoveriam recobrimento total da superfície e teores iguais ou superiores a 18% induziriam a formação de aglomerados cristalinos de TiO_2 e agravamento do efeito de SMSI (*strong metal surface interaction*), forte interação

entre a fase ativa e o suporte que implica em perda de área ativa, entre a platina e a titânia (Pt-TiO₂). A Figura 2.7 ilustra as mudanças morfológicas para os diferentes teores de TiO₂.

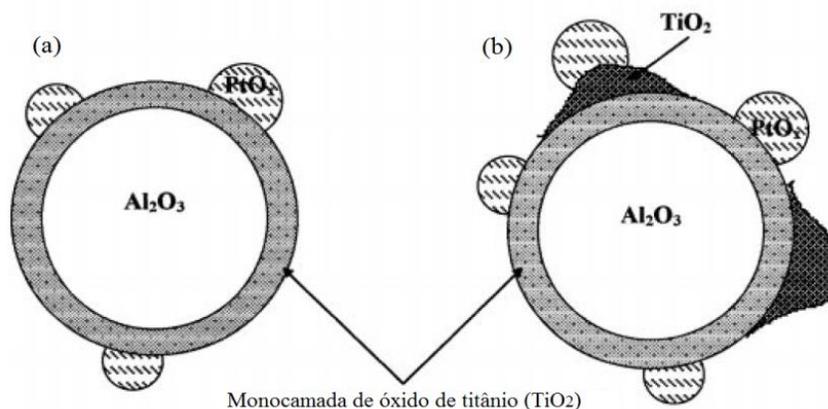


FIGURA 2.7 – Modelo da interação platina-titânia em catalisadores suportados dispersos em alumina: (a) teores de titânia próximos a 10% e (b) superiores a 18%. Adaptado de RESENDE *et al.*, 1999.

2.6.2 – ATIVIDADE CATALÍTICA

GANDHI *et al.*, 1977 investigaram a atividade catalítica de metais do grupo VIII para a reforma a vapor de uma mistura contendo propano e propeno. Na temperatura de 500 °C foi estabelecida a seguinte ordem de atividade: Rh(2%)/Al₂O₃ > Pt(2%)/Al₂O₃ > Co(2%)/Al₂O₃ > Ru(2%)/Al₂O₃ > Ni(2%)/Al₂O₃ \cong Re(2%)/Al₂O₃. AYABE *et al.*, 2003 obtiveram resultados similares para a reforma autotérmica de metano, entretanto na reforma autotérmica de propano foi observado que o catalisador Ni(10%)/Al₂O₃ mostrou maiores valores de atividade e seletividade de H₂ do que o catalisador Rh(2%)/Al₂O₃.

WHITTINGTON *et al.*, 1995 realizaram um estudo utilizando catalisadores de três vias. Particularmente, foram avaliados os metais nobres (Pt, Pd e Rh), suportados em CeO₂/Al₂O₃ ou somente suportados em γ -Al₂O₃ para a reação de reforma a vapor do propano. A ordem de reatividade obtida foi: Rh > Pd > Pt quando promovido por CeO₂, e

esta muda para $\text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt}$ quando suportados somente em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Uma possível explicação para a perda de atividade do ródio é a migração de espécies não-estequiométricas de céria, CeO_{2-x} , originadas durante a etapa de redução do catalisador, migrariam para a superfície do metal recobrando-o e diminuindo o número de sítios ativos do metal, consequentemente perda de atividade catalítica (IMAMURA *et al.*, 1998). Um resultado similar foi obtido por DIAS, 2005 e KIMURA *et al.*, 2006 ao comparar catalisadores do tipo $\text{Ni/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com catalisadores $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pd/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

CORBO, 2007 avaliou três catalisadores comerciais $\text{NiO/CaO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni/K}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$ e Pt/CeO_2 , na reação de oxidação parcial de propano. Em suas condições ótimas de operação, foram obtidos os valores apresentados na Tabela 2.3. Em termos de atividade inicial, o catalisador $\text{NiO/CaO/Al}_2\text{O}_3$ (catalisador comercial para a reforma a vapor de metano) possui um valor bem mais elevado que os demais, entretanto, para a oxidação parcial de propano, possui elevada tendência para a formação de coque.

TABELA 2.3 – Análise química da corrente de saída do reator nos testes de CPO do propano dos três catalisadores em seu máximo desempenho a 650 °C (CORBO, 2007).

Catalisador	$X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (%)	r_{H_2} (%)	$S_{\text{CO-CO}_2}$ (%)	S_{CH_4} (%)	$S_{\text{C}_2\text{-C}_3}$ (%)	TOF (s^{-1})
Pt/CeO ₂	88	58	81	11	8	0,73
Ni/K ₂ O/Al ₂ O ₃	95	95	96	3	1	0.80
NiO/CaO/Al ₂ O ₃	93	86	97	2	1	0,62

$\text{SV} = 620 \text{ l/h/g}_{\text{cat}}$, $\text{O}_2/\text{C} = 0,53$.

O catalisador $\text{Ni/K}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3$ apresenta a melhor performance para CPO do propano a baixas velocidades espaciais (SV), mas o seu desempenho em termos de atividade inicial sofre um rápido decaimento à medida que o valor da velocidade espacial é aumentado. O

último catalisador, Pt/CeO₂, apresenta menor temperatura de *light off*, e tempo espacial bastante satisfatório, possui menores valores de seletividade e rendimento em hidrogênio, todavia, esse valor tem menor decaimento do que os catalisadores de níquel ao variar-se a velocidade espacial. Onde X_{C₃H₈} representa a conversão de propano, r_{H₂} rendimento em hidrogênio, S_{CO-CO₂} seletividade em CO e CO₂, S_{CH₄} seletividade em metano, S_{C₂-C₃} seletividade em hidrocarbonetos inferiores: etano, eteno, propeno e por último a taxa específica de reação (*TOF*) da oxidação parcial de propano. Cabe salientar que ao comparar os catalisadores de níquel e óxido de níquel com o catalisador de platina a seletividade a metano e hidrocarbonetos inferiores é consideravelmente menor. O que é um indício de que a taxa de fragmentação do propano no níquel é mais elevada do que a da platina, inibindo a formação de dienos e de parte do metano (AYABE *et al.*, 2003).

HARSHINI *et al.*, 2012 estudaram a aplicação de um catalisador de níquel suportado em uma perovskita de lantânio e alumínio (Ni/LaAlO₃) para a reação de reforma autotérmica do propano e observaram que a perovskita, devido à alta capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC), conseguiu suprimir a formação de coque mesmo sob razões vapor/propano baixas.

IRIONDO *et al.*, 2010 estudaram a influência da ação do óxido de cério na atividade catalítica para a reação de reforma a vapor do glicerol para os catalisadores Ni/CeO₂, Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃. Foi obtida a seguinte ordem de reatividade Ni/CeO₂ < Ni/Al₂O₃ < Ni/CeO₂/Al₂O₃. O primeiro catalisador possui uma menor dispersão de níquel porque devido ao baixo valor de área específica substancialmente do suporte (CeO₂). O catalisador Ni/CeO₂(5%)/Al₂O₃ apresentou um maior valor de atividade devido a dois fatores principais: o primeiro é a capacidade da céria de promover a formação de intermediários oxigenados; o segundo é a estabilização do níquel metálico (Ni⁰) favorecida pela maior formação de espécies de Ni-CeO₂ de alta interação. Já o catalisador Ni/CeO₂(20%)/Al₂O₃ apresentou menor rendimento em hidrogênio do que o catalisador com um teor de 5% de céria. A explicação mais provável é a tendência da CeO₂ interagir preferencialmente com a Al₂O₃ originando espécies de baixa atividade tais como o aluminato de cério (CeAlO₃). DAMYANOVA, 2003 e SILVA *et al.*, 2008 ao estudarem o sistema Pt/CeO₂/Al₂O₃ obtiveram resultados análogos para a reforma seca e oxidação parcial do metano, respectivamente. Portanto o teor de CeO₂ é um fator de grande

relevância na síntese de catalisadores do tipo Ni/CeO₂/Al₂O₃ para diferentes sistemas oxidativos, dentre eles a oxidação parcial de propano.

2.6.3 – A INFLUÊNCIA DA RAZÃO ENTRE OXIGÊNIO E PROPANO

A razão entre oxigênio e propano possui um efeito significativo na conversão de propano, e nas seletividades a CO, CO₂ e H₂. HUFF *et al.*, 1994 observaram que ao se utilizar uma razão de O₂/C₃H₈ igual a 5, razão estequiométrica para a oxidação total de propano, havia uma formação praticamente exclusiva de CO₂ e H₂O. Já valores subestequiométricos, forneciam razões diferentes de gás de síntese (H₂/CO) para cada respectiva amostra e condição reacional. Para o catalisador Pt/ α -Al₂O₃, revestindo um monolito poroso, a razão O₂/C₃H₈ que apresentou maior seletividade em hidrogênio foi 1,89. LIU *et al.*, 2001 utilizando o catalisador LiLaNiO/ γ -Al₂O₃ obtiveram como razão ótima para a oxidação parcial de propano o valor de 1,25. DAS *et al.*, 2009 utilizando o catalisador Pt/CeO₂ obtiveram o maior rendimento em hidrogênio com uma razão igual a 1,8. CHAGAS, 2008 em um óxido misto de vanádio e cério (CeVO₄) obteve como valor ótimo a razão 1,37.

LAORISIPOJANA *et al.*, 2006 notaram que na reação de reforma autotérmica de GLP (propano e butano) os parâmetros cinéticos, tais como atividade, são bastante influenciados pela razão O₂/GLP. O primeiro efeito observado é a diminuição da deposição de coque, já que a presença de O₂ promove sua gaseificação a CO_x. Outro efeito é a formação de hidrocarbonetos inferiores: metano, etano, eteno e propileno, que não ocorrerá significativamente em ambientes aonde a razão O₂/GLP for próxima ou superior a estequiométrica

DAS *et al.*, 2009 observaram que a medida que os valores da razão O₂/C₃H₈ propano aumentam dentro do intervalo subestequiométrico (0,5 a 5) as seletividades de H₂, CO e CH₄ diminuem, ao passo que as seguintes variáveis: conversão de propano, a razão H₂/CO e seletividade a CO₂ aumentam. Estes resultados podem ser verificados na Figura 2.8.

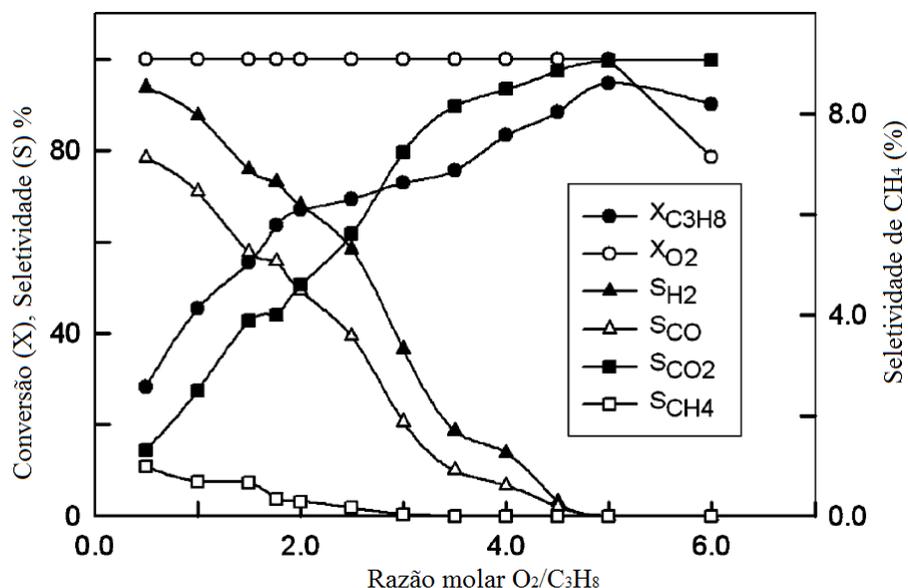


FIGURA 2.8 - Conversão e seletividade dos produtos principais. Adaptado de DAS *et al.*, 2009.

Outro efeito bastante significativo em processos de reforma autotérmica é a redução do calor de reação à medida que é aumentada a razão entre oxigênio e propano; este fato se deve há maior ocorrência de reações de oxidação favorecidas pela maior pressão parcial de oxigênio. Outro efeito é a diminuição das taxas de produção de hidrogênio e aumento da taxa de vapor de água ao se operar com maiores razões de oxigênio/propano devido à oxidação das moléculas de hidrogênio (GOKALILER *et al.*, 2008).

FARIA *et al.*, 2008 estudaram o sistema catalítico Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃ com diferentes razões subestequiométricas de O₂/C₃H₈, na presença e ausência de vapor. O intervalo definido como ótimo a partir de estudos termodinâmicos, na presença de vapor, variou entre 1,5 e 2,5. Neste intervalo os resultados mostraram que o maior valor da razão H₂/CO para a reação de reforma autotérmica foi obtido com a razão O₂/C₃H₈ igual a 2,5. Não obstante, não foi verificada desativação do catalisador nesta condição durante os testes de estabilidade.

2.6.4 - EFEITO DA ADIÇÃO DE VAPOR

AYABE *et al.*, 2003 avaliaram os efeitos da adição de vapor sobre a deposição de coque para a reforma autotérmica do metano e do propano em catalisadores Ni/Al₂O₃. Para

hidrocarbonetos mais pesados, a deposição de coque é intensificada e a adição de vapor pode diminuir a deposição de coque e elevar o rendimento em hidrogênio. A Tabela 2.4 apresenta os dados relativos ao propano:

TABELA 2.4 – Dados de rendimento em hidrogênio em um catalisador Ni/Al₂O₃ para a reforma autotérmica de propano a 600 °C, variando a razão vapor/carbono e mantendo fixa a razão oxigênio/propano igual a 0,5 (AYABE *et al.*, 2003).

Razão H ₂ O/C	Razão O ₂ /C ₃ H ₈	H ₂ (mol %)
0	0,5	12
0,5	0,5	30
1,0	0,5	39
1,5	0,5	49

GOKALILER *et al.*, 2008 utilizaram um catalisador bimetálico de platina e níquel suportado em alumina (Pt-Ni/ γ -Al₂O₃) para a reação de reforma autotérmica do propano. As condições ótimas encontradas corresponderam a uma razão vapor/carbono igual a 7, e razão carbono/oxigênio igual a 2,7, razão propano/butano igual a 1 e tempo de residência igual a 0,51 mg_{cat}·s/ml.

LAOSIRIPOJANA *et al.*, 2006 utilizaram como sistema catalítico óxido de cério de alta área específica para a reforma autotérmica de GLP (butano e propano). Foi observado que ao aumentar a carga de vapor na alimentação, as seletividades a H₂ e CO₂ aumentaram, ao passo que a seletividade a monóxido de carbono diminuiu. Em uma proporção menor, houve o aumento das seletividades a metano e etileno. FARIA *et al.*, 2008 observaram que para a reação de reforma autotérmica do propano, a adição de vapor à alimentação contendo oxigênio e propano, aumentou a conversão de propano e diminuiu a temperatura de reforma por volta de 70 °C.

2.6.5 - CINÉTICA

A literatura apresenta uma quantidade substancial de artigos sobre a cinética da reforma a vapor de metano em catalisadores de níquel, os quais contribuem significativamente para o entendimento das reações de oxidação parcial. No entanto, estes artigos apresentam-se em um número bem menos expressivo quando o reagente a ser convertido é o propano.

DE GROOTE, 1996 realizou uma simulação do mecanismo de oxidação parcial do metano incorporando diferentes reações: combustão catalítica, reforma a vapor, reação de deslocamento gás-água (WGS), decomposição do metano e reação de desproporcionamento do CO (Boudouard). O reator utilizado para a elaboração do modelo cinético foi um reator adiabático de leito fixo com oxidação total ocorrendo primeiramente, seguida pela reforma a vapor e reação WGS. Fatores de efetividade foram introduzidos no modelo para considerar o impedimento difusional interno. DE GROOTE, 1997 no estudo seguinte, modelou a reação de oxidação parcial de metano com oxigênio (CH_4/O_2) e com ar ($\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$) sobre o catalisador $\text{Ni/MgO/Al}_2\text{O}_3$ em um reator adiabático de leito fixo para investigar a formação de coque. Novamente efeitos difusionais foram introduzidos no modelo por meio de fatores de efetividade. A deposição de coque como função do tempo foi incluída no modelo para avaliar se era viável a operação em estado estacionário. A influência da composição da alimentação (adição de vapor e dióxido de carbono), para cada condição de operação, e a quantidade de coque formada foram investigadas. Por meio destes dois estudos complementares foram obtidas três conclusões: A primeira é de que o mecanismo da oxidação parcial de metano se dá de forma indireta, ou seja, que primeiramente ocorre a reação de oxidação total do metano sucedida pelas reações de reforma em temperaturas superiores a 700°C . A segunda é de que a taxa de deposição de coque é inferior aos valores obtidos na reação de reforma a vapor de metano realizada em condições similares e este fato está provavelmente relacionado à presença de O_2 no sistema. A terceira conclusão é de que apesar da taxa de deposição de coque na oxidação parcial de metano ser menor do que na reforma a vapor, ela ainda é bastante expressiva, o que indica que a reação de desproporcionamento do CO é relevante no esquema cinético para catalisadores de níquel.

MA *et al.*, 1996 estudaram a oxidação de metano, etano e propano sobre catalisadores Pt/ γ -Al₂O₃ como parte da sequência de reações que compõem a reforma autotérmica. Para os três hidrocarbonetos foram obtidos os parâmetros para a lei de potência apresentados na Tabela 2.5. Foi observado que para os três hidrocarbonetos, a ordem de reação do oxigênio para a lei de potência não é monoatômico, indicando que o recobrimento da superfície da platina pelo oxigênio varia com a pressão parcial de oxigênio e a extensão da reação. Ademais, os valores dos parâmetros cinéticos do propano são substancialmente mais elevados do que os do metano e etano, e a faixa de temperatura da reação é mais amena, portanto termodinamicamente o processo de oxidação do propano é mais vantajoso.

TABELA 2.5 – Parâmetros cinéticos para a oxidação de metano, etano e propano sobre Pt/ γ -Al₂O₃ referentes à lei de potência $\frac{-d[C_{1-3}]}{dt} = k \cdot [C_{1-3}]^\alpha \cdot [O_2]^\beta$ (MA *et al.*, 1996).

Hydrocarboneto	T (°C)	k(mol/m ² .h.kPa ^(α+β))	E _A (kJ/mol)	α	β
Metano (C ₁)	400-460	1,2.10 ⁴	88,5±1	0,95±0,5	-0,17±0,05
Etano (C ₂)	200-270	3,49.10 ⁵	80,4±1	1,1±0,1	-0,6±0,1
Propano (C ₃)	150-190	1,87.10 ⁹	104,74±1	1,1±0,05	-0,6±0,1

GOKALILER *et al.*, 2012 estudaram a reforma autotérmica de GLP, mistura de propano e n-butano, em catalisadores bimetálicos de Pt-Ni/ γ -Al₂O₃ e desenvolveram uma expressão de taxa do tipo lei de potência (2.29), para conversões de até 20%, com os expoentes 1.64(α), 2.44(β) e -0.59(γ) para as pressões parciais de propano, oxigênio e vapor, respectivamente. Ao observar os valores dos expoentes da equação 2.29, nota-se que a pressão parcial de oxigênio tem uma papel decisivo no processo, já que este é o principal comburente.

$$(-r) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \cdot P_{C_3H_8(g)}^\alpha \cdot P_{O_2(g)}^\beta \cdot P_{H_2O(v)}^\gamma \quad (2.29)$$

A Tabela 2.6 apresenta os demais parâmetros da equação 2.29:

TABELA 2.6 – Parâmetros para a lei de potência da reforma autotérmica de GLP em catalisadores do tipo Pt-Ni/ γ -Al₂O₃ (GOKALILER *et al.*, 2012).

Parâmetro	Estimativa	Unidade
k_0	551,31	$\text{mmol.mg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-3.49}$
E_A	$46,19 \pm 4,27$	kJ.mol^{-1}

Portanto, ainda não foi definido pela literatura um mecanismo para a reação oxidação parcial de propano ou para a reforma autotérmica do propano. Este fato evidencia a escassez de trabalhos envolvendo esses sistemas.

2.6.6 – MECANISMO DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL

A literatura carece de estudos que envolvem mecanismos reacionais para a oxidação parcial de propano. Alguns estudos em cinética foram feitos tendo como base a oxidação parcial de metano, entretanto não há um consenso sobre qual é o mecanismo. Primeiramente, será revisto o comportamento das espécies de superfície juntamente com o mecanismo.

FARIA *et al.*, 2009 realizaram estudos de dessorção a temperatura programada (TPD) e espectroscopia difusa no infravermelho por transformada de Fourier (DRIFTS) com propano para verificar a estabilidade térmica das espécies de superfície originadas durante a dessorção de propano em catalisadores de Pd/Al₂O₃. Ao realizar as análises de DRIFTS com fluxo de 5% O₂/He (e 1% C₃H₈), apenas CO₂ e água foram observados, o que sugeriu que as espécies formato e/ou carbonato eram estáveis sob fluxo com hélio. Não foi detectada a presença de propano, o que indica que ele foi totalmente convertido a carbonato e/ou formato após a oxidação. Como propeno não foi observado, então não ocorreu desidrogenação oxidativa, contrariando relatos da literatura (CREASER, 1996 e VAN DEN BRINK *et al.*, 1998). Os estudos de dessorção a temperatura programada revelaram picos

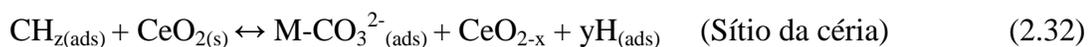
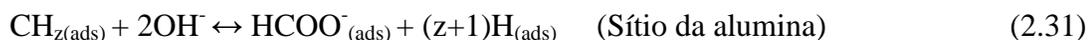
de dessorção de CO₂ a 302 °C e 467 °C, que evidenciam a presença de formato em diferentes graus de adsorção na superfície das partículas de paládio metálico. O catalisador promovido por cério, Pd/CeO₂/Al₂O₃, apresentou maior formação de CO₂ do que o catalisador não promovido, o que sugere que esta decomposição provavelmente está relacionada às decomposições de carbonato e formato a altas temperaturas.

Conforme os resultados obtidos por FARIA *et al.*, 2009 o propano adsorve na interface metal-suporte (2.30) sofrendo craqueamento em fragmentos de hidrocarboneto (CH_x), que reagem com os grupos hidroxila da alumina (2.31) e/ou oxigênio armazenado na céria (2.32), gerando grupos formato (HCOO⁻) e carbonato (M-CO₃²⁻). Compostos CO_x são liberados após a combustão de espécies carboxiladas (formato/carbonato) sob condições oxidativas (2.33 e 2.34). Após o total consumo do oxigênio da mistura reacional, as espécies de superfície se decompõem liberando produtos de reforma a vapor (2.35 e 2.36). O monóxido de carbono (CO) e água sob influência da céria podem gerar hidrogênio por meio da reação de deslocamento gás-água (2.37 e 2.38). A partir desse estudo foi proposta a seguinte rota de reação:

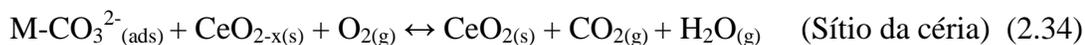
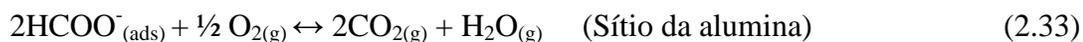
Etapa 1 – Craqueamento do hidrocarboneto



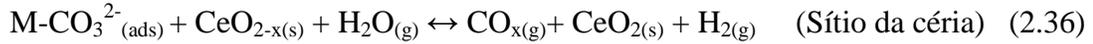
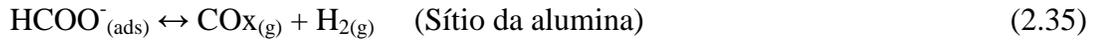
Etapa 2 – Reação entre os fragmentos do hidrocarboneto (CH_y) e o oxigênio oriundo do suporte (2.31) e da céria (2.32), respectivamente.



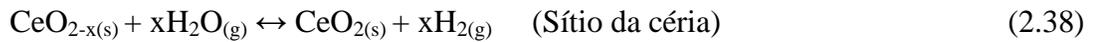
Etapa 3 – Decomposição de Carbonato (2.33) e formato (2.34) sob ambiente oxidativo.



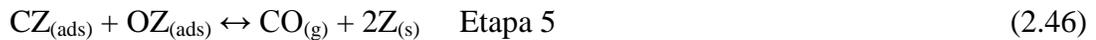
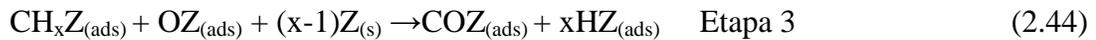
Etapa 4 – Decomposição do carbonato (2.35) e formato (2.36) em ambiente com ausência de oxigênio.



Etapa 5 – Reação de deslocamento gás-água (WGS) que ocorre nos sítios da céria.



QUIN *et al.*, 1996 propuseram um mecanismo direto para a oxidação parcial de metano, onde Z representa o sítio metálico do níquel, este mecanismo segue o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.



É bastante plausível assumir a etapa (2.44) como a etapa controladora do processo, portanto, a expressão de taxa é dada pela equação 2.48 (QUIN *et al.*, 1996):

$$(-r) = \frac{k_3 \left(K_1 \cdot P_{CH_4} \cdot \sqrt{\frac{K_2 P_{O_2}}{K_5 P_{H_2}}} \cdot \frac{1}{K_3} K_5 P_{CO} (K_6 P_{H_2})^{\frac{3}{2}} \right)}{\left(\frac{K_1 P_{CH_4}}{\sqrt{K_5 P_{H_2}}} + \sqrt{K_2 P_{O_2}} + K_5 P_{CO} + \sqrt{K_6 P_{H_2}} \right)^4} \quad (2.48)$$

Onde K_1 , K_2 , K_3 , K_5 e K_6 são as constantes de equilíbrio das respectivas etapas e k_3 é a constante da reação direta da etapa controladora (2.44).

O metano adsorve sobre o sítio metálico e promove o enfraquecimento das ligações carbono-hidrogênio resultando em desidrogenações sucessivas do hidrocarboneto (etapas 2.39 a 2.42). O oxigênio adsorve dissociativamente gerando oxigênio atômico a espécie O-Z (etapa 2.43). Estas duas espécies formadas reagem (etapa 2.44) liberando o sítio ativo do metal e gerando como produtos o hidrogênio (2.46) e o CO (2.47) (QUIN *et al.*, 1996).

ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002 estudaram a reação de reforma a vapor do metano sobre sítios metálicos de níquel polidisperso com as seguintes orientações cristalográficas: Ni (111) e Ni (211). Por meio da teoria do funcional de densidade (DFT), estes autores elaboraram um diagrama de energia potencial apresentado na Figura 2.9. A superfície do Ni (111) é plana e do Ni (211) é uma superfície com degraus. Os degraus são muito mais reativos do que as superfícies planas, entretanto estas são as orientações mais abundantes.

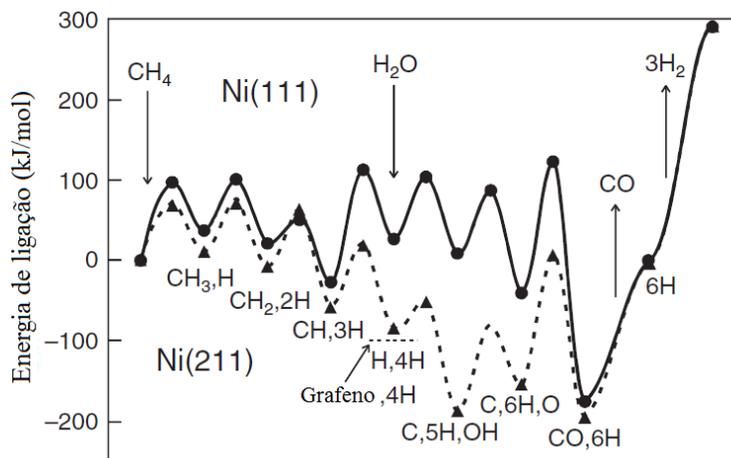
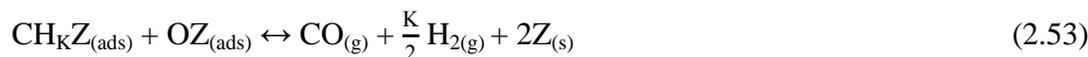
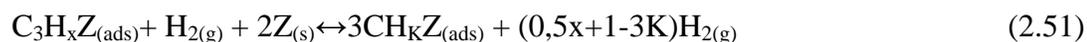
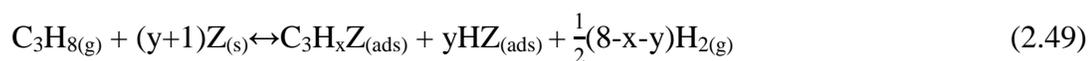


FIGURA 2.9 – Diagrama de energia potencial para a reforma a vapor de metano sobre as superfícies Ni(111) e Ni(211) baseado na teoria do funcional de densidade (DFT). Adaptado de ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, 1999 propôs um mecanismo para a reforma a vapor de propano em catalisadores de níquel composto pelas etapas descritas nas equações 2.49 a 2.53, onde $Z_{(s)}$ é o sítio metálico do níquel. A primeira etapa é a adsorção (desidrogenação) do propano nos sítios metálicos do níquel (2.49) sucedida pela dessorção do hidrogênio (2.50). A terceira etapa (2.51) é a fragmentação (decomposição) das espécies insaturadas de propano ($C_3H_xZ_{(ads)}$) que ocorre em taxas elevadas, já que produtos intermediários como propileno (C_3H_6) e etileno (C_2H_4) não são detectados. A quarta etapa (2.52) é a adsorção dissociativa de água nos sítios metálicos que originará o oxigênio que será consumido na última etapa (2.53) durante a oxidação parcial dos fragmentos dos hidrocarbonetos ($CH_KZ_{(ads)}$), gerando gás de síntese.



Em um estudo posterior ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002 propuseram um mecanismo mais abrangente para a reforma a vapor. Com o objetivo de englobar no modelo hidrocarbonetos mais pesados. Este modelo é apresentado na Figura 2.10:

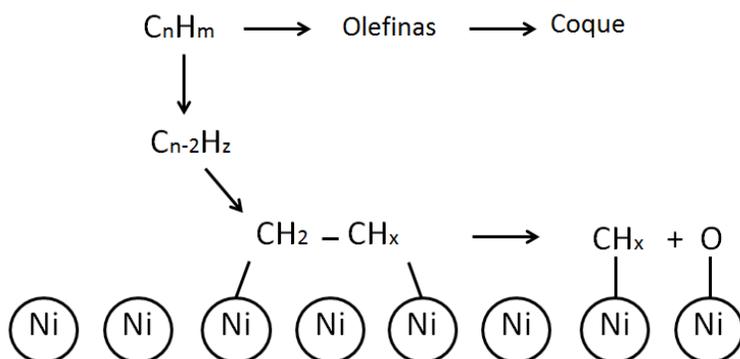


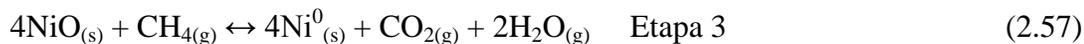
FIGURA 2.10 – Mecanismo da reforma a vapor de hidrocarbonetos pesados em catalisadores de níquel. Adaptado de ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002.

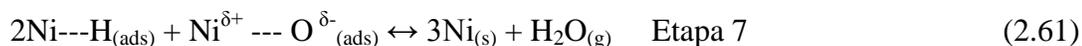
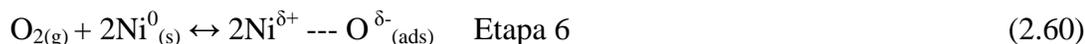
A etapa inicial é a adsorção do hidrocarboneto sobre a superfície da partícula do metal. Em seguida, ocorre a quebra das ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio formando espécies CH_x . Os fragmentos do hidrocarboneto contendo apenas um átomo de carbono reagem com as moléculas de água adsorvidas, gerando CO e H_2 . Se essas espécies CH_x não reagirem e continuarem o processo de desidrogenação, poderá ocorrer desativação do catalisador por deposição de coque sobre as partícula metálicas (ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002).

JIN *et al.*, 2000 verificaram que, na reação de oxidação parcial do metano, o metano pode reduzir o óxido de níquel (NiO) a níquel metálico (Ni^0), ocorrendo simultaneamente a produção de CO_2 e H_2O . O metano então se dissocia sobre este Ni^0 formado para gerar H_2 . O aumento da quantidade de carbono na superfície do catalisador resulta em um diminuição do número de sítios ativos de níquel, Ni^0 , e com isso há uma diminuição da conversão do metano. A ativação do metano com o NiO pode ser representada de acordo com a reação 2.54.



Adicionalmente foi verificado que a ativação do oxigênio pelo Ni^0 procede por meio da formação de uma ligação entre o níquel metálico e o oxigênio atômico ($\text{Ni}^0 \text{---} \text{O}$). Foi sugerida a existência de dois tipos de ligações: uma ligação forte com transferência de carga, ($\text{Ni}^{+2}\text{---}\text{O}^{2-}$), e uma ligação relativamente fraca covalente ($\text{Ni}^{\delta+} \text{---} \text{O}^{\delta-}$). O carbono que foi depositado durante a adsorção do metano, gerado pelas desidrogenações sucessivas do metano, pode reagir com o oxigênio adsorvido gerando CO . A partir das observações anteriores, foi proposto o seguinte mecanismo para a oxidação parcial do metano sobre o níquel (JIN *et al.*, 2000):





Níquel metálico (Ni^0) é inicialmente oxidado a NiO antes de iniciar a reação (2.55). Sobre o NiO formado ocorrerá a oxidação completa de uma determinada quantidade de CH_4 , que gerará uma grande quantidade de calor elevando a temperatura do leito catalítico (2.56). A uma temperatura crítica, além da completa oxidação do metano, ocorre a redução transiente do NiO a Ni^0 pelo metano, levando a uma formação adicional de CO_2 e H_2O (2.57). A ativação dissociativa do metano gerará espécies superficiais (2.58). Estas espécies podem então reagir com o oxigênio dissociado no sítios metálicos do níquel (2.60) formando CO e CO_2 respectivamente (2.62) (JIN *et al.*, 2000).

Portanto estes mecanismos fornecem duas informações primordiais para os resultados dos testes catalíticos que serão apresentados e discutidos no capítulo IV. Primeiro a ação dos sítios metálicos do níquel (interface metal-suporte) como pontos onde ocorrerão as desidrogenações e conseqüentemente fragmentação do propano em hidrogênio e carbono atômicos. A outra hipótese é que a disponibilidade de oxigênio atômico dissociado na superfície das partículas de níquel está provavelmente relacionada ao aumento da taxa de reação já que este oxigênio poderia oxidar o carbono atômico promovendo a formação de CO e favorecendo a reação de oxidação parcial do propano.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – INTRODUÇÃO

Este capítulo descreve os procedimentos utilizados em laboratório. Primeiramente são descritas as técnicas de preparação e os precursores necessários para a síntese das amostras. Em seguida, as respectivas caracterizações. E por último, são descritos os testes catalíticos realizados para avaliar o desempenho dos respectivos catalisadores.

3.2 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Foram preparados quatro catalisadores de níquel suportados com teor nominal de 10% de níquel, e os dois últimos com 13% de CeO₂: Ni(10%)/CeO₂, Ni(10%)/ γ -Al₂O₃ e Ni(10%)/CeO₂(13%)/ γ -Al₂O₃. A Tabela 3.1 apresenta as amostras sintetizadas, notações adotadas na dissertação, os precursores utilizados e os respectivos métodos de síntese.

TABELA 3.1 – As amostras e os respectivos métodos de síntese.

Amostras	Notação	Precursores utilizados	Método de síntese
γ -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ (Petrobrás S.A.)	-
CeO ₂	CeO ₂	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (Aldrich)	Método da precipitação
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Ni/Al	Al ₂ O ₃ (Petrobrás S.A.) Ni(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (Vetec)	- Impregnação úmida
Ni/CeO ₂	Ni/Ce	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (Aldrich) Ni(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (Vetec)	Método de precipitação Impregnação úmida
CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	Ce/Al	Al ₂ O ₃ (Petrobrás S.A.) Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (Aldrich)	- Impregnação úmida
Ni/CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	Ni/Ce/Al	γ -Al ₂ O ₃ (Petrobrás S.A.) Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (Aldrich) Ni(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (Vetec)	- Impregnação úmida Impregnação úmida
CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	Ce _{3A} /Al Ce _{6A} /Al	Al ₂ O ₃ (Petrobrás S.A.) Ce(acac) ₃ (Aldrich) / Tolueno (Vetec)	- Ancoragem (Grafting)
Ni/CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	Ni/Ce _{6A} /Al	Al ₂ O ₃ (Petrobrás S.A.) Ce(acac) ₃ (Aldrich) / Tolueno (Vetec) Ni(NO ₃) ₃ .6H ₂ O (Vetec)	- Ancoragem (Grafting) Impregnação úmida

3.2.1 – PREPARAÇÃO DOS SUPORTES

O suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi fornecido pela *Petrobras S.A.* e foi submetido a uma calcinação a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 horas, com uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em mufla aerada para eliminação de impurezas carbonáceas.

Na preparação do óxido de cério, CeO_2 , o sal precursor utilizado foi o $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*, 99% P.A.) e o método empregado foi o de precipitação em meio alcalino. Preparou-se uma solução 0,2 molar de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e sobre essa adicionou-se uma solução com 25% p/p de NH_4OH (*Vetec*), de maneira contínua e lenta com o auxílio de uma bureta, até que fosse atingido o pH 11. 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 $100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, o catalisador foi macerado e então calcinado a temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas com uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob vazão de ar de $50\text{ ml}/\text{min}$. A Figura 3.1 apresenta um diagrama da preparação acima (CHAGAS, 2008).

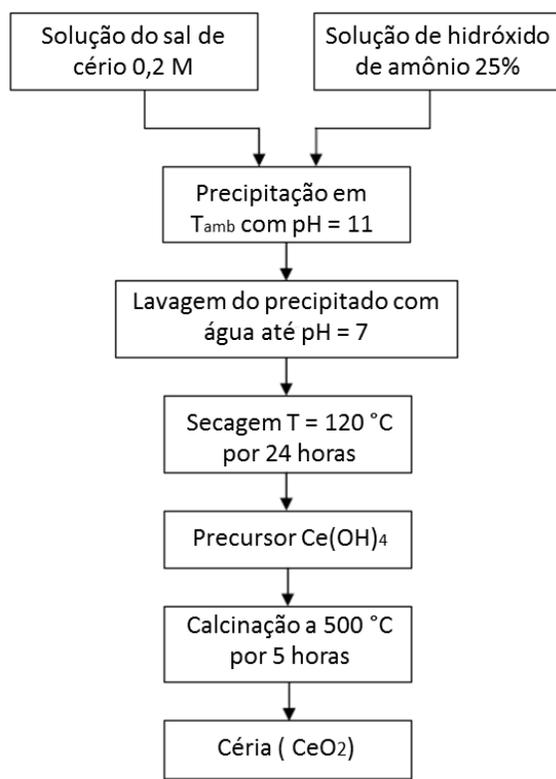


FIGURA 3.1 - Preparação do CeO_2 pelo método de precipitação (CHAGAS, 2008).

3.2.2 – RECOBRIMENTO DA ALUMINA COM O PROMOTOR

3.2.2.1 – IMPREGNAÇÃO ÚMIDA

O primeiro método para recobrimento do suporte alumina com o promotor céria foi utilizando a impregnação úmida a partir de uma solução de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Aldrich*) contendo as partículas de Al_2O_3 , a qual permaneceu sob agitação em rotaevaporador *Endolab MA 120* durante um período de 3 horas a temperatura ambiente. Após esse período, as amostras foram aquecidas a 90°C , sob vácuo, para remoção da água. Em seguida, as amostras foram mantidas em uma estufa a 120°C , por 12 horas, para completar o processo de secagem. Por fim, os materiais foram calcinados a 500°C , por 5 horas, a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de ar sintético de $50\text{ ml}/\text{min}$ (*SILVA et al.*, 2008).

3.2.2.2 – ANCORAGENS SUCESSIVAS (*GRAFTING*)

O segundo método para recobrimento do suporte alumina com céria foi por meio de ancoragens sucessivas. Acetilacetonato de cério, $\text{Ce}(\text{acac})_3$ (*Aldrich*), foi solubilizado em tolueno (*Vetec*, 99% P.A.) em regime de refluxo, sob agitação, a 75°C durante 3 horas. O sistema $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi preparado adicionando o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, previamente calcinada, à solução de acetilacetonato de cério em tolueno através de reações das hidroxilas superficiais da alumina com o acetilacetonato de cério ($\text{Ce}(\text{acac})_3$) por meio de ancoragem (*Grafting*), obtendo um suporte com teor em peso de céria de 14-15 %.

A Figura 3.2 apresenta a preparação do sistema Ce_{6A}/Al . A Figura 3.2 (a) mostra o $\text{Ce}(\text{acac})_3$ solubilizado em tolueno, a mudança da coloração é nítida já que o tolueno é incolor e o acetilacetonato de cério é amarelo. A Figura 3.2 (b) mostra o sistema após a adição da alumina. *STRUNK et al.*, 2011 observaram que a solução após o aquecimento adquiriu uma coloração laranja-avermelhada, e após a adição do suporte (MCM 41) a coloração da solução mudou para amarelo-palha.

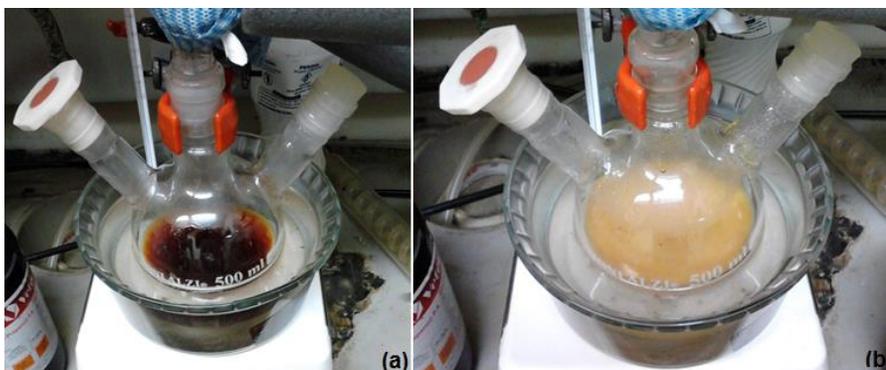


FIGURA 3.2 - Solubilização do acetilacetonato (Figura 3.2 (a)) e mudança da coloração do sistema Ce_{6A}/Al após a adição do suporte (Figura 3.2 (b)).

Após o processo de ancoragem, a amostra foi filtrada a quente e lavada com tolueno e água destilada, seguida de posterior secagem em estufa a $120^{\circ}C$ por 18h e calcinação a $400^{\circ}C$ por 4 horas, utilizando para tal fim uma taxa de aquecimento de $1^{\circ}C/min$.

O processo completo de preparação da amostra Ce_{6A}/Al (ancoragem, filtração, secagem e calcinação) foi repetido 6 vezes devido à baixa solubilidade do $Ce(acac)_3$ em tolueno (MONTEIRO *et al.*, 2001). Entretanto foi preparada uma amostra em etapa intermediária da preparação, com 3 ancoragens sucessivas, para comparação morfológica nas caracterizações de difração de raios X e espectroscopia de infravermelho das hidroxilas superficiais da alumina (FTIR).

3.2.3 – DEPOSIÇÃO DA FASE ATIVA

Níquel foi depositado sobre os diferentes suportes por meio de impregnação úmida utilizando uma solução de nitrato de níquel hexahidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (*Vetec*), contendo quantidade de níquel suficiente para resultar em um teor nominal de 10% em massa deste metal na composição final de todas as amostras. A mistura composta pela solução e o suporte foi aquecida até $90^{\circ}C$ sob vácuo para a evaporação da água em um rotaevaporador *Endolab MA 120*. Após a evaporação, o catalisador foi levado à estufa a $120^{\circ}C$ por 24 horas. A amostra foi calcinada a $550^{\circ}C$, sob fluxo de ar de 30 ml/min, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$, por duas horas. Após a calcinação, as amostras foram

trituras com pistilo e graal, e então peneiradas, obtendo-se NiO/ γ -Al₂O₃, NiO/CeO₂ e NiO/CeO₂/ γ -Al₂O₃ e CeO₂ com granulometria inferior à 100 mesh (ALBERTON, 2006).

3.3 – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A composição química dos catalisadores foi determinada pela técnica de fluorescência de raios X, empregando-se um espectrômetro *Rigaku*, modelo *Rix 3100*, com tubo de ródio. Pastilhas de catalisador, contendo aproximadamente 0,600g, foram analisadas sem pré-tratamento e sob vácuo.

3.4 – ÁREA ESPECÍFICA (BET)

Foram realizadas medidas de área específica através da fisissorção de N₂ a 77 K num equipamento ASAP-2010 da Micromeritics. Primeiramente as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 200°C sob vácuo. Após resfriamento e pesagem, prosseguia-se com a obtenção das isotermas.

3.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A análise de difração de raios X teve como objetivo identificar as fases presentes nos catalisadores. Além disso, esta técnica também possibilitou o cálculo de diâmetro médio do cristalito do CeO₂ e NiO, através da equação de *Scherrer* apresentada abaixo.

$$d = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad (3.1)$$

Onde:

d = diâmetro médio da partícula (nm)

k = constante de proporcionalidade = 0,9 (partículas esféricas)

λ = comprimento de onda da radiação = 0,15406 nm

β = largura à meia altura do pico

As análises de difração de raios X (DRX) dos catalisadores foram realizadas num equipamento Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,54178\text{\AA}$). Os difratogramas foram obtidos entre $2\theta = 5^\circ$ e 90° , usando um passo de $0,05^\circ$ e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

3.6 – ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV VISÍVEL (DRS)

As análises de DRS visaram determinar os estados químicos do óxido de níquel e da céria presentes nas amostras.

As análises de espectroscopia de reflectância difusa foram realizadas utilizando um equipamento Varian Cary 5000, equipado com acessório de reflectância difusa Harrick de geometria Praying Martins. Os resultados foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm (UV-vis) por meio de varreduras no UV-Vis.

3.7 – QUIMISSORÇÃO DE H_2

Para o estudo da quimissorção de H_2 foi empregado o método estático. Esse foi conduzido em um aparelho ASAP 2000C da Micrometrics. Após o vácuo a 200°C , por 1 hora, as amostras foram reduzidas sob fluxo de H_2 puro a 550°C , por 1 hora. A medida de adsorção foi feita pelo método da dupla isoterma a temperatura ambiente. Após a determinação da isoterma total foi feito vácuo na mesma temperatura, por 1 hora, e a adsorção reversível foi medida. A quantidade de H_2 irreversivelmente adsorvida foi obtida pela diferença entre as adsorções total e reversível. Para o cálculo da dispersão, a estequiometria utilizada para a quimissorção de H_2 foi 2 sítios de Ni/ 1 molécula de H_2 (dissociativa).

3.8 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DAS HIDROXILAS SUPERFICIAIS DA ALUMINA

As amostras foram analisadas na região de 4000-3400 cm^{-1} , para o acompanhamento da reação de ancoragem do acetilacetato, $\text{Ce}(\text{acac})_3$, nas hidroxilas superficiais da alumina. Foi utilizada uma célula de pré-tratamento, constituída de janelas de CaF_2 , o que permitiu realizar a transferência de uma aparelhagem convencional de tratamento para a célula do FTIR sem contato com o meio ambiente. As amostras, na forma de pastilhas autossuportadas de 30 mg sofreram um pré-tratamento em 5% O_2/He a 50 ml/min a 400°C por 60 minutos, seguido de He a 50 ml/min a 500°C por 90 min. Após o pré-tratamento, fez-se vácuo a 500°C por 30 minutos, seguido da análise realizada em uma aparelho System 2000 FTIR da Perkin Elmer.

3.9 - REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

As análises de TPR foram realizadas em um reator de quartzo acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD). O sistema possuía um forno com controle de temperatura, válvulas micrométricas para o controle de vazão dos gases, e linhas de alimentação de 10% H_2/Ar e Ar puro.

Primeiramente foi realizada a secagem dos catalisadores (0,100g), com uma taxa de aquecimento 10°C/min, a 400 °C sob fluxo de argônio de 30 ml/min por uma hora, sendo o reator, em seguida, resfriado à temperatura ambiente. Para as amostras contendo cério foi utilizado um pré-tratamento em 5% O_2/He a 50 ml/min a 400°C por 60 minutos, seguido de He a 50 ml/min a 500°C por 90 min. Então foi estabelecida uma rampa de aquecimento até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C /min, sob fluxo de 30 ml/min de uma mistura 10% de H_2/Ar , acompanhando-se o consumo de H_2 pelo TCD.

3.10 – TESTE DE CAPACIDADE DE ARMAZENAGEM DE OXIGÊNIO (OSC)

A determinação da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) é muito importante para materiais com propriedades redox como a céria. Esta medida foi feita para os catalisadores suportados que contém cério em sua composição utilizando um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, da *Balzers*, modelo *Omnistar*.

As amostras (100 mg) foram reduzidas sob fluxo de H₂ puro, a uma taxa de 10 °C/min até 800°C, permanecendo nesta temperatura por 1h. Após o processo de redução, as amostras foram resfriadas até 500°C, sob fluxo de He puro. Quando esta temperatura foi atingida, uma mistura contendo 5% O₂/He foi passada pelo reator e o consumo de oxigênio foi monitorado pelo espectrômetro de massas. Em seguida, o reator foi purgado por uma corrente de He puro e determinou-se o seu volume morto através da passagem de uma corrente de 5% de O₂/He pela amostra (quantidade fisissorvida).

Finalmente, foram injetados pulsos de 5% de O₂/He para calcular a quantidade de oxigênio consumido a partir da diferença entre as áreas obtidas nas duas etapas. Este procedimento foi o mesmo utilizado por MATTOS *et al.*, 2002.

3.11 – TERMODESORÇÃO PROGRAMADA DE DIÓXIDO DE CARBONO

Um quadrupolo de espectrometria de massas (BALZERS) acoplado a um sistema computadorizado de dados foi utilizado para o monitoramento do sinal (m/z) 44, correspondente ao dióxido de carbono.

Primeiramente foi realizada o pré-tratamento de uma massa de 100 mg (0,1g) em 5% O₂/He a 50 ml/min a 400°C por 60 minutos, seguido de He a 50 ml/min a 500°C por 90 min, por uma hora, sendo o reator, em seguida, resfriado à temperatura ambiente.

Para o pulso de CO₂ nas amostras, foi utilizada uma mistura (10% CO₂/He) sob fluxo contínuo (50 ml/min) na temperatura de ambiente por 30 min. Posteriormente, foi introduzido, a amostra, He puro durante 1h, visando eliminação de compostos fracamente adsorvidos. A partir disso, foi iniciado o aquecimento do sistema, desde a temperatura ambiente até 900°C, sob fluxo de He puro adotando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.12 – REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

Medidas de TPSR foram realizadas em uma unidade multipropósito equipada com um espectrômetro de massas (*Balzers Prisma – QMS 200*). As massas monitoradas

continuamente foram $m/z = 2, 28, 29, 32$ e 44 , correspondentes respectivamente, a H_2 , CO , C_3H_8 , O_2 e CO_2 .

Foi utilizado um reator de quartzo em forma de U com fluxo descendente contendo o leito catalítico. Pelo fato da reação inicial de oxidação ser extremamente exotérmica, o leito catalítico foi preparado com cerca de 10 mg do catalisador diluído em 90 mg de carbetto de silício (SiC), visando evitar formação de ilhas de calor (“*hot spots*”). Foi utilizado um pré-tratamento com 5% O_2/He a 50 ml/min a $400^\circ C$ por 60 minutos, seguido de He a 50 ml/min a $500^\circ C$ por 90 min. A temperatura do leito foi medida através do acoplamento externo de um termopar conectado a um controlador de temperatura (*Therma TH 2031*). A vazão total dos reagentes em todos os experimentos foi de 150 ml/min, regulada por um controlador de vazão dotado de 4 canais (MKS 247) acoplado a unidade reacional. A etapa de redução foi realizada com H_2 puro a uma vazão de 50 ml/min a temperatura de $550^\circ C$, com uma rampa de aquecimento de $10^\circ C/min$, sendo mantido nessa temperatura por 60 min.

A mistura reacional de entrada consistiu de 1% C_3H_8 e R% O_2 diluídos em He, onde R é a razão molar entre O_2 e C_3H_8 . O valor estequiométrico para a reação de oxidação parcial do propano é $R=1,5$. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^\circ C/min$ para todos os experimentos.

3.13 – TESTES CATALÍTICOS

3.13.1 – ESTUDO TERMODINÂMICO

Um estudo termodinâmico da reação de oxidação parcial do propano foi realizado com o objetivo de se avaliar os limites de concentração dos produtos como função da temperatura, pressão e composição. Este estudo foi realizado utilizando-se o *software* HYSIS® versão 3.2 no módulo reator de Gibbs usando como pacote termodinâmico Peng-Robinson. As simulações foram realizadas para se obter o valor correspondente à concentração dos produtos no equilíbrio nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e $700^\circ C$

fixada a pressão em 1 atm. A composição de entrada simulada consistiu de 5% C_3H_8 , de 5R% O_2 e o restante em He. Sendo R a razão molar entre oxigênio e propano.

3.13.2 – UNIDADE DE TESTES CATALÍTICOS (UTC)

Basicamente, a UTC é constituída 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.

3.13.3 – EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

A unidade experimental utilizada no trabalho consiste de linhas de alimentação de gases, controlador de fluxo (*Brooks Instrument*), reator, forno resistivo, controlador de temperatura, condensador para evitar a entrada de água no sistema de análise e banho termostático, que atua como sistema de refrigeração da água de resfriamento do condensador, mantendo a sua temperatura constante em $1,3^\circ C$. As injeções foram feitas em intervalos de aproximadamente 1h. Um termopar acoplado a um programador de temperatura (*Therma TH 2031*) registrou a temperatura no leito catalítico.

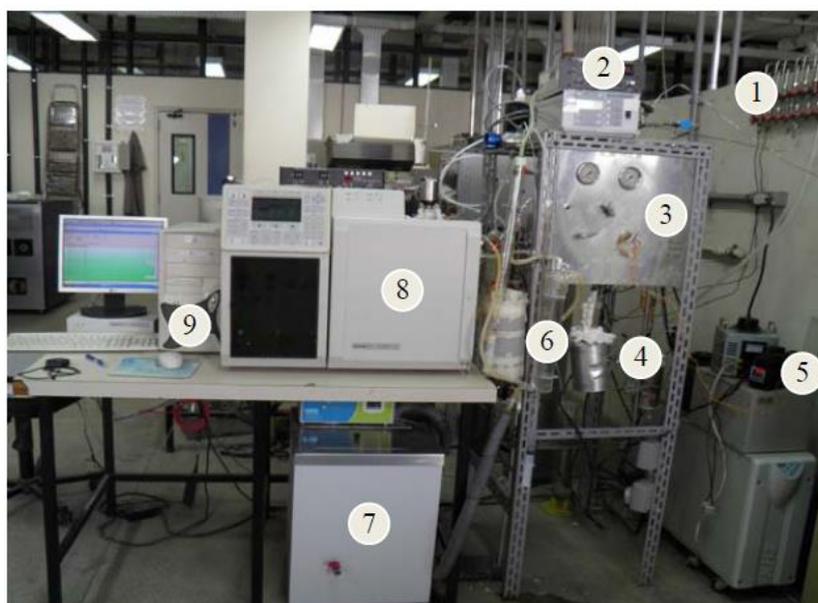


FIGURA 3.3 - Unidade experimental e sistema de análise (cromatografia gasosa) utilizada na reação de oxidação parcial do propano.

Os seguintes componentes são destacados na Figura 3.3:

- 1 – Linhas e válvulas de alimentação de gases;
- 2 – Controlador de fluxo (*Brooks Instrument*);
- 3 – Pannel de válvulas *by-pass* ou reator;
- 4 – Reator inserido no forno resistivo;
- 5 – Controlador de temperatura;
- 6 – Condensador;
- 7 – Banho termostático Nova Ética;
- 8 – Cromatógrafo *VARIAN CP3800*;
- 9 – Computador para análise e tratamento dos dados.

O tratamento e a mistura reacional de entrada seguiram o mesmo padrão do TPSR. As condições da análise cromatográfica são mostradas na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 - Condições cromatográficas utilizadas.

Tipo de detector	TCD e FID
Tipo de coluna	Haye Sep D 100/120 # (21ft; 1/8 D.E.)
Temperatura do detector	200 °C
Temperatura do injetor	250 °C
Temperatura inicial do forno	25 °C
Temperatura final do forno	220 °C
Taxa de aquecimento	30°C /min
Tempo inicial	8 min
Tempo de patamar	18 min
Gás de arraste	He (25 ml/min)

3.13.4 – METODOLOGIA DOS TESTES CATALÍTICOS

3.13.4.1 – CONDIÇÕES DOS TESTES CATALÍTICOS

Primeiramente, foram realizadas as etapas de pré-tratamento e redução similares a seção 3.8. Em seguida, o reator era posicionado em *by pass* dando-se início à estabilização da carga composta de uma mistura com as seguintes composições molares: 5% C₃H₈, 5.R% de O₂, onde R é a razão molar entre O₂ e C₃H₈ cujo o intervalo varia entre 1,0 - 2,0 onde 1,5 é a razão estequiométrica, o restante da mistura é composta por He. A vazão total da mistura reacional foi fixada em 150 ml/min. Após estabilização, duas injeções eram realizadas, com suas áreas cromatográficas utilizadas para o cálculo da conversão.

3.13.4.2 – DEFINIÇÃO DA CONDIÇÃO CINÉTICA

Foi utilizada uma condição da literatura definida por AYABE *et al.*, 2003 e LIU *et al.*, 2001 para catalisadores de níquel em reações de oxidação de hidrocarbonetos. O tempo de contato definido foi 0,0667 mg_{cat}.ml⁻¹.min. Então foram definidas três condições para a massa de catalisador e a vazão volumétrica total que resultassem neste tempo de contato: (i) 6,7 mg_{cat} sob 100 ml/min, (ii) 10 mg_{cat} sob 150 ml/min e (iii) 13,3 mg_{cat} sob 200 ml/min para avaliar a reprodutibilidade dos testes catalíticos utilizando o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al. Não foi verificada mudança nos parâmetros cinéticos, o que indica que esse valor de velocidade espacial se encontra dentro da região de regime cinético e que consequentemente não haverá interferência de efeitos difusionais, já que nas condições em que não ocorrem limitações difusionais externas, a conversão não é alterada com o aumento da vazão volumétrica (v₀) da mistura reacional para o mesmo tempo espacial (m_{cat}/ v₀). As equações utilizadas para o cálculo de conversão dos reagentes, frações molares de todos os compostos e seletividade dos produtos são apresentadas no Apêndice A.8.

3.13.4.3 – TESTES ISOTÉRMICOS

Foram realizados testes catalíticos, empregando a razão estequiométrica $R=1,5$, em diferentes patamares isotérmicos de temperatura, 500, 550, 600, 650 e 700°C, e em seguida retornava-se a 550°C, para averiguar se houve perda de atividade. Não foi notada perda de atividade em nenhum dos catalisadores. A partir dos valores dos parâmetros cinéticos foi definida a melhor condição para a realização dos testes de estabilidade do catalisador. A condição definida como ótima foi 650°C devido aos altos valores das variáveis de saída (seletividades de CO_2 e H_2 e razão H_2/CO) e a distinção mais significativa desses respectivos valores nos testes. Adicionalmente foram feitos ainda três testes isotérmicos para o catalisador $\text{Ni/Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$, por este ter sido o mais promissor, com diferentes razões molares entre oxigênio e propano, $R=1,0$; 1,8 e 2,0 para avaliar os efeitos desse parâmetro na atividade catalítica.

3.13.4.4 – TESTES DE ESTABILIDADE

Testes catalíticos a 650°C (“*time on stream*”) foram realizados para verificar-se a estabilidade dos catalisadores no decorrer de 48h de reação. Utilizou-se a razão $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ estequiométrica, ou seja $R = 1,5$. Como será percebido, os catalisadores de níquel sofrem problemas significativos devido à desativação por deposição de coque, e esses dados apresentarão os efeitos da céria como promotor.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

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

TABELA 4.1 – Composição dos catalisadores sintetizados.

CATALISADORES				
	Ni/Ce	Ni/Al	Ni/Ce/Al	Ni/Ce _{6A} /Al
% Ni	10,9	11,1	10,8	10,4
% CeO ₂	-	-	11,7	11,5

As análises de FRX indicam que a composição de Ni e CeO₂ obtida nos catalisadores se encontra dentro do erro experimental, em torno de 10% (ERTL *et al.*, 1999).

4.2 – ANÁLISE TEXTURAL: ÁREA ESPECÍFICA

As propriedades texturais das amostras sintetizadas são apresentados na Tabela 4.2:

TABELA 4.2 – Propriedades texturais das amostras.

	SUPORTES					AMOSTRAS SUPORTADAS			
	Al ₂ O ₃	CeO ₂	Ce/Al	Ce _{3A} /Al	Ce _{6A} /Al	Ni/Al	Ni/Ce	Ni/Ce/Al	Ni/Ce _{6A} /Al
S _{BET} (m ² /g)	159	36	117	146	148	126	41	87	94
V _p (m ³ /g)	0,45	0,11	0,32	0,43	0,42	0,37	0,1	0,24	0,29
d _p (nm)	112	118	92	89	84	116	92	98	94

A partir dos dados obtidos pela fisissorção de nitrogênio, pode observar-se que a Al₂O₃ possui uma área específica mais elevada que a CeO₂. Esse fato já era esperado, a gama alumina possui área entre 150 e 200 m²/g, dependendo da etapa de calcinação, e a céria quando sintetizada pelo método de precipitação possui valor de área específica entre 30 e 50 m²/g (ERTL *et al.*, 1999).

Para a amostra Ce/Al, é observada redução da área e de volume de poros em relação à γ-Al₂O₃. Este fato deve-se ao recobrimento superficial das partículas de alumina por CeO₂ e a obstrução dos poros da alumina (VAZQUEZ *et al.*, 2001). Os cristalitos de céria contribuem para a redução da área e o do volume de poros disponíveis no suporte. Já para a amostra Ce_{6A}/Al, o precursor acetilacetonato de cério reage com os grupamentos hidroxila superficiais da alumina (FIGURA 4.1) de forma que a perda de área é menos significativa (ROB VAN VEEN *et al.*, 1989 e MONTEIRO *et al.*, 2001). Na Figura 4.1 observa-se a hidroxila superficial da alumina reagindo com o complexo acetilacetonato (solubilizado em tolueno) levando à formação do metal (M) altamente disperso sobre a superfície da alumina.

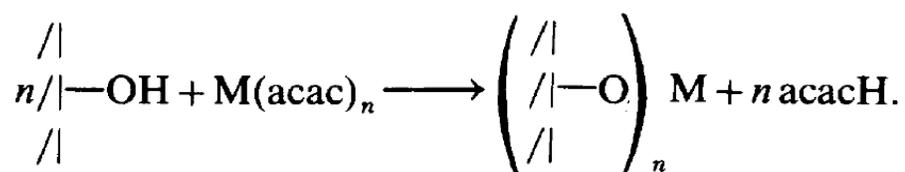


FIGURA 4.1 – Ancoragem de complexos de acetilacetonato em alumina (Adaptado de ROB VAN VEEN *et al.*, 1989).

Para os catalisadores contendo níquel (na forma óxida), nota-se uma diminuição na área e no volume de poros devido à adição de níquel. A formação de aglomerados de óxidos do metal na superfície e no interior dos poros dos suportes diminui sua área específica e volume de poros, de forma análoga à adição de CeO_2 (ALBERTON, 2006).

4.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas dos suportes são apresentados na Figura 4.2. É possível identificar as linhas de difração correspondentes à alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) em todos os suportes. Como esperado, para as amostras CeO_2 , Ce/Al , $\text{Ce}_{3\text{A}}/\text{Al}$ e $\text{Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$ foi verificada a presença dos picos de difração referentes à céria em 2θ : $28,62^\circ$; $33,19^\circ$; $47,56^\circ$ e $56,43^\circ$ (CeO_2 -PDF#34-0394). $\text{Ce}_{3\text{A}}/\text{Al}$ e $\text{Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$ representam, respectivamente, as amostras obtidas por ancoragem da céria após 3 e 6 etapas sucessivas.

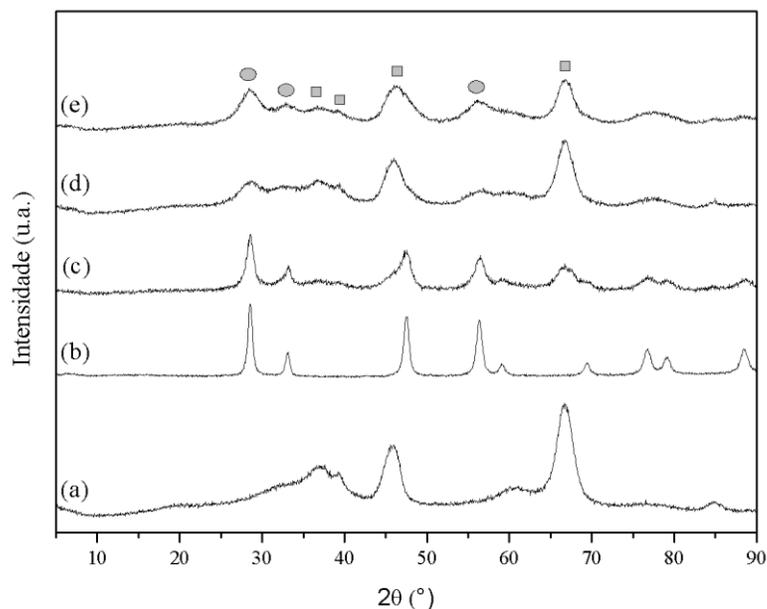


FIGURA 4.2 – Difratogramas dos suportes. (a) Al_2O_3 , (b) CeO_2 , (c) Ce/Al , (d) $\text{Ce}_{3\text{A}}/\text{Al}$ e (e) $\text{Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$. (\blacksquare) Al_2O_3 , (\bullet) CeO_2 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - PDF#10-0425; CeO_2 - PDF#34-0394).

Nota-se que a amostra $\text{Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$ possui os picos referentes ao CeO_2 ($28,5$; $32,9$ e $56,2^\circ$, PDF#34-0394) maiores e os da alumina ($36,4$; $39,4$; $46,4$ e $66,7^\circ$, PDF#10-0425)

menores que os da amostra Ce_{3A}/Al . Este fato indica o aumento do teor de CeO_2 na alumina ao decorrer das ancoragens sucessivas. Já, a amostra Ce/Al (CeO_2/Al_2O_3) apresentou modificações morfológicas em relação à alumina no difratograma, o que indica que pode ter ocorrido inserção de CeO_2 na rede da alumina, que pode induzir a formação de aluminato de cério ($2\theta = 23,6; 33,7; 41,6; 48,3; 54,4; 60,1; 70,7; 75,7; 80,6$ e $85,5^\circ$ $CeAlO_3$; PDF#28-0260). Entretanto, em função da baixa cristalinidade do $CeAlO_3$, os picos característicos não são detectados com facilidade nos difratogramas (FU *et al.*, 2004). Outro fato observado no difratograma da amostra Ce/Al é uma diminuição muito significativa dos picos da alumina em relação aos picos das amostras ancoradas, que é um indício da baixa dispersão de CeO_2 desta amostra.

A Figura 4.3 apresenta as amostras calcinadas contendo óxido de níquel (NiO). Os picos de difração correspondentes ao óxido de níquel (NiO) de face cúbica (200), com 2θ igual a $43,3^\circ$, e NiO (220) com 2θ igual a $62,8^\circ$, foram identificadas nestas amostras. Todavia, não pôde-se identificar o pico de difração de maior intensidade referente ao NiO (111), nas amostras suportadas em alumina, devido à sobreposição deste pico a $37,2^\circ$ com a linha da γ -alumina em $37,2^\circ$.

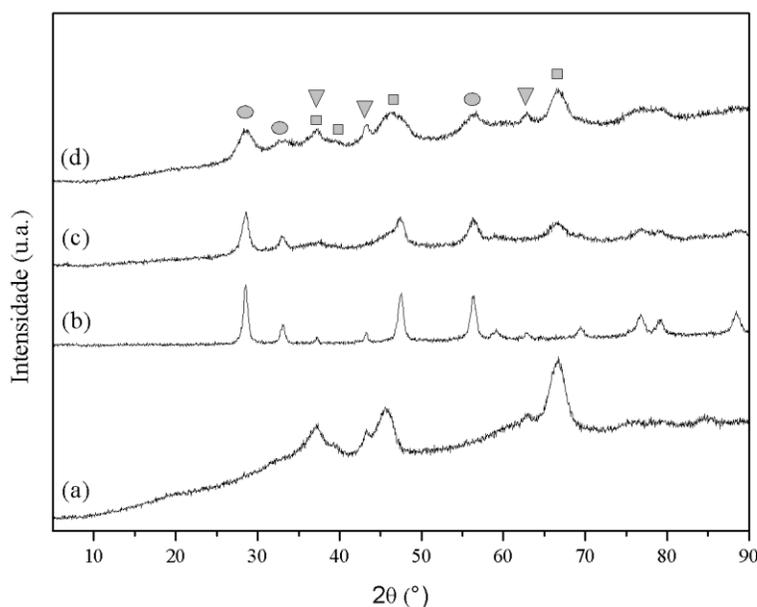


FIGURA 4.3 – Difratogramas das amostras contendo níquel. (a) Ni/Al, (b) Ni/Ce (c) Ni/Ce/Al, (d) Ni/Ce_{6A}/Al. (■) Al_2O_3 , (●) CeO_2 , (▼) NiO (γ - Al_2O_3 - PDF#10-0425; CeO_2 - PDF#34-0394; NiO - PDF#47-1049).

Segundo ROH *et al.*, 2003, os picos largos da γ -alumina podem sobrepor os do aluminato de níquel (NiAl_2O_4), impedindo sua detecção. Paralelamente LISBOA, 2005, propôs que essa proximidade dos picos de difração do NiO ($37,2^\circ$ e $43,2^\circ$) com os do NiAl_2O_4 ($37,0^\circ$ e $45,0^\circ$) e Al_2O_3 ($37,6^\circ$ e $45,8^\circ$) prejudica a identificação das fases (γ - Al_2O_3 - PDF#10-0425; NiO - PDF#65-2865; NiAl_2O_4 - PDF#10-0339). Os padrões JCPDS de difração de raios X são apresentados no Anexo A.4.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de tamanho de cristalito (d_p) mais representativos das amostras e os respectivos planos de bravais.

TABELA 4.3 - Valores de tamanho de cristalito do CeO_2 e NiO da amostras sintetizadas.

Amostras	d_p (nm)	
	CeO_2 (111)	NiO (200)
Ni/Al	-	10,5
CeO_2	32	-
Ni/Ce	33	13,1
Ce/Al	11,8	-
Ce_{3A}/Al	3,1	-
Ce_{6A}/Al	3,4	-
Ni/Ce/Al	11,9	10,3
Ni/ Ce_{6A}/Al	3,5	10,2

A literatura aponta que o tamanho de cristalito de CeO_2 suportado em Al_2O_3 encontra-se na faixa de a 6 a 20 nm, desconsiderando as diferenças relativas à natureza do sal precursor, condições de preparação e teor de CeO_2 empregado (APPEL *et al.*, 1997, FRÉTY *et al.*, 1996 e ELBABA *et al.*, 2011). No entanto, os valores de tamanho de cristalito indicados na Tabela 4.3 divergem dos valores da literatura, como também observado por MONTEIRO *et al.*, 1997. Desta forma, pequenos cristais de CeO_2 (fluorita), com $d_p < 6$ nm, são formados através da ancoragem de acetilacetato de cério ($\text{Ce}(\text{acac})_3$), mesmo após as 6 calcinações intermediárias, às quais as amostras foram submetidas durante a etapa de preparação.

A Tabela 4.4 apresenta os dados de composição obtidos por meio do DRX para as amostras Ce_{3A}/Al e Ce_{6A}/Al . O percentual observado foi de 5,9 e 11,1%, respectivamente,

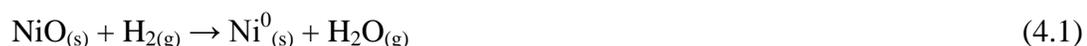
ou seja, cerca de 82% e 77% do percentual real de CeO₂ existente na amostra. O último resultado por exemplo, mostra que cerca de 23% do teor total de CeO₂ se encontra em uma fase amorfa ou com um tamanho de partícula não detectável por DRX, resultado similar ao obtido por MONTEIRO *et al.*, 1997.

TABELA 4.4 – Composição das fases determinada pelos resultados do DRX.

Amostras	d _{p,CeO2} (nm)	% nominal de CeO ₂	% CeO ₂ (DRX)
Ce _{3A} /Al	3,1	7,2	5,9
Ce _{6A} /Al	3,4	14,4	11,1

4.4 – REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMA (TPR)

A Figura 4.4 apresenta os perfis de redução dos catalisadores de níquel suportados em alumina e céria e seus respectivos suportes. RAJAGOPAL *et al.*, 1974, observaram que a alumina é um suporte irredutível independentemente das condições de redução. A redução do óxido de níquel é dada pela equação 4.1:



Pode-se observar um pico largo relativo à redução do NiO no catalisador Ni/Al que se desdobra em três ombros menores correspondentes às temperaturas de 570, 688 e 815 °C. Segundo ABAYOMI *et al.*, 2005, estes ombros menores correspondem a três espécies oriundas da interação entre a Al₂O₃ e o NiO: óxido de níquel mássico (*bulk*), óxido de níquel em alta interação com o suporte, e o último está relacionado à redução de aluminato de níquel (NiAl₂O₄), que é uma espécie de baixa atividade originada da inserção de NiO na rede da Al₂O₃.

A céria, em função de suas propriedades redox (Ce³⁺/Ce⁴⁺) oriundas da existência de diferentes vacâncias eletrônicas em sua rede cristalina, origina óxidos subestequiométricos (CeO_{2-x}) capazes de estocar oxigênio em atmosferas oxidantes e liberá-los em atmosferas redutoras (HOLMGREN, 1998). Portanto, o perfil de redução da céria é bimodal, de forma que o primeiro pico de redução corresponde à equação 2.19, relativa à formação de óxido não estequiométrico a partir de microcristalitos superficiais de

céria, de fraca interação, com vacâncias eletrônicas que possuem maior facilidade de redução. O segundo pico, mais expressivo, corresponde à redução estequiométrica da céria mássica, e da mudança do estado de oxidação de Ce^{4+} para Ce^{3+} . E a medida que a área específica da céria aumenta, com o conseqüente aumento do número de microcristalitos (já que a distribuição de tamanhos de cristalitos será deslocada para menos valores) o primeiro pico tenda a aumentar e o segundo a diminuir (ANEGGI *et al.*, 2006).



Para o catalisador Ni/Ce o perfil de TPR mostra um pico intenso a 335°C atribuído à redução do NiO. Neste mesmo pico pode observar-se a presença de um ombro que indica que há uma forte interação entre o NiO e o suporte. O pico menor localizado em 256°C corresponde a espécies de NiO de fraca interação com o suporte. Outra etapa de redução ocorre a 860°C que corresponde a redução estequiométrica do CeO_2 do suporte correspondente à equação 2.20 (PIREZ *et al.*, 2010).

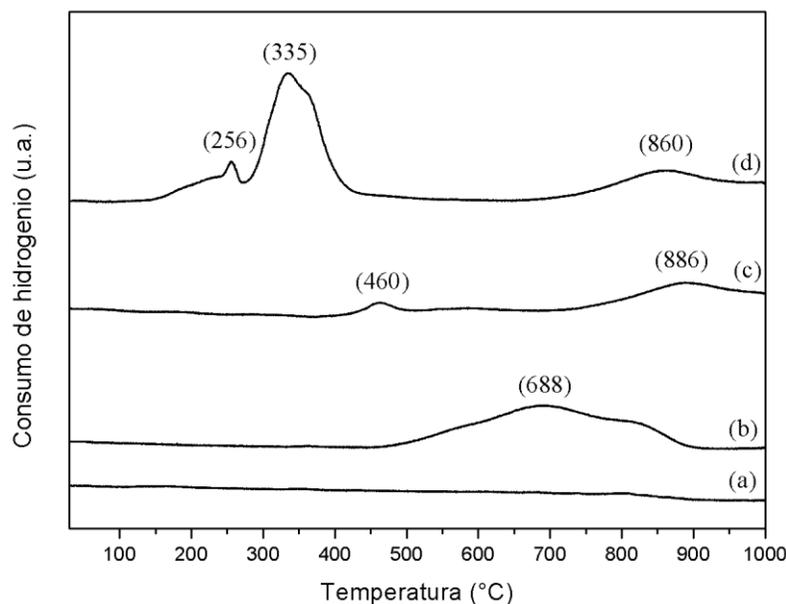


FIGURA 4.4 - Perfis de redução dos catalisadores de níquel suportado em alumina e céria e seus respectivos suportes. (a) Al_2O_3 , (b) Ni/Al, (c) CeO_2 e (d) Ni/Ce.

A Figura 4.5 apresenta os perfis de redução dos catalisadores promovidos pelo CeO₂ e seus respectivos suportes. Os suportes Ce/Al e Ce_{6A}/Al apesar de possuírem composições similares possuem perfis de redução totalmente distintos, o que evidencia o impacto do método de síntese nas suas propriedades estruturais e físico-químicas. Nota-se que o suporte Ce_{6A}/Al possui o seu primeiro pico de redução substancialmente maior o que segundo, diferentemente do suporte Ce/Al, no qual a céria está impregnada, o que segundo ANEGGI *et al.*, 2006 significa que a céria sintetizada por ancoragem (Ce_{6A}/Al) possui maior valor de área específica do que a céria impregnada (Ce/Al).

JOHNSON, 1987 propôs uma metodologia direta para estimar a área específica de CeO₂ (S_{Ce}) dispersa sobre a alumina, a partir da quantidade de H₂ consumido na redução das espécies superficiais de céria. O fator aqui adotado para estimar a área específica de céria a partir da quantidade de H₂ consumido (na redução superficial da céria) foi 1m² de CeO₂ para cada 4,2 μmol H₂, consumidos durante a redução, conforme obtido por PÉRRICHON *et al.*, 1994. A partir destes dado montou-se a Tabela 4.5 que mostra a fração de recobrimento da alumina com CeO₂ (θ_{Ce}), ou seja, a razão entre a área do óxido de cério (CeO₂) e a área total da amostra obtida na análise textural (S_{BET}). Os dados mostram a grande diferença nos valores de dispersão de CeO₂ (D_{Ce}) ao comparar as amostras sintetizadas via ancoragens sucessivas (Ce_{6A}/Al) e impregnação úmida (Ce/Al): nota-se que o primeiro método de síntese, apesar dos erros associados a essa estimativa, é irrefutavelmente mais eficiente no recobrimento da superfície da alumina.

TABELA 4.5 – Método direto para determinação da área de céria dispersa sobre a alumina (JOHNSON, 1987).

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	Consumo de H ₂ (μmol /g _{cat})	S _{Ce} (m ² /g)	S _{Al} [*] (m ² /g)	θ _{Ce}	D _{Ce} (%)	d _p (nm)
Al ₂ O ₃	159	-	-	159	-	-	-
Ce/Al	117	61,2	14,6	102,4	12,5	14	10,17
Ce _{6A} /Al	146	370,4	88,2	57,8	60,4	85,1	3,23

$$*S_{Al} = S_{BET} - S_{Ce}$$

MONTEIRO *et al.*, 1997, para o catalisador $\text{CeO}_2(21\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, sintetizado por 6 ancoragens sucessivas, obtiveram um valor de 66% de grau de recobrimento, inferior à faixa de 70-80% obtida por FRÉTY *et al.*, 1995, fato que os autores atribuíram à formação de aglomerados cristalinos que possivelmente foram formados durante as reações de ancoragem na etapa de síntese do catalisador.

Para os catalisadores metálicos, os perfis de TPR (Figura 4.5) mostram que a redução se inicia por volta de 400°C e continua até 900°C . O primeiro pico representa o NiO mais exposto ou mais acessível à redução, de fraca interação ou microcristalitos, enquanto a redução a temperaturas mais altas representa espécies NiO de alta interação com o suporte (ABAYOMI *et al.*, 2005). A presença de um pico de consumo de hidrogênio a 900°C deve-se à redução de espécies de CeO_2 de alta interação ou de aluminato de cério, CeAlO_3 (FU, 2004).

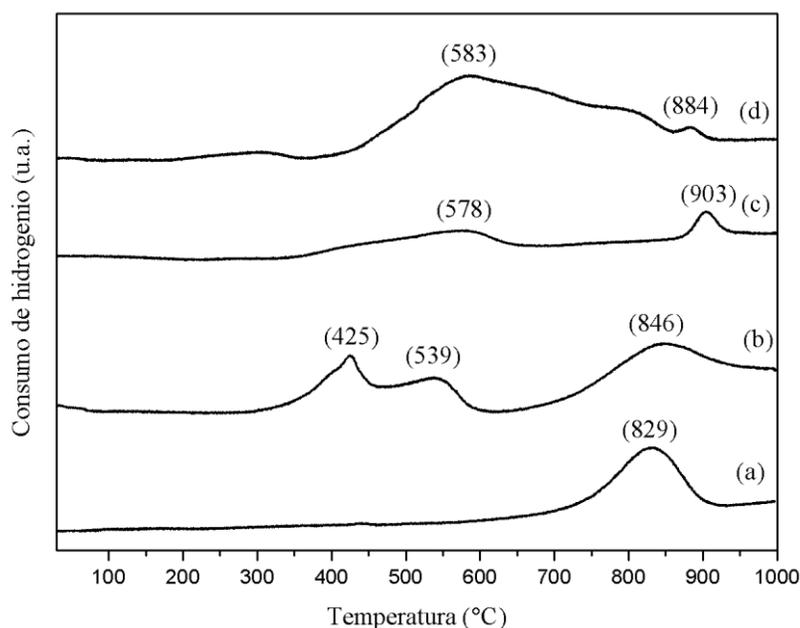


FIGURA 4.5 - Perfis de redução dos catalisadores promovidos por CeO_2 e dos seus respectivos suportes. (a) Ce/Al , (b) $\text{Ni}/\text{Ce}/\text{Al}$, (c) $\text{Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$ e (d) $\text{Ni}/\text{Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$.

A Tabela 4.6 apresenta os dados obtidos a partir dos experimentos de TPR e dos resultados do FRX, tais como a quantidade normalizada de hidrogênio consumido e o grau de redução para o NiO e o CeO_2 para todos os catalisadores metálicos conforme a estequiometria definida nas equações 4.1 e 2.20.

Os cristallitos de níquel tiveram alto grau de redução se aproximando da totalidade. Portanto, pode-se estabelecer a seguinte ordem no grau de redução da céria para os diferentes catalisadores: Ni/Ce_{6A}/Al > Ni/Ce/Al > Ni/Ce. Entretanto, ao tratar-se da redução da céria, houve uma distinção significativa entre estes valores. No catalisador Ni/Ce_{6A}/Al a céria foi dispersa na superfície da alumina por ancoragem e foram produzidos microcristalitos da ordem de 3 nm. No Ni/Ce/Al a céria foi dispersa sobre a alumina por impregnação ao ponto úmido e em Ni/Ce a céria (suporte) foi sintetizada por precipitação, o que originou uma distribuição de tamanho de cristallitos relativamente grande comparada aos demais. DAS *et al.*, 2009 observaram o menor grau de redução de catalisadores de cério com área específica mais baixa (cristallitos maiores) comparados aqueles com área específica mais elevada, que possuíam microcristallitos de CeO₂ (Anexo A.3).

TABELA 4.6 – Dados obtidos a partir do TPR dos catalisadores

Amostra	% Ni (FRX)	% CeO ₂ (FRX)	Consumo de H ₂ (mmol /g Ni)	Consumo de H ₂ (mmol /g CeO ₂)	GR _{Ni} (%)	GR _{CeO2} (%)
Ni/Ce	11,1	88,9	16,4	1,1	96	38
Ni/Al	10,9	-	16,7	-	98	-
Ni/Ce/Al	10,8	11,7	16,7	2,2	98	74
Ni/Ce _{6A} /Al	10,4	11,5	16,9	2,6	99	88

4.5 – DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO₂

O estudo qualitativo e quantitativo dos sítios básicos da céria foi feito por meio das análises de dessorção a temperatura programada de CO₂. Os perfis de dessorção de CO₂ dos suportes são apresentados na Figura 4.6 divididos em duas regiões, respectivamente Figuras (a) e (b). Ao observar-se a Figura 4.6(a) nota-se que o pico de dessorção referente à alumina (95°C) e o primeiro pico de dessorção referente ao CeO₂ (127°C) apresentam proximidade, e o valor do pico da amostra Ce/Al apresenta um pequeno deslocamento em

relação a alumina provavelmente em função da presença de cristalitos de CeO₂ de maior diâmetro.

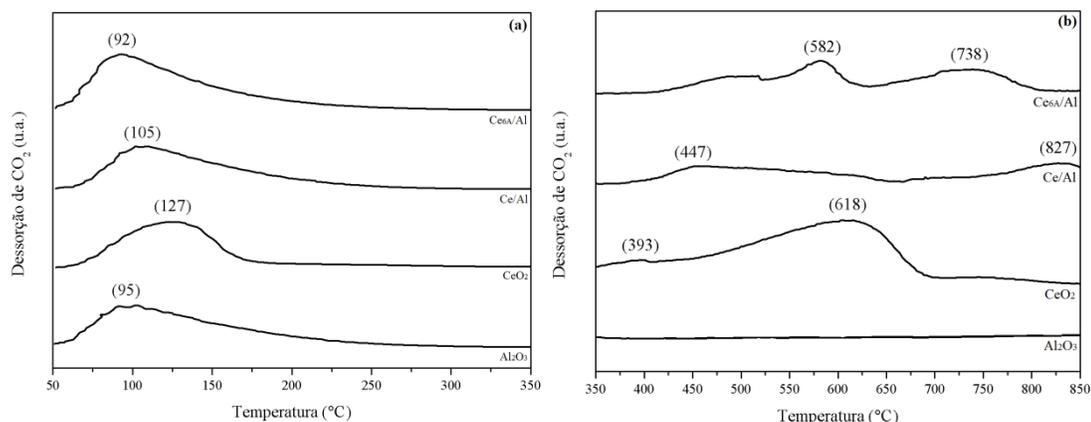


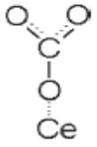
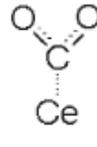
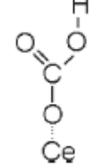
FIGURA 4.6 – Perfis de dessorção de CO₂ dos respectivos suportes.

APPEL *et al.*, 1997 observaram três picos de dessorção de CO₂ nos suportes com céria, indicando a presença de pelo menos três espécies distintas de CeO₂ presentes na superfície da alumina. Por meio de estudos utilizando FTIR de CO₂, estes autores concluíram que o primeiro pico estava relacionado à formação de íons hidrogenocarbonato ligados à alumina e a carbonatos monodentados, o segundo pico corresponderia aos íons carboxilato e o terceiro a carbonatos polidentados internos. MARTÍNEZ-ARIAS *et al.*, 2000 obtiveram resultados similares trabalhando com sistemas do tipo CeO₂/Al₂O₃. RABELO, 2013, relacionou as seguintes variáveis: faixa de temperatura dos picos de dessorção de CO₂, força de interação entre o sítio e CO₂, e natureza dos sítios básicos da céria, e sugeriu que os picos entre $92 \leq T \leq 127$ °C são referentes a sítios de baixa alcalinidade, $393 \leq T \leq 582$ °C a sítios de média alcalinidade e $628 \leq T \leq 827$ °C a sítios de alta alcalinidade. A Tabela 4.7 apresenta os dados obtidos a partir do TPD de CO₂ dos suportes, o que inclui: fórmula estrutural do complexo ativado formado entre a céria e o CO₂, temperatura de máximo dos picos de dessorção (T_p) e natureza dos sítios básicos da céria.

Estes dados estão em concordância com a literatura que sugere que a adsorção de CO₂ a temperatura ambiente gera espécies superficiais altamente estáveis sobre a céria, inclusive em temperaturas próximas aos testes catalíticos, o que corrobora a importância do pré-

tratamento antes de qualquer análise para minimizar o efeito de recobrimento dos sítios de CeO₂ com as diferentes espécies de carbonato.

TABELA 4.7 - Dados obtidos pelo TPD de CO₂ dos suportes.

Espécies	Fórmula estrutural (APPEL <i>et al.</i> , 1997)	T _p (°C)			Natureza dos sítios de CeO ₂ (RABELO, 2013)
		CeO ₂	Ce/Al	Ce _{6A} /Al	
Carbonatos monodentados		127	105	92	Baixa alcalinidade
Carboxilato Inorgânico					
Hidrogenocarbonato		393	447	582	Média alcalinidade
Carbonatos polidentados internos	-	628	827	738	Alta alcalinidade

Uma estimativa para se obter a dispersão da céria é realizar o cálculo por meio da quantidade de CO₂ quimissorvido sobre seus sítios básicos de baixa (carbonatos monodentados e carboxilatos inorgânicos) e média alcalinidade (hidrogenocarbonatos), já que os carbonatos polidentados internos são espécies *bulk* e não devem ser levados em consideração nas estimativas de dispersão (Tabela 4.8). A metodologia empregada é explicitada no Apêndice A.5.

Cabe salientar que ambos os métodos para cálculo da dispersão de céria são estimativas, e, portanto, apresentam erros associados a considerações e simplificações

assumidas. Entretanto, os valores obtidos por meio do TPR (85%) e do TPD de CO₂ (82%) estão próximos, o que indica que o método de ancoragem realmente promove uma alta dispersão do CeO₂ sobre a alumina.

TABELA 4.8 - Estimativa direta do grau de recobrimento, dispersão e tamanho de partícula de CeO₂ utilizando dados obtidos por meio das análise de TPD de CO₂.

Suportes	μmol/g _{Cat}	μmol/g _{CeO2}	S _{Ce} * (m ² /g)	θ _{Ce}	D _{Ce} (%)	d _p (nm)
CeO ₂	124,8	124,8	36,0	-	-	28,2
Ce/Al	8,9	80,7	23,3	14,7	15.2	9.9
Ce _{6A} /Al	39,2	353,1	102	64,2	82	3.2

*Calculado a partir de μmol CO₂/g_{CeO2}.

4.6 – QUIMISSORÇÃO DE H₂

A medida de dispersão metálica de níquel (D_{Ni}) para os catalisadores, calculada pela quimissorção, é apresentada na Tabela 4.9. Notamos que os valores de dispersão obedecem à seguinte ordem: Ni/Al > Ni/Ce/Al > Ni/Ce_{6A}/Al > Ni/Ce. MONTEIRO *et al.*, 1997 observaram que a quimissorção de H₂ sobre CeO₂ é desprezível em relação à quimissorção sobre a fase metálica. A Tabela 4.9 apresenta os valores de dispersão metálica (D), área metálica (S_{Ni}) e diâmetro de partícula metálica (d_{pNi}) calculados para o níquel a partir dos dados da quimissorção.

TABELA 4.9 – Dados de dispersão metálica dos catalisadores.

Amostras	% Ni (FRX)	Grau de redução (%)	Consumo de H ₂ (μmol /gNi)	D _{Ni} (%)	S _{Ni} (m ² /g _{Ni})	d _{pNi} (nm)
Ni/Al	11,1	96	63,9	11,8	79,0	8,6
Ni/Ce	10,9	98	37,3	6,8	46,5	14,8
Ni/Ce/Al	10,8	98	58,6	10,8	73,9	9,4
Ni/Ce _{6A} /Al	10,4	99	54,8	10,4	71,8	9,7

DIAS, 2005 e KIMURA *et al.*, 2006 observaram uma melhor dispersão em catalisadores de níquel suportados em alumina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) do que nos catalisadores promovidos do tipo $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Uma possível explicação é a ocorrência da migração de espécies não-estequiométricas de céria, CeO_{2-x} , originadas durante a etapa de redução do catalisador para a superfície do metal recobrando-o, fato que impediria a adsorção de H_2 sobre os sítios recobertos por CeO_2 . Já a menor dispersão de níquel no catalisador Ni/Ce pode ser justificada por dois fatores: o primeiro é a menor área específica. O segundo é ocorrência de uma forte interação entre o níquel e a céria, atribuída ao efeito de SMSI (*Strong Metal Surface Interaction*). As partículas de níquel sofrem modificações morfológicas quando submetidas a temperaturas de redução iguais ou superiores a $500\text{ }^\circ\text{C}$, além disso, o contato entre o níquel e a CeO_2 não estequiométrica (formada durante a redução) intensifica-se de forma que as partículas metálicas são recobertas pelas espécies de CeO_{2-x} , conforme a Figura 4.7 (CABALLERO *et al.*, 2010).

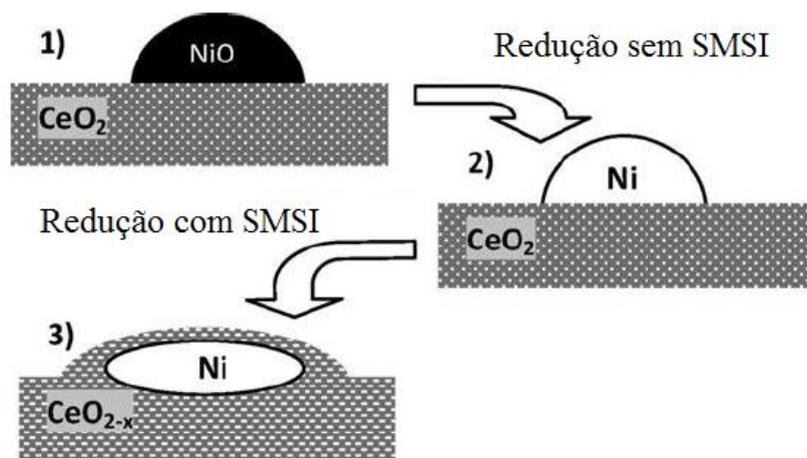


FIGURA 4.7 – Esquema da evolução morfológica do cristalitos de níquel suportados em CeO_2 durante a etapa de redução e o efeito do SMSI. Adaptado de CABALLERO *et al.*, 2010.

Para verificar se houve a ocorrência de SMSI no catalisador Ni/Ce foram realizadas duas análises adicionais de quimissorção com temperaturas de redução a $300\text{ }^\circ\text{C}$. A primeira para o catalisador Ni/Ce e a segunda para o catalisador Ni/Al para comparação. Estes resultados podem ser vistos no Apêndice A.2.2. O catalisador Ni/Al não apresentou quimissorção de H_2 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, o que era esperado já que sua temperatura de redução

segundo a análise de TPR é próxima de 550 °C. Por outro lado, o catalisador Ni/Ce apresentou uma dispersão de níquel de 49% a 300°C e 6,8% a 550 °C; esta perda acentuada de área ativa indica que além da perda de área por sinterização das partículas de níquel ocorre SMSI durante a redução a 550 °C (CABALLERO *et al.*, 2010). As retas de quimissorção são apresentadas no Anexo A.2.2.

4.7 – ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO ULTRAVIOLETA VISÍVEL (DRS UV-VIS)

A função *Schuster-Kubelka-Munk* (SKM), expressa pela equação 4.2, foi usada para apresentar todos os espectros, ao invés da absorbância aparente (A), onde a reflectância (R) é definida pela equação 4.3.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4.2)$$

$$R = 10^{-A} \quad (4.3)$$

Todos os espectros apresentaram valores de F(R) menores do que a unidade, indicando ausência de reflectância especular nas amostras. Óxido de magnésio foi usado como referência em todos os espectros, permitindo dessa maneira, avaliar o estado químico do níquel e do cério.

A Figura 4.8 apresenta os espectros de UV-Vis de todas as amostras sintetizadas e seus respectivos suportes. O espectro da alumina pura apresentou duas bandas em 231 e 350 nm relativas as transições em suas bandas p-p. Na amostra Ni/Al nota-se o desaparecimento das bandas da alumina indicando que houve interação entre o NiO e a Al₂O₃ e o aparecimento das bandas nos comprimentos de onda 250 e 310 nm característicos da transferência de carga Ni²⁺O²⁻; a primeira banda pode ser atribuída à forte interação entre o NiO e os íons Al³⁺, oriunda da dissolução da alumina durante a etapa de impregnação do NiO, enquanto a segunda tem origem nas transições d-d das espécies de NiO que possuem fraca interação com o suporte (DAMYANOVA *et al.*, 2011).

A céria tem como característica forte adsorção no intervalo de UV (200-380 nm), dessa forma nota-se nesta região um pico alargado típico desse material; outra característica é a presença de um bordo situado em 400 nm. Nota-se no suporte CeO_2 a presença de três bandas acentuadas em 236, 280 e 376 nm. As duas primeiras bandas estão relacionadas à transição de transferência de carga (coordenação baixa) de $\text{Ce}^{3+}/\text{O}^{2-}$ e $\text{Ce}^{4+}/\text{O}^{2-}$, respectivamente. A banda de absorção em maior comprimento de onda, 376 nm, corresponde à transição entre as bandas de valência e de condução típica de óxidos semicondutores (MARTÍNEZ-ARIAZ, 2000). Nas amostras onde a céria está suportada sobre Al_2O_3 não são observados os picos relativos à céria; este fato provavelmente está relacionado ao método de preparação das amostras, já que a céria presente no catalisador $\text{Ni}/\text{Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$ possui um diâmetro de partícula de 3,4 nm e este valor está abaixo do limite de detecção do equipamento. A presença do aluminato de níquel caracterizado pela bandas situadas em 500 e 635 nm, não foi detectada em nenhum dos espectros o que corrobora a teoria de que ele somente é formado em temperaturas de calcinação mais elevadas do que as utilizadas nesta dissertação (DAMYANOVA *et al.*, 2011).

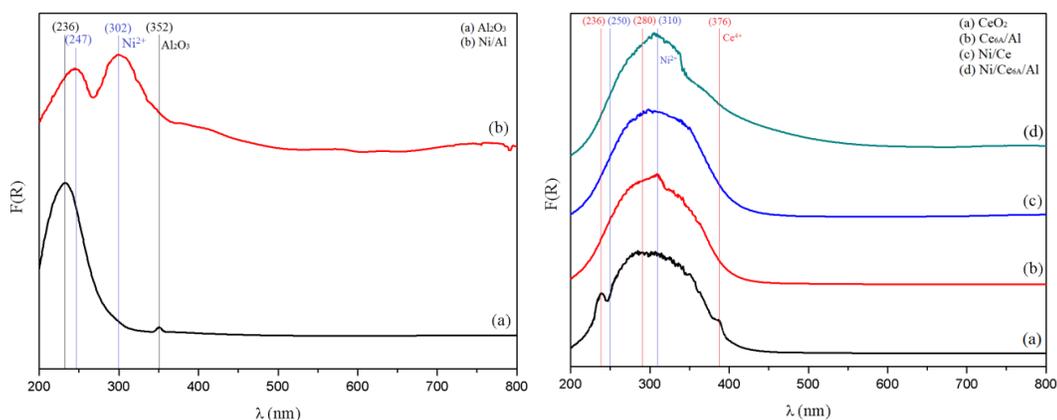


FIGURA 4.8 - Espectros de UV-Vis das amostras sintetizadas e seus respectivos suportes.

A partir dos dados do DRS UV-Vis obteve-se a Figura 4.9, que é um gráfico para a estimativa da energia de borda (*band gap energy*) dos sistemas com céria, já que a mesma possui propriedades de condução em função de suas vacâncias eletrônicas ($\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$). Esta energia é estimada projetando-se uma reta na porção linear da curva $[F(R) \cdot h\nu]^2 \times h\nu$, onde h é constante de Planck e ν é a frequência, verificando-se sua intersecção com o eixo das

abscissas. A energia de borda é um dado importante, pois fornece uma estimativa do estado de agregação da céria no sistema, já que a quantidade de energia de borda é inversamente proporcional ao tamanho de partícula da céria (GOHARSHADI *et al.*, 2011).

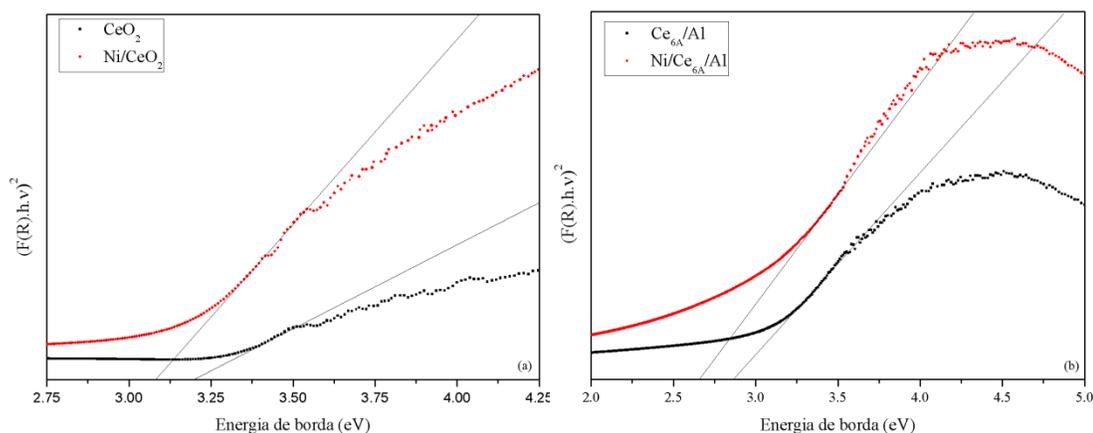


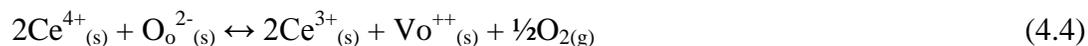
FIGURA 4.9 – Transformação do espectro de DRS para obter a energia de borda de absorção das espécies de CeO_2 .

GOHARSHADI *et al.*, 2011, apresentaram uma metodologia para estimar o diâmetro de partícula de diferentes espécies de CeO_2 a partir do valor da energia de borda obtida em gráficos como os mostrados nas Figuras 4.9(a) e 4.9(b).

A Tabela 4.10 apresenta os valores de tamanho de partícula calculados por meio desta metodologia para os suportes CeO_2 e Ce_{6A}/Al , comparando-os aos valores obtidos pelas análises de DRX. Como observado, os valores foram muito similares aos obtidos pelas análises de DRX, indicando que a metodologia é adequada aos sistemas; cabe salientar que sutis mudanças nos valores de energia de borda indicam profundas mudanças na coordenação do óxido de cério, visto que o equilíbrio entre os íons $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ afeta profundamente as propriedades eletrônicas e de coordenação, as quais estão atreladas às vacâncias na rede cristalina da céria responsáveis pelas suas propriedades de OSC.

A equação 4.4 apresenta o equilíbrio de oxirredução relacionado a diferentes coordenações do cério, onde O_o^x é oxigênio atômico presente na rede cristalina da céria e

$V_{O^{++}}$ são as vacâncias eletrônicas originadas durante a liberação do oxigênio molecular para o ambiente reacional (RABELO, 2013).



Portanto, o DRS mostrou que o método de preparação da céria para os suportes: CeO_2 (via precipitação) e Ce_{6A}/Al (via recobrimento por ancoragens sucessivas), impacta significativamente no tamanho dos cristalitos de CeO_2 , na fase *bulk*, e pode-se naturalmente, estabelecer-se uma analogia entre o tamanho desses cristalitos e aqueles presentes na superfície do material (RABELO, 2013 e RESENDE *et al.*, 1999).

TABELA 4.10 – Energias de borda e diâmetros de partícula de CeO_2 obtidos pela transformação do espectro de DRS e pela metodologia de GOHARSHADI *et al.*, 2011.

Suportes	Energia de borda (eV)	d_{pDRS} (nm)	d_{pDRX} (nm)
CeO_2	3,2	31	32
Ce_{6A}/Al	2,9	3,3	3,4

Nas amostras com níquel, pode notar-se que ocorreu uma diminuição dos valores das energias de borda das amostras Ni/Ce, 3,08 eV, e Ni/Ce/Al, 2,72 eV, em relação aos suportes em função da inserção de Ni^{2+} na rede cristalina da céria. Este fato indica que ocorrem interações eletrônicas entre a CeO_2 e o NiO devido a mudanças nas propriedades de condução da céria (CABALLERO *et al.*, 2010).

4.8 – TESTE DE CAPACIDADE DE ARMAZENAGEM DE OXIGÊNIO (OSC)

Os resultados para a medição da capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) dos catalisadores são apresentados na Tabela 4.11.

TABELA 4.11 - Resultados obtidos pela técnica de capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC) para os catalisadores de Ni/Ce, Ni/Ce/Al e Ni/Ce_{6A}/Al.

Catalisadores	$\mu\text{mol O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$	$\mu\text{mol O}_2/\text{g}_{\text{CeO}_2}$
Ni/Ce	171,2	197,4
Ni/Ce/Al	78,2	667,2
Ni/Ce _{6A} /Al	121,4	1053,8

Pelos valores da Tabela 4.11 averigua-se que o método de preparação do CeO₂ produz grandes diferenças na capacidade de armazenagem de O₂. Cabe salientar que esta é uma técnica de análise superficial e que no caso dos catalisadores promovidos com céria, o oxigênio quimissorve principalmente na céria que recobre a alumina. Em função da alta dispersão de CeO₂ sobre o suporte preparado por ancoragem (Ni/Ce_{6A}/Al), há uma grande diferença nos valores de capacidade de OSC (por grama de CeO₂) entre este catalisador e os demais. YAO *et al.*, 1984, em um estudo similar para catalisadores do tipo CeO₂/Al₂O₃, observou que há perda significativa da capacidade de armazenagem de O₂ quando há diminuição da dispersão. Como observado na Tabela 4.11, o catalisador Ni/Ce apresenta um valor de capacidade de armazenagem de O₂ (por grama de CeO₂) substancialmente mais baixo; este fato está relacionado majoritariamente a dois fatores: a menor área específica e o baixo grau de redução do CeO₂ (38%). Portanto, a quantidade de céria não estequiométrica formada é substancialmente menor. As equações 2.19 e 2.20 mostram as reações que ocorrem durante a estocagem de O₂ nas partículas de CeO₂ (ANEGGI *et al.*, 2006).

Como citado previamente, as propriedades redox da céria estão relacionadas ao equilíbrio da equação 4.4, que pode ser tratada como uma reação ácido-base, já que as espécies Ce⁴⁺ são sítios ácidos de Lewis, pelo fato de possuírem vacâncias em sua rede eletrônica, e as espécies Ce³⁺ sítios básicos. Portanto, é visível a existência de uma relação entre a propriedade de OSC e estes sítios, já que ambos estão presentes no mesmo equilíbrio.

A Figura 4.10 apresenta uma relação entre a capacidade de OSC e a quantidade de CO₂ quimissorvida sobre a céria. Pelo gráfico pode-se verificar que o aumento na quantidade de CO₂ implica em um aumento na quantidade de oxigênio armazenado (OSC). Portanto, a capacidade de OSC da céria tende a acompanhar o aumento do número de sítios básicos da céria (Ce³⁺), indicando que o equilíbrio ácido-base Ce⁴⁺/Ce³⁺ é essencial para as propriedades de armazenagem de oxigênio nas espécies não-estequiométricas (RABELO, 2013).

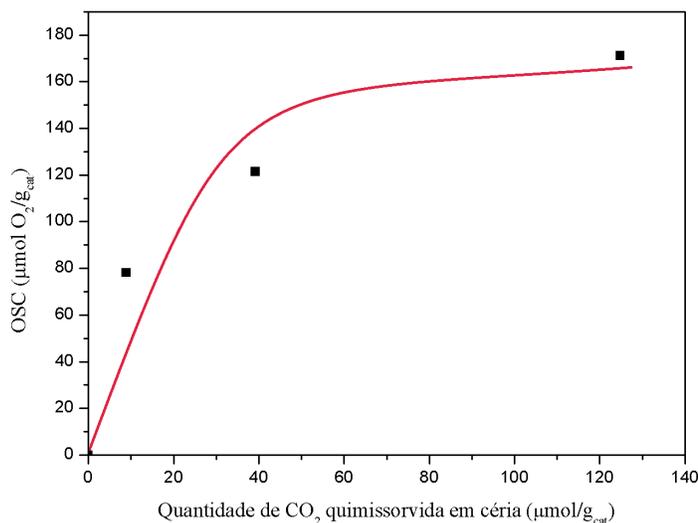


FIGURA 4.10 – Relação entre a capacidade de OSC das diferentes amostras e a quantidade de CO₂ quimissorvida sobre a céria.

4.9 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DAS HIDROXILAS SUPERFICIAIS DA ALUMINA

A Figura 4.11 apresenta os resultados obtidos pela espectroscopia na região do infravermelho, na faixa de 4000-3000 cm⁻¹, para monitoramento das bandas de absorção características das hidroxilas superficiais da alumina. Observou-se que, à medida que a reação de ancoragem avançou, a intensidade dos sinais das bandas diminuiu, o que sugere o

consumo das hidroxilas devido à reação de ancoragem com o acetilacetato de cério (como ilustrado anteriormente na Figura 4.1).

KNOZINGER *et al.*, 1978 afirmam que as hidroxilas com maiores valores de frequência de bandas de absorção ($3800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) possuem caráter básico enquanto, que as hidróxilas de menor valor de frequência ($3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) possuem caráter ácido.

ROB VAN VEEN *et al.*, 1989 classificaram os acetilacetatos de metais de transição segundo suas propriedades ácido-base classificando-os em complexos insensíveis a ácidos e bases, sensíveis a bases, a ácidos ou ambos. APPEL *et al.*, 1997 demonstraram que o acetilacetato de cério é sensível a bases e ácidos, sendo mais sensível aos primeiros.

MONTEIRO *et al.*, 2001 notaram que a reação iniciou-se primeiramente com as hidroxilas nas bandas com maior valor de frequência seguidas pelas bandas de menor valor de frequência. Portanto o $\text{Ce}(\text{acac})_3$ foi ancorado por meio da reação com os grupos hidroxila superficiais da alumina, fato evidenciado pela diminuição da intensidade das bandas hidroxila. Em primeira instância, na hidroxilas básicas de maiores frequências de absorção ($3800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) seguidas pelas hidroxilas ácidas de menor frequência de absorção ($3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) menos reativas.

Nota-se que praticamente todas as hidroxilas básicas são consumidas nas três primeiras ancoragens sucessivas, Ce_{3A}/Al (b). Nas três ancoragens seguintes, todas as hidroxilas básicas são consumidas e há uma quantidade residual das hidroxilas ácidas que corresponde a aproximadamente $3\text{ OH}^-/\text{nm}^2$, já que a teor de CeO_2 de 13% (para o catalisador) consumiria cerca de $7\text{ OH}^-/\text{nm}^2$. Entretanto, APPEL *et al.*, 1997 e RESENDE *et al.*, 1999 observaram que utilizar valores superiores a 13% implica em perda de área específica, e diminuição de volume de poros, do catalisador devido á formação de aglomerados cristalinos de CeO_2 .

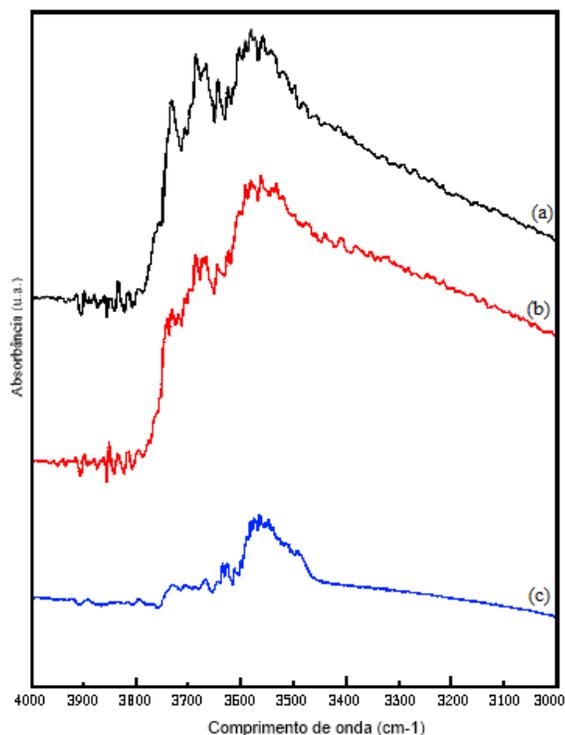


FIGURA 4.11 – Espectros de infravermelho (FTIR) na região de absorção dos grupos hidroxila superficiais da alumina. (a) Al_2O_3 , (b) $\text{Ce}_{3\text{A}}/\text{Al}$ e (c) $\text{Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$.

4.10 – REAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPSR)

Buscou-se avaliar, através da análise de TPSR, o perfil de distribuição dos produtos em função da temperatura e a compreensão das possíveis rotas reacionais envolvidas, assim como a estabilidade de produtos e reagentes. A seguir, é apresentado um levantamento das principais reações envolvidas para a melhor compreensão dos perfis reacionais obtidos.

Estudos de reação superficial a temperatura programada foram feitos utilizando a razão estequiométrica, $R=1,5$, para a oxidação parcial de propano (equação 2.15) onde R representa a razão molar entre oxigênio e propano.



Entretanto, deve explicitar-se algumas reações que são muito representativas para o estudo de TPSR, estas são: a oxidação total do propano (2.11), a reforma a vapor em médias (2.12) e altas temperaturas (2.13) e a reforma seca (2.14) (FARIA *et al.*, 2008).



A reação de desproporcionamento do monóxido de carbono (2.4) é de notória importância, já que esta é a principal responsável pela desativação dos catalisadores de níquel em função de sua característica inerente de sofrer uma acentuada deposição de coque comparado aos catalisadores de metais nobres (MALLET *et al.*, 1996).



A reação de deslocamento gás-água (WGS) é uma reação espontânea favorecida pelas propriedades redox da céria como promotora, podendo ocorrer em uma ampla faixa da escala de temperatura estudada, favorecendo a minimização de CO (RAO, 2003).



A Figura 4.12 apresenta o perfil de TPSR do catalisador Ni/Al₂O₃.

- (i) a primeira de 300 a 535°C, em que ocorre somente oxidação total (2.11);
- (ii) de 535 a 636°C, onde ocorre reforma a vapor (2.12 e 2.13) e oxidação total (2.11);
- (iii) de 636 a 900°C, em que ocorrem as reações de reforma a vapor (2.12 e 2.13), oxidação total (2.11) e reforma seca (2.14).

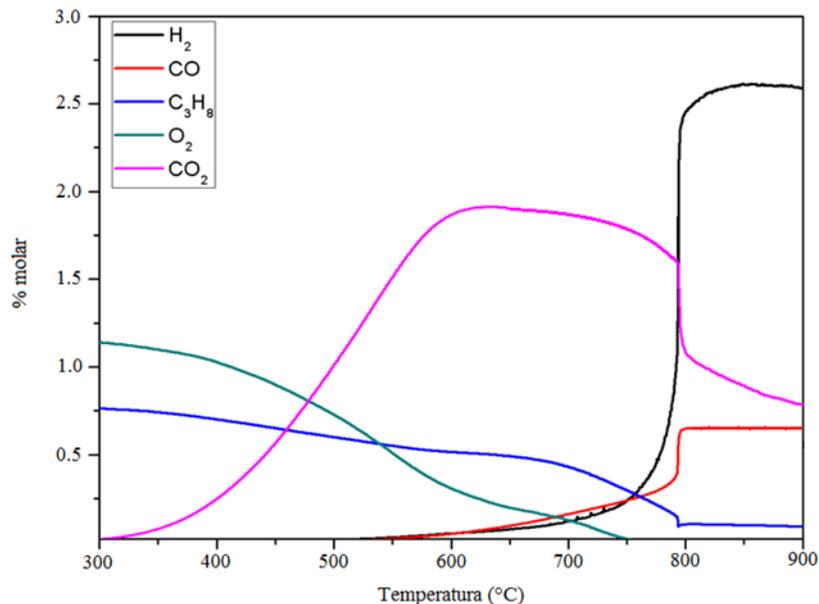


FIGURA 4.12 – Perfil de TPSR do catalisador Ni/Al.

FARIA *et al.*, 2008 conduziram estudos sobre o mecanismo da reação de oxidação parcial do propano sobre catalisadores de Pd/CeO₂/Al₂O₃. Para a relação O₂/propano = 2,5, estes autores observaram que o consumo de propano teve início próximo a 250 °C e caiu abruptamente em 427 °C. A concentração de oxigênio no meio reacional decresceu até seu consumo completo. Somente a partir deste ponto, quando a atmosfera está deficiente em oxigênio, CO e H₂ começaram a ser formados via reações de reforma. Diante desta sequência de reações, eles concluíram que a oxidação parcial do propano sobre o catalisador de Pd dava-se via mecanismo indireto, ou seja, em uma atmosfera deficiente em oxigênio. AYABE *et al.*, 2003 e MAILLET *et al.*, 1996 fizeram a mesma observação para catalisadores Ni/Al₂O₃. Portanto, com base na literatura e nos perfis de TPSR obtidos no presente trabalho, acredita-se que o mecanismo de oxidação parcial do propano sobre catalisadores de níquel ocorre por via indireta.

O perfil reacional do catalisador Ni/Ce é apresentado na Figura 4.13, a qual apresenta três regiões distintas:

- (i) a primeira de 300 a 478°C, em que ocorre somente oxidação total (2.11);
- (ii) de 478 a 495°C ocorrem reforma a vapor (2.12 e 2.13) e oxidação total (2.11);
- (iii) de 495 a 670°C, em que ocorrem a reforma a vapor (2.12 e 2.13), oxidação total (2.11) e reforma seca (2.14).

(iv) de 670 a 900°C, adicionalmente é observada a diminuição da intensidade do sinal de hidrogênio.

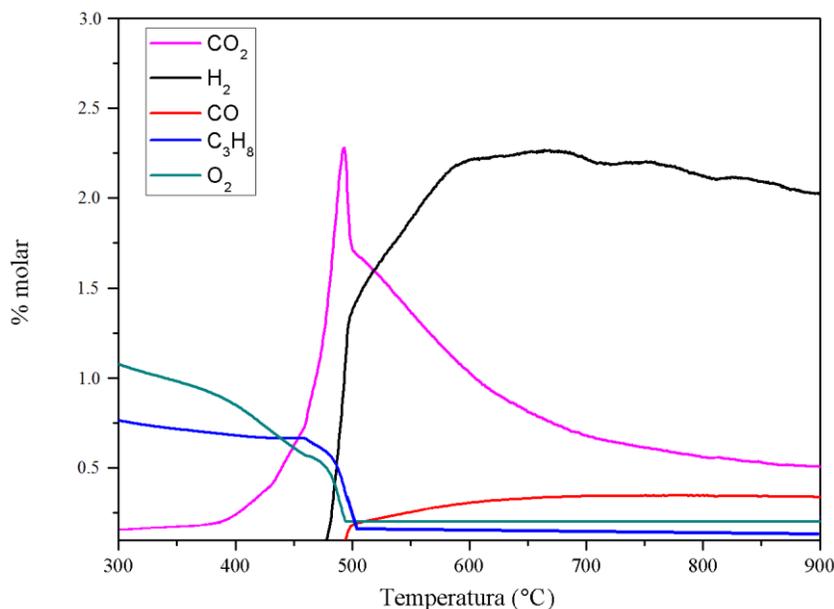


FIGURA 4.13 – Perfil de TPSR do catalisador Ni/Ce.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam os perfis reacionais dos catalisadores suportados em alumina e promovidos por céria, respectivamente Ni/Ce/Al e Ni/Ce_{6A}/Al.

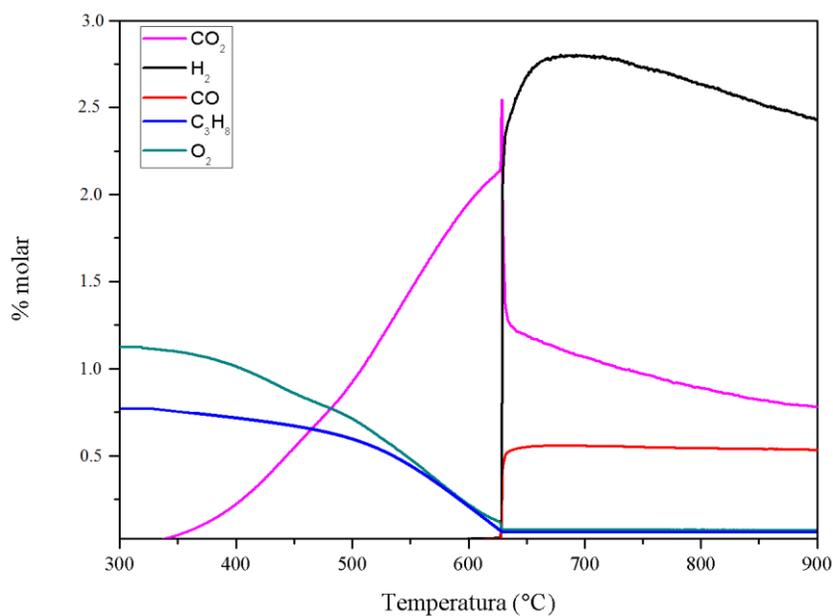


FIGURA 4.14 – Perfil de TPSR do catalisador Ni/Ce/Al.

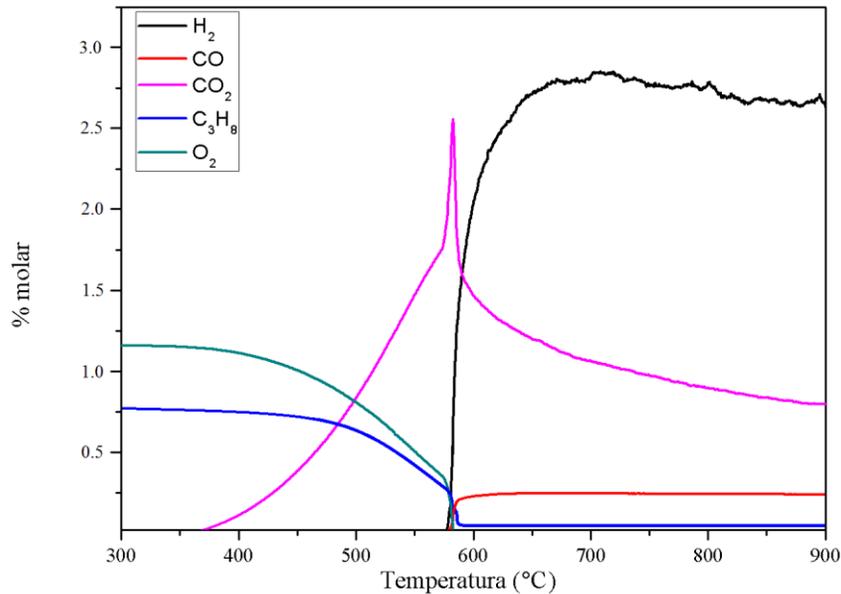


FIGURA 4.15 – Perfil de TPSR do catalisador Ni/Ce_{6A}/Al.

Os perfis reacionais para ambos os catalisadores promovidos por céria são similares, o que indica que não ocorreram mudanças na sequência de reações do mecanismo, e, que portanto, o método de deposição da céria sobre a alumina (impregnação x ancoragem) não tem grande influência sobre o mecanismo de reação observado nestes testes transientes (com variação de temperatura).

Em ambos os catalisadores, os perfis apresentam dois intervalos de temperatura: o primeiro intervalo, em que ocorre somente a oxidação total (2.11), encontra-se entre 342 e 660°C para o catalisador Ni/Ce/Al e de 372 a 577°C para o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al. No segundo intervalo, são observadas as reações de reforma a vapor (2.12 e 2.13) e reforma seca (2.14), e embora os perfis apresentem comportamentos similares entre si, nota-se um deslocamento de cerca de 70°C (para menores temperaturas) do catalisador Ni/Ce_{6A}/Al em relação ao catalisador Ni/Ce/Al. Este fato está relacionado à alta dispersão de CeO₂ no catalisador ancorado Ni/Ce_{6A}/Al, que intensifica a ação promotora da céria devido ao maior valor de capacidade de armazenagem de oxigênio por grama de catalisador (FARIA *et al.*, 2008). Outro fato relevante é a diminuição do sinal de H₂ nos catalisadores promovidos por cério em temperaturas superiores a 690 °C, que pode estar relacionado à oxidação do H₂ pelo CO₂ na reação de deslocamento gás-água reversa (RWGS), o que explicaria a redução do sinal do CO₂ e o aumento expressivo do sinal do CO. Portanto, ao se realizar os testes

catalíticos isotérmicos, a faixa de temperatura empregada foi limitada ao intervalo de 500 a 700 °C, a fim de evitar perdas na seletividade a H₂ e aumentos na seletividade a CO (BRADFORD, 1996).

A Tabela 4.12 apresenta os valores de temperatura *light-off* (temperatura em que a produção de H₂ atinge 50% do valor final) e capacidade de armazenagem de O₂ para os diferentes catalisadores. Cabe salientar que o catalisador Ni/Al, por não possuir céria em sua composição, foi considerado com capacidade de armazenagem de oxigênio nula.

TABELA 4.12 – Valores de temperatura *light off* dos diferentes catalisadores.

Catalisador	μmol O ₂ /g _{cat}	Temperatura (°C)
Ni/Al	0	798
Ni/Ce	171,2	493
Ni/Ce/Al	78,2	662
Ni/Ce _{6A} /Al	121,4	581

A partir dos dados da Tabela 4.12 foi obtida uma relação linear entre a capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC) e a temperatura *light off* do propano (T_{light off}), que é ilustrada na Figura 4.16.

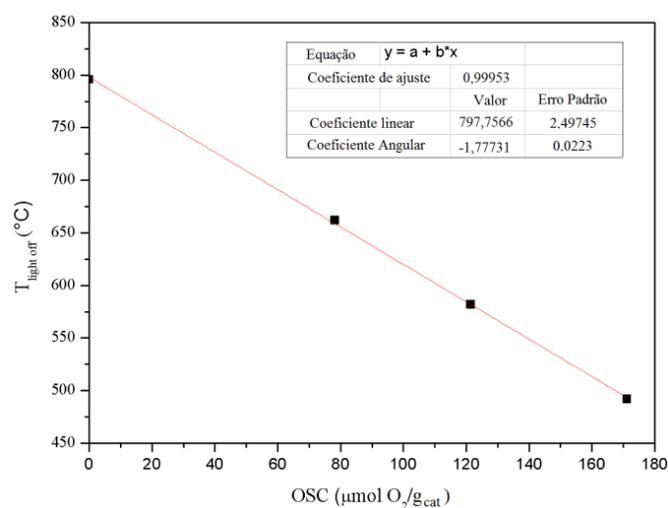


FIGURA 4.16 – Relação linear entre a T_{light off} do propano e a capacidade de armazenagem do oxigênio (OSC).

Esta relação é uma evidência de que o oxigênio armazenado e então liberado quando o ambiente está deficiente em oxigênio, favorece a reação de oxidação parcial do propano. A Figura 4.17 é um modelo morfológico dos sistemas Ni/CeO₂/Al₂O₃ (Ni/Ce/Al e Ni/Ce_{6A}/Al) para ilustrar a liberação de O₂ pelo CeO₂, em ambiente deficiente em O₂, durante a oxidação parcial de propano

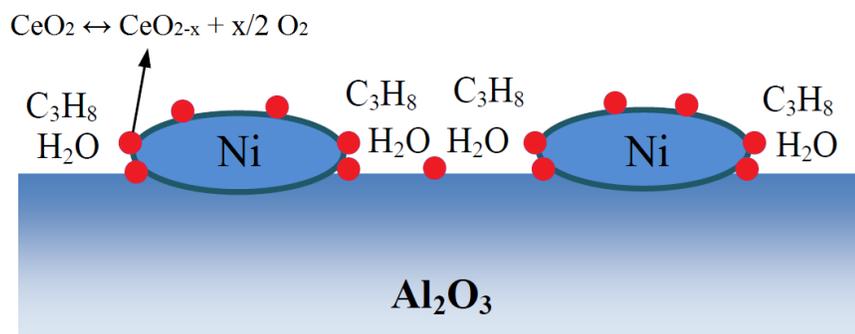


FIGURA 4.17 – Modelo ilustrativo para explicar a liberação de O₂ pelo CeO₂ em ambiente deficiente em O₂ durante a oxidação parcial de propano nos catalisadores de Ni/Ce/Al e Ni/Ce_{6A}/Al.

A maior $T_{\text{light off}}$ do propano constatada no catalisador Ni/Al pode estar relacionada a outro fator além da ausência de capacidade de OSC. LISBOA, 2005 observou que na oxidação parcial de gás natural a presença de espécies de forte interação, como o aluminato de níquel (NiAl₂O₄), diminui a atividade do catalisador. ROSS *et al.*, 1978 observaram que os sítios de Ni/Al₂O₃ e NiAl₂O₄ possuem valores distintos de atividade para a reação de reforma seca do metano. Portanto, a presença de espécies de forte interação pode dificultar o processo de oxidação parcial. A céria, além de possuir propriedades de OSC, tem ação como estabilizante térmico da alumina e dificulta a inserção de óxido de níquel em sua rede cristalina, e consequentemente, a formação de NiAl₂O₄ (LIU *et al.*, 2001).

Os perfis de TPSR dos suportes são apresentados no Anexo A.6.

4.11 – TESTES CATALÍTICOS

4.11.1 – ESTUDO TERMODINÂMICO

O estudo termodinâmico foi realizado para estabelecer o limite, no equilíbrio, 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, para aplicar 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, CO₂, H₂O, H₂ e CH₄. Outros produtos, tais como: C₃H₆, C₂H₆ e C₂H₄ não foram considerados na simulação, uma vez que estes produtos estão em quantidades muito pequenas, com frações molares inferiores a 1% (CHAGAS, 2008 e FARIA *et al.*, 2008). Os resultados da simulação termodinâmica são apresentados no Apêndice A.7. A Figura 4.18 apresenta um gráfico tridimensional, gerado a partir da simulação termodinâmica, da conversão de propano em função da temperatura de reação e da razão molar O₂/C₃H₈ (R).

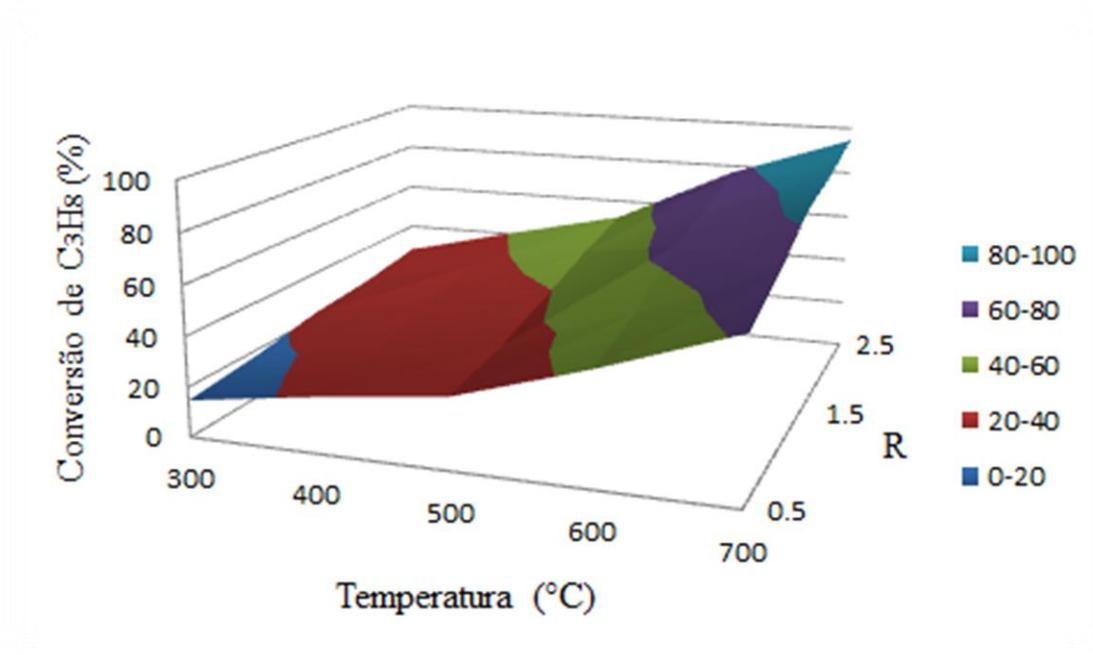


FIGURA 4.18 – Gráfico tridimensional da conversão de propano em função da temperatura e razão molar R entre reagentes alimentados (O₂/C₃H₈), gerado a partir de dados termodinâmicos obtidos com o software Hysis®.

Pelo gráfico notamos que a conversão aumenta substancialmente, para uma mesma faixa de temperatura, em função do aumento de R, o que indica que na condição de equilíbrio há uma diferença significativa entre esses valores. Entretanto, cabe salientar que há erros associados a esta simulação, e que os dados experimentais são imperativos em relação a esta.

4.11.2 – REGIME CINÉTICO

Testes para verificação do regime cinético foram realizados a fim de verificar se há a existência de impedimento difusional externo na temperatura proposta para os testes catalíticos isotérmicos para o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al. Foi utilizado o tempo espacial de 0,0667 mg_{cat}.min.cm⁻³ definido por AYABE *et al.*, 2003 e LIU *et al.*, 2001, para catalisadores de níquel em reações de oxidação parcial de hidrocarbonetos. Mantido esse valor constante foram definidas três condições: 6,7 mg_{cat}/(100 ml.cm⁻³), 10 mg_{cat}/(150 ml.cm⁻³) e 13,3 mg_{cat}/(200 ml.cm⁻³) para avaliar a reprodutibilidade dos testes catalíticos.

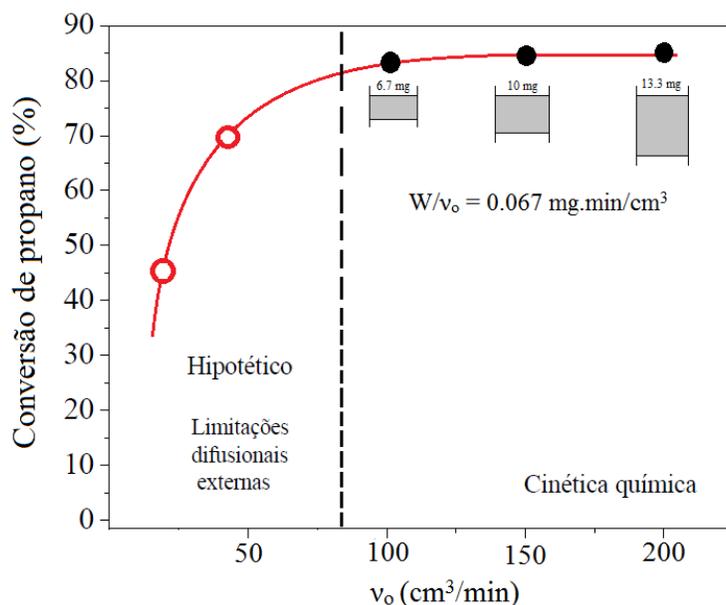


FIGURA 4.19 - Verificação do regime cinético para o mesmo tempo de contato W/v_o em diferentes vazões volumétricas v_o e massas de catalisador W .

Não foi verificada variação significativa na conversão de propano, o que indica que, em concordância com a literatura, esse valor de tempo espacial se encontra dentro da região de controle cinético. A Figura 4.19 apresenta um esquema da curva característica de ambos os regimes: cinético e difusional (sendo o último, onde efeitos de transferência de massa são significativos).

4.11.3 – TESTES CATALÍTICOS ISOTÉRMICOS (EFEITO DA TEMPERATURA)

4.11.3.1 – TESTES CATALÍTICOS ISOTÉRMICOS COM RAZÃO ESTEQUIOMÉTRICA ENTRE OXIGÊNIO E PROPANO

Primeiramente foram feitos experimentos em fase homogênea (Branco), para avaliar a contribuição de efeitos térmicos sobre a reação de oxidação parcial de propano durante os testes catalíticos em condição estequiométrica. Estes dados são apresentados na Tabela 4.13 e demonstram que os efeitos térmicos são muito significativos. Baseado nesses valores e nos dados obtidos das análises de TPSR, definiram-se os seguintes valores de temperatura para os testes isotérmicos com os catalisadores: 500, 550, 600, 650 e 700°C.

TABELA 4.13 - Resultados de conversão de propano em cada temperatura de reação na ausência de catalisador (teste em branco).

Temperatura (°C)	Conversão de propano (%)
500	0
550	4,2
600	22,3
650	43,2
700	60,8
750	82,9

A composição da corrente de saída do branco na temperatura de 750°C é fornecida pela Tabela 4.14, juntamente com os valores obtidos por AYABE *et al.*, 2003 para a reforma autotérmica do propano em sistema não-catalítico, para comparação. A conversão

de propano é dada por $X_{C_3H_8}$, S_i é a seletividade dos diferentes produtos e r_{H_2} é o rendimento em hidrogênio. Ambos os sistemas possuem grande similaridade, já que as reações que compõem o esquema cinético são similares. A principal distinção é a presença de H_2O na corrente de alimentação na reforma autotérmica que favorece reações como a reforma a vapor do propano, aumentando tanto a conversão de propano, quanto o rendimento em H_2 . A reação de deslocamento gás-água também é favorecida pela presença de água no sistema, e visto que esta reação consome CO, há um decréscimo no seu desproporcionamento e consequente diminuição da deposição de coque.

A partir dos dados da Tabela 4.14 foi possível observar que a produção de CO e H_2 foi baixa (comparada aos sistemas catalíticos) na reação homogênea oriunda apenas de efeitos térmicos.

TABELA 4.14 – Composição de saída do sistema homogêneo (branco).

Dados cinéticos	Oxidação parcial de propano a 750°C	Reforma autotérmica do propano a 800°C (AYABE <i>et al.</i> , 2003)
$X_{C_3H_8}$ (%)	82,9	98,2
S_{CO} (%)	13,8	14,9
S_{CO_2} (%)	1,4	0,9
S_{CH_4} (%)	21,9	24,5
r_{H_2} (%)	8,7	9,6
$S_{C(s)}^*$ (%)	19,2	17,8
$S_{C_2H_4}$ (%)	29,6	32,3
$S_{C_2H_6}$ (%)	1,6	1,4
$S_{C_3H_6}$ (%)	0,8	0,5

*Calculado a partir do balanço de carbono.

Portanto de maneira análoga às conclusões obtidas por AYABE *et al.*, 2003, pode-se inferir que as reações de reforma ocorrem preferencialmente sobre os sítios metálicos do níquel. Outra observação é a elevada formação de coque, cerca de 19%, que está

relacionada à forma como ocorre a conversão de propano, ou seja, por meio de sua fragmentação (decomposição) em carbono atômico e hidrocarbonetos inferiores.

A Figura 4.20 apresenta os dados de conversão obtidos a partir dos testes isotérmicos para todos os catalisadores, assim como para o sistema homogêneo (branco). A metodologia de cálculo e os valores das variáveis de saída são apresentados nos anexos A.8 e A.9.1 respectivamente.

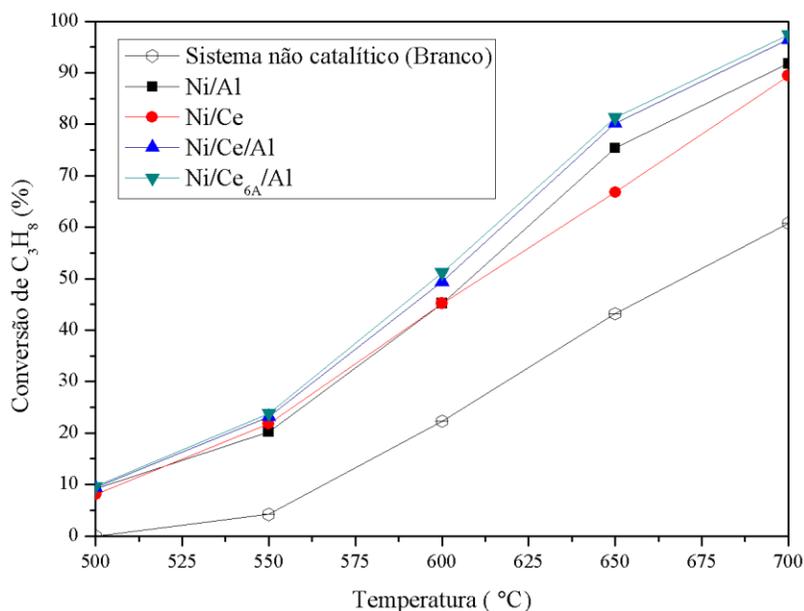


FIGURA 4.20 - Dados de conversão do propano para os diferentes catalisadores metálicos e para o sistema não catalítico (branco) nos testes isotérmicos.

Os catalisadores apresentam a seguinte ordem de reatividade quanto à conversão de propano: Ni/Ce_{6A}/Al > Ni/Ce/Al > Ni/Al > Ni/Ce. Os dois primeiros catalisadores possuem valores de dispersão de níquel muito próximos 10,4 e 10,8%, respectivamente. Portanto, a diferença nos valores de conversão está relacionada à capacidade de armazenagem de oxigênio da céria (OSC), ou seja, a liberação de oxigênio atômico de sua rede cristalina, em atmosferas deficientes em oxigênio. Este oxigênio migra para a superfície do metal difundindo-se por seus sítios e favorecendo a oxidação de hidrocarbonetos ou fragmentos de hidrocarbonetos adsorvidos nos mesmos. Os testes de OSC mostraram que o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al tem maior capacidade de OSC que o catalisador Ni/Ce/Al, o que justificaria a diferença nos valores de conversão do propano. O catalisador Ni/Al possui o maior valor

de dispersão de níquel (11,8%), este apresentou valor intermediário de conversão de propano o que evidencia a relevância da céria para o esquema cinético da reação. O catalisador Ni/Ce tem maior capacidade de OSC do que os catalisadores promovidos, porém, em função da sua baixa dispersão metálica (6,8%), este catalisador terá menor número de sítios metálicos acessíveis aos reagentes, e como consequência possui o menor valor de conversão de propano. A Figura 4.21 apresenta os valores de velocidade específica de reação (k) calculados a partir dos dados de conversão dos testes isotérmicos para todos os catalisadores apresentados no Anexo A.9.2.

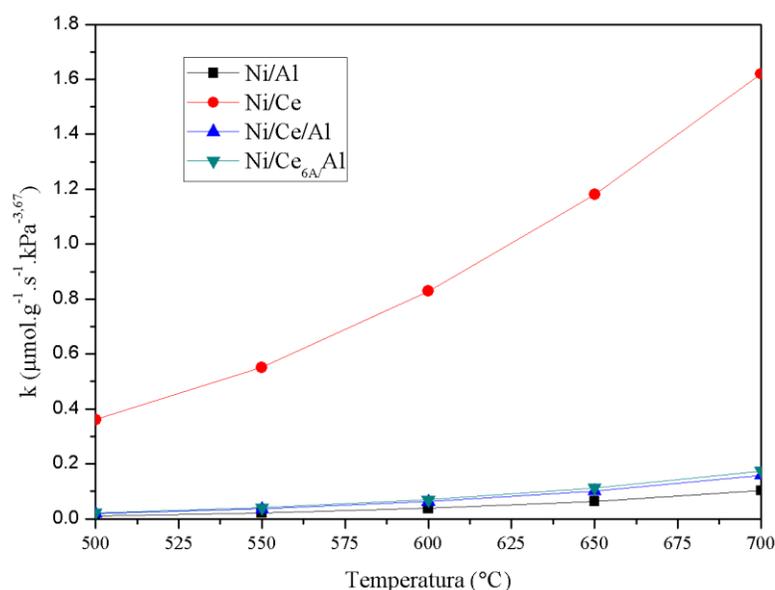


FIGURA 4.21 – Valores de velocidade específica de reação (k) para os testes isotérmicos com os catalisadores metálicos.

Os catalisadores metálicos apresentaram a seguinte ordem de reatividade a 650 °C, conforme seus valores de velocidade específica de reação (k), para a oxidação parcial de propano: Ni/Ce > Ni/Ce_{6Al}/Al > Ni/Ce/Al > Ni/Al. O catalisador Ni/Ce apresentou maiores valores de reatividade em função da maior capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC). Portanto, este é um forte indício de que a céria, em função da sua capacidade de OSC, participa fortemente do esquema cinético, já que esta fornece à superfície metálica oxigênio atômico que será utilizado no mecanismo para as oxidações das espécies carbonáceas dissociadas nos sítios metálicos do níquel, conforme a equação 2.62 (JIN *et al.*, 2000). Pode-se utilizar uma hipótese análoga ao comparar-se os catalisadores Ni/Ce_{6Al}/Al e

Ni/Ce/Al, pelo fato de que a dispersão de CeO₂ na superfície do catalisador Ni/Ce/Al é apreciavelmente inferior ao do catalisador Ni/Ce_{6A}/Al (RAO, 2003 e DAS *et al.*, 2009). Este fato é validado pelas análises de OSC que mostraram que o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al possui uma capacidade de OSC superior ao catalisador Ni/Ce/Al. Já o catalisador Ni/Al possui valores de k inferiores aos demais, pois não possui CeO₂ em sua composição.

Na Figura 4.22 é apresentada uma curva que relaciona a velocidade específica de reação (k), a temperatura de 650°C, com a capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC) para os catalisadores investigados.

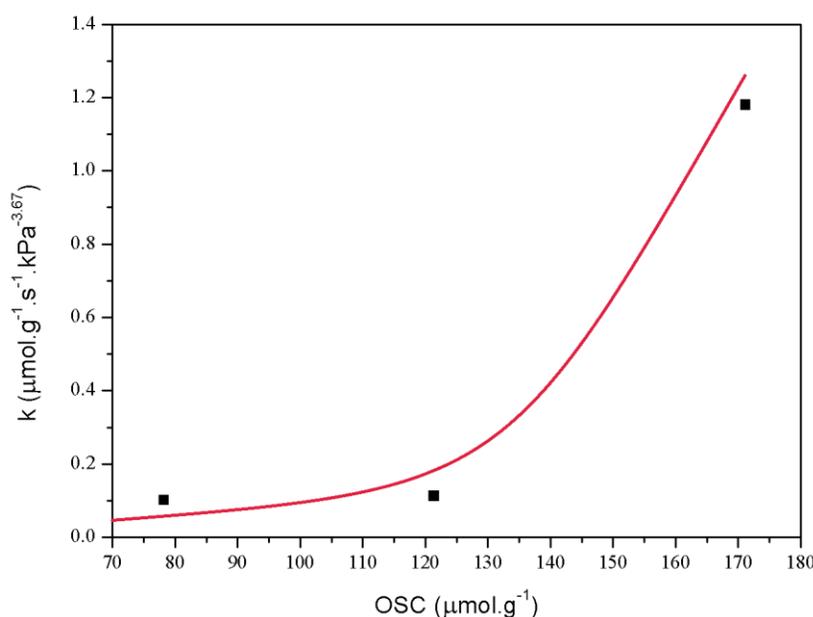


FIGURA 4.22 - Relação entre os valores de k, a temperatura de 650°C, e a capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC).

Pela Figura 4.22 podemos notar que para os três primeiros catalisadores: Ni/Al (que por não possuir céria em sua composição teve o valor de OSC considerado nulo), Ni/Ce/Al e Ni/Ce_{6A}/Al não são verificadas variações significativas nos valores de k em função do aumento de OSC. Entretanto a última amostra apresenta um aumento significativo. Este fato pode estar relacionado à forte interação do sistema Ni-Ce, como observado no DRS e no TPR, portanto esta interação pode promover um maior contato entre essas duas fases de forma que ocorrerá a formação de um maior número de vacâncias dentro da rede da céria que promoverá uma maior migração do oxigênio atômico da rede para o cristalito de

níquel, favorecendo a reação de oxidação parcial de propano e conseqüentemente elevando o valor da atividade catalítica.

A Figura 4.23 mostra um esquema de como ocorreria essa interação entre as partículas de níquel e os suportes $\text{Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$ e CeO_2 . Para o sistema ancorado ocorrerá um recobrimento da superfície da alumina pelos microcristalitos de céria, e, na etapa seguinte da síntese seriam inseridos cristalitos de níquel sobre esta monocamada.

No caso do catalisador Ni/Ce os cristalitos de níquel estão diretamente dispersos sobre a céria e são significativamente maiores, principalmente em função da baixa área específica da céria. Entretanto ocorre aumento no valor de k devido ao contato íntimo entre essas fases, principalmente após a redução a 550°C e a ocorrência de SMSI, que é muito significativa neste catalisador, permitindo uma maior difusão do oxigênio das vacâncias da céria para o cristalito de níquel (RESENDE *et al.*, 1999 e CABALLERO *et al.*, 2010). Portanto, após o propano dissociar-se e fragmentar-se nos sítios metálicos do níquel (interface Ni- CeO_2) o carbono atômico, oriundo da fragmentação, reage com o oxigênio atômico presente nos mesmos sítios para formar CO_x . DONG *et al.*, 2002, obtiveram um resultado similar com catalisadores Ni/ CeO_2 para a reação de oxidação parcial do metano.

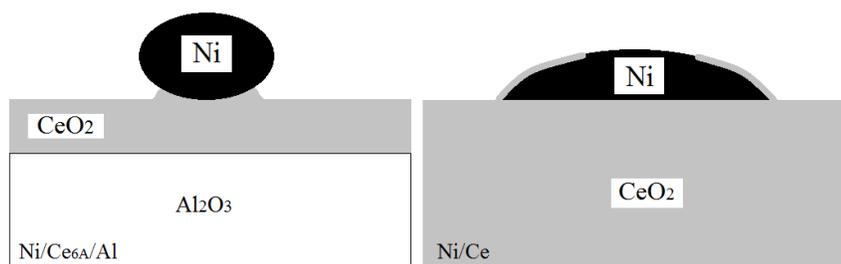


FIGURA 4.23 – Dispersão dos cristalitos de níquel nos catalisadores Ni/ $\text{Ce}_{6\text{A}}/\text{Al}$ e Ni/Ce.

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam, respectivamente, os dados de seletividade a CO e CO_2 para os testes isotérmicos com os diferentes catalisadores metálicos.

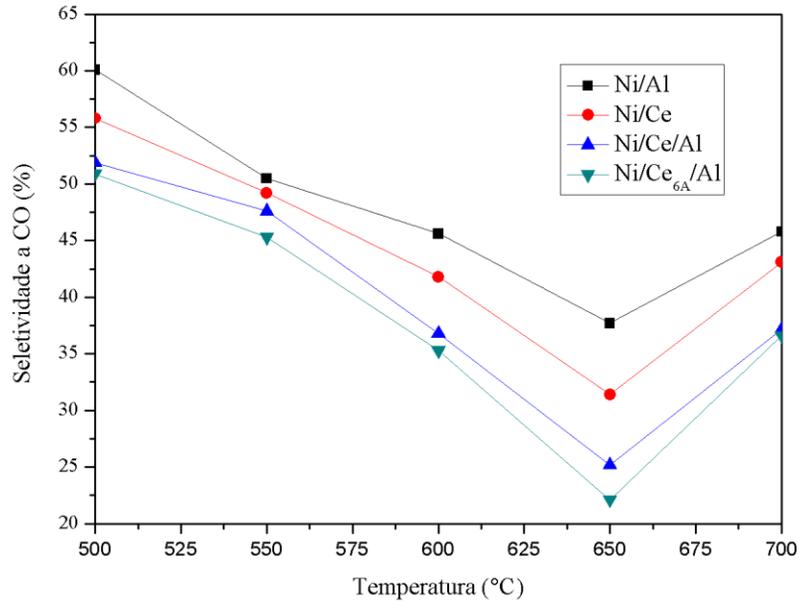


FIGURA 4.24 – Dados de seletividade a CO para os testes isotérmicos com os catalisadores metálicos.

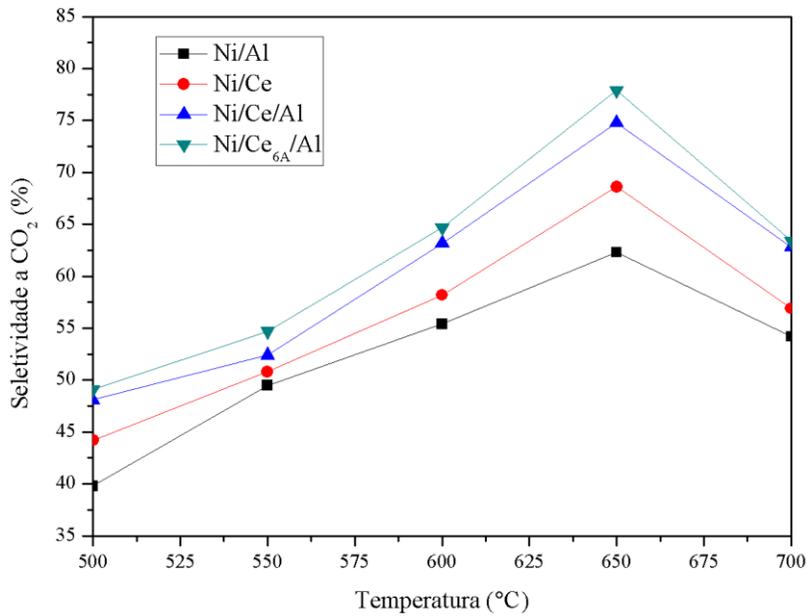


FIGURA 4.25 – Dados de seletividade a CO₂ para os testes isotérmicos com os catalisadores metálicos.

O catalisador Ni/Al possui valor de seletividade a CO₂ expressivamente inferior aos demais. Este catalisador não possui céria como promotor e ao analisar o seu perfil de

TPSR, nota-se que em temperaturas superiores a 800 °C a reação reversa de deslocamento gás-água (WGSR) se torna muito expressiva e não se verifica comportamento similar nos demais catalisadores. Portanto, para o catalisador Ni/Al, a temperaturas inferiores é possível que haja participação da reação WGSR no esquema cinético da oxidação parcial de propano.

Nos demais catalisadores, a mesma seria inibida pela céria, já que este promotor favorece a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (WGS) conforme as equações 2.26, 2.27 e 2.28 (RAO, 2003 e MARTÍNEZ-ARIAS, 2010).

Entre os catalisadores contendo cério, Ni/Ce, apresentou o menor valor de seletividade a CO₂, apesar de ser o catalisador com maior capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC); e este fato pode estar relacionado majoritariamente aos efeitos de sinterização das partículas metálicas na superfície.

DAS *et al.*, 2009 observaram que em catalisadores de platina suportados em céria (Pt/CeO₂), sendo a céria sintetizada por diferentes metodologias, o catalisador cujo suporte possuía menor área era o mais afetado pelo efeitos de sinterização, em vista do aumento dos tamanhos de partícula da céria e do níquel. Foi observada diminuição da seletividade a CO₂, pois o número de sítios de céria e níquel disponíveis foi energeticamente reduzido. Cabe salientar que para o catalisador Ni/Ce pode ocorrer uma perda de área adicional relacionada ao efeito de SMSI (CABALLERO *et al.*, 2010) ao compará-lo com o catalisador Pt/CeO₂.

Pode-se estabelecer um raciocínio análogo para o CO, já que não foi observada a formação de nenhum hidrocarboneto nos testes catalíticos, resultado similar ao obtido por FARIA *et al.*, 2008, para a reforma autotérmica do propano em catalisadores Pd/CeO₂/Al₂O₃.

As Figuras 4.26 e 4.27 apresentam os dados de seletividade a H₂ e razão H₂/CO para os testes isotérmicos com os diferentes catalisadores metálicos.

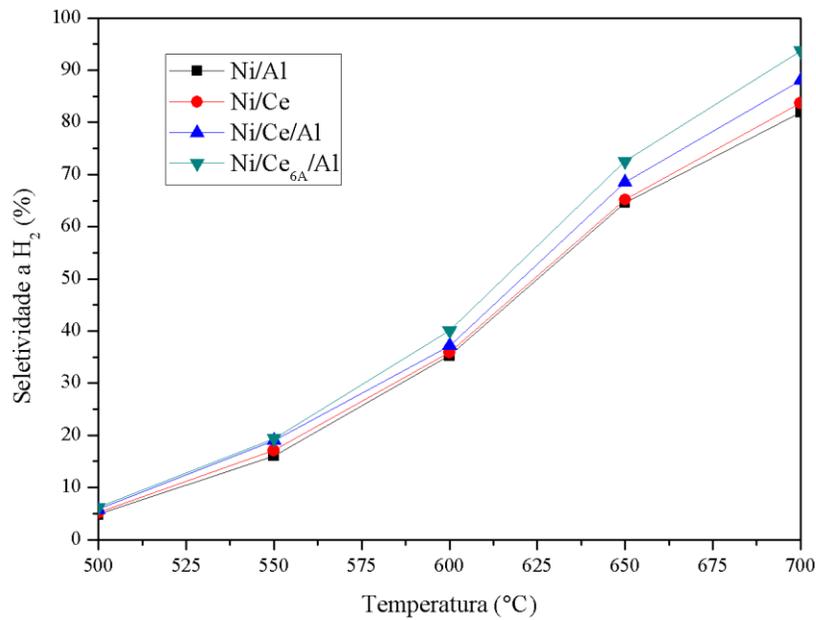


FIGURA 4.26 – Dados de seletividade a H₂ para os testes isotérmicos com os catalisadores metálicos.

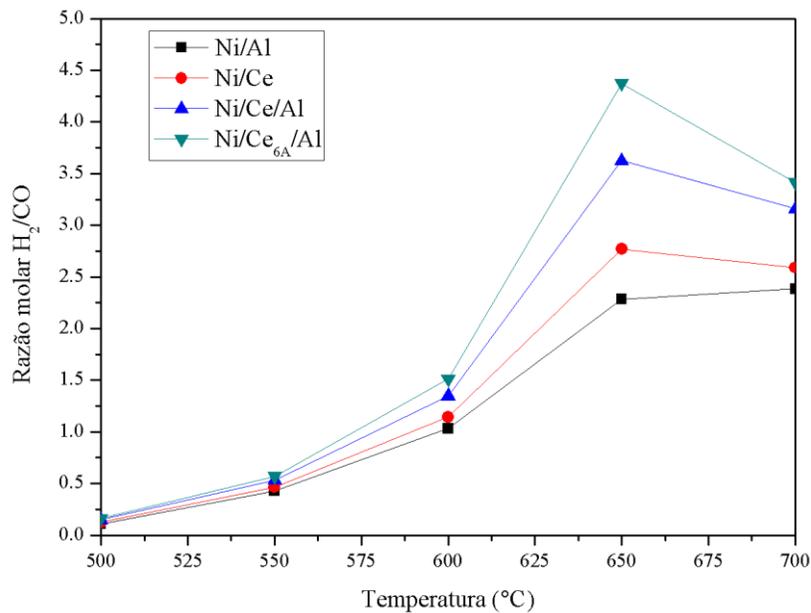


FIGURA 4.27 – Dados de razão molar H₂/CO para os testes isotérmicos com os catalisadores metálicos.

Os catalisadores tiverem a seguinte ordem de reatividade para a produção de hidrogênio na temperatura de 650 °C (seletividade a H₂ e razão molar H₂/CO): Ni/Ce_{6A}/Al

> Ni/Ce/Al > Ni/Ce > Ni/Al. Cabe salientar neste caso o papel da céria como promotora da reação de deslocamento gás-água (WGS), já que esta reação irá contribuir para a formação adicional de H₂ e CO₂ a partir do CO e H₂O. Nota-se que a razão H₂/CO obtida a 650 °C para Ni/Ce_{6A}/Al foi de 4,36, valor mais elevado do que a razão estequiométrica (1,33). Um resultado similar foi obtido por FÁRIA *et al.*, 2008, para a reação de reforma autotérmica de propano ao constatar que os catalisadores de paládio promovidos por céria, Pd/CeO₂/Al₂O₃, possui maiores valores de seletividade a H₂ e de razão H₂/CO do que o catalisador sem o promotor, Pd/Al₂O₃.

Portanto, as mesmas afirmações relativas à natureza dos catalisadores aplicadas à formação do CO₂ são válidas para o H₂. Cabe salientar que a reação de reforma seca, segundo os perfis reacionais obtidos por meio de TPSR, é muito representativa nos catalisadores Ni/Ce_{6A}/Al, Ni/Ce/Al e Ni/Ce na temperatura de 650 °C, e, representativa para o catalisador Ni/Al acima de 790 °C.

4.11.3.2– TESTES CATALÍTICOS ISOTÉRMICOS COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES (R) ENTRE OXIGÊNIO E PROPANO

Nos testes catalíticos isotérmicos, Ni/Ce_{6A}/Al se mostrou o mais promissor dentre os catalisadores metálicos. Portanto, foram feitos três testes adicionais com diferentes composições de corrente de alimentação, adotando os valores de R, razão molar O₂/C₃H₈, iguais a 1,0; 1,8 e 2,0. A condição R = 1,8 foi sugerida por DAS *et al.*, 2009, como a condição ótima para a oxidação parcial de propano em catalisadores Pt/CeO₂, e neste trabalho, almejou-se verificar se esses resultados são similares aos obtidos em catalisadores de níquel.

Primeiramente são apresentados os dados de conversão do propano para os diferentes catalisadores, em diferentes razões O₂/C₃H₈ (R) conforme as Figuras 4.28.

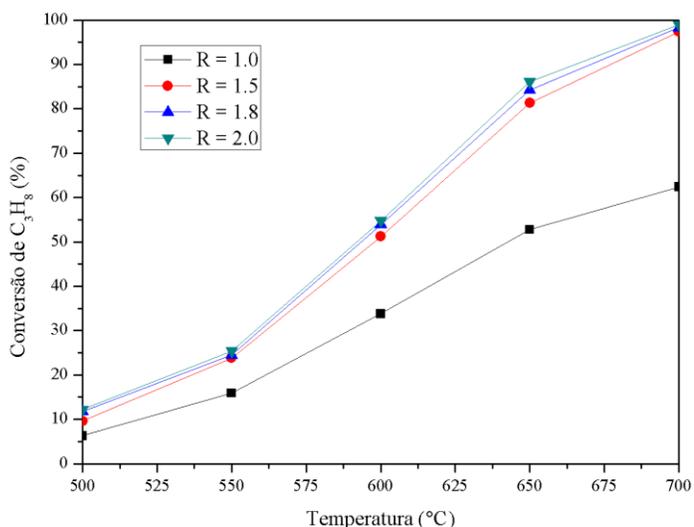


FIGURA 4.28 – Dados de conversão de propano para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al para diferentes razões molares O₂/C₃H₈ (R).

Os valores de conversão de propano a 650°C, e nas demais temperaturas, para R = 1,5; 1,8 e 2,0 são semelhantes, sugerindo que razões O₂/C₃H₈ superiores ao estequiométrico (1,5) não afetam significativamente a conversão de propano. Por outro lado, para R = 1 (que implica em quantidade subestequiométrica de oxigênio na alimentação), a conversão de propano é drasticamente menor em toda a faixa de temperatura estudada. As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam os dados de seletividade a CO e CO₂ para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al com diferentes razões molares O₂/C₃H₈ (R).

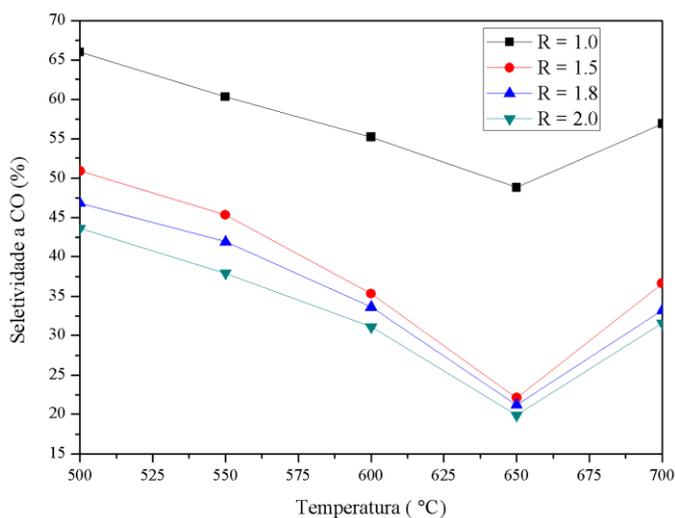


FIGURA 4.29 – Dados de seletividade a CO para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al com diferentes razões molares O₂/C₃H₈ (R).

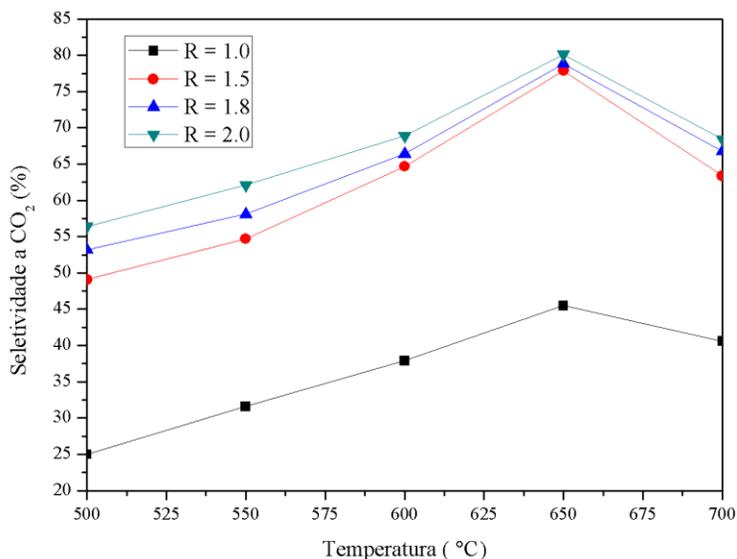


FIGURA 4.30 – Dados de seletividade a CO₂ para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al com diferentes razões molares O₂/C₃H₈ (R).

A seletividade a CO₂ aumenta à medida que a razão O₂/C₃H₈ (R) aumenta, visto que o valor estequiométrico de R para a reação de oxidação total de propano é 5, e, portanto, quanto mais próximo deste valor mais favorecida é a reação de oxidação total. Particularmente para o ensaio catalítico onde R = 1, condição subestequiométrica de O₂, foi observada a presença de metano na corrente efluente do reator.

Os respectivos valores de seletividade a metano se encontram na Tabela 4.15.

TABELA 4.15 – Valores de seletividade a metano para o ensaio catalítico com razão molar O₂/C₃H₈ igual a 1.

Temperatura (°C)	Seletividade a CH ₄ (%)
500	9
550	8,1
600	6,9
650	5,7
700	5,0

De acordo com BUANG, *et al.*, 2008, ocorre diminuição nos valores de seletividade a metano a partir de 500 °C em catalisadores de níquel suportados aplicados à reação de metanação de espécies CO_x (equação 4.6), fato que também é observado para a reação de oxidação parcial de propano.

Diversos autores como BARBIER, 1992, AYABE *et al.*, 2003, AARTUN, 2004, SILBEROVA *et al.*, 2004, CORBO, 2007, MODAFFERI *et al.*, 2008 não descartaram a hipótese da formação de metano via hidrogenólise (4.5) e metanação (4.6), ao se trabalhar com razões estequiométricas de O₂/C₃H₈ (R), durante as reações de reforma autotérmica e oxidação parcial de propano. Em temperaturas superiores a 900 °C poderia ocorrer também o craqueamento do propano em metano, etano e eteno.

Nas condições experimentais deste trabalho, não foi verificada a formação de nenhum desses compostos para nenhum dos catalisadores avaliados sob as condições de O₂/C₃H₈ iguais ou superiores a 1,5 (razão molar O₂/C₃H₈ estequiométrica). FARIA *et al.*, 2008 chegaram a uma conclusão semelhante para o catalisador Pd/CeO₂/Al₂O₃ e LIU *et al.*, 2001 não observaram a formação de metano em catalisadores do tipo NiO/Al₂O₃.



MODAFFERI *et al.*, 2008, ao estudarem a reforma autotérmica e reforma a vapor de propano em catalisadores do tipo Ni/CeO₂-Gd₂O₃ deduziram que a taxa de hidrogenação (decomposição) das espécies insaturadas de propano (C₃H_x) é extremamente elevada, visto que produtos intermediários como propileno ou etileno não foram detectados. Nas avaliações catalíticas da presente dissertação, não foi notada a presença desses hidrocarbonetos insaturados em nenhuma das condições reacionais de temperatura ou de razão molar O₂/C₃H₈ (R).

As Figuras 4.31 e 4.32 apresentam os dados de seletividade a H₂ para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al com diferentes razões molares O₂/C₃H₈ (R).

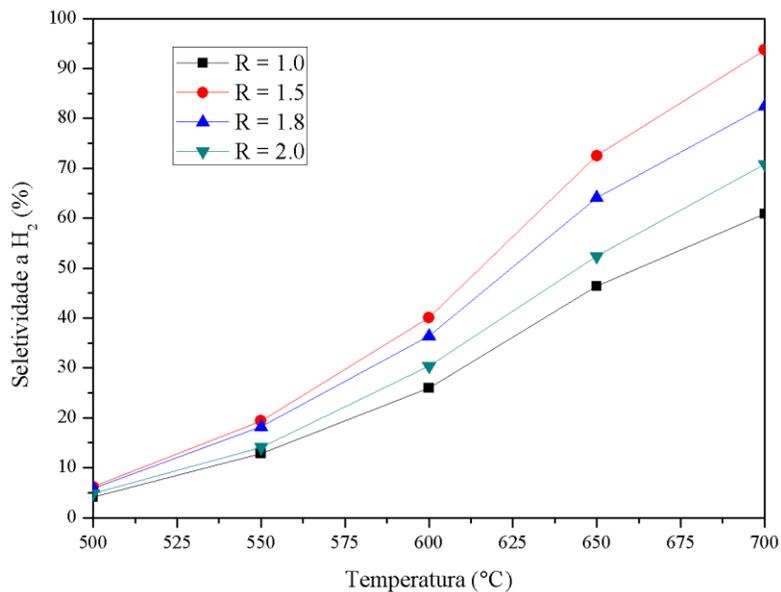


FIGURA 4.31 – Dados de seletividade a H₂ para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al com diferentes razões molares O₂/C₃H₈ (R).

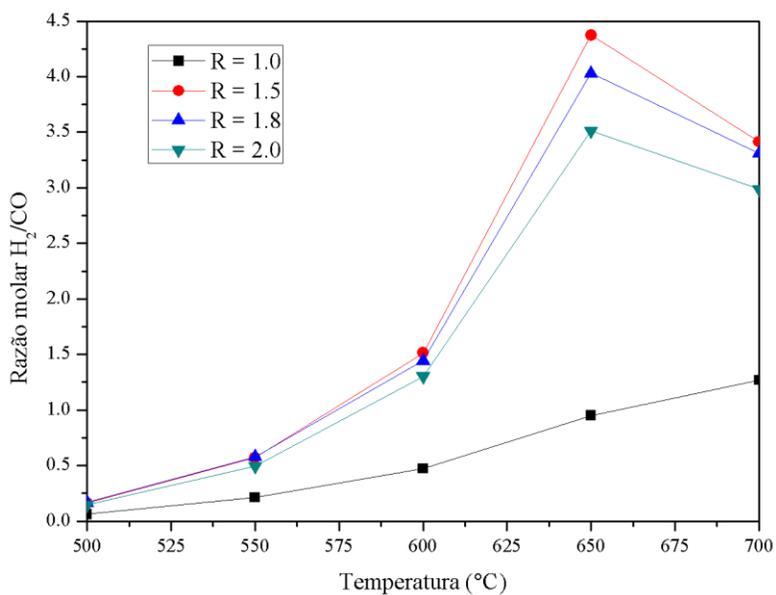


FIGURA 4.32 – Dados de razão molar H₂/CO para os testes isotérmicos com o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al com diferentes razões molares O₂/C₃H₈ (R).

FARIA *et al.*, 2008 e MODAFFERI *et al.*, 2008 verificaram que a medida que a razão molar O₂/C₃H₈ (R) aumenta acima de 1,5, as seletividades a H₂, CO e CH₄, assim como a razão H₂/CO diminuem, enquanto a conversão de propano e seletividade a CO₂

aumentam. Razões O_2/C_3H_8 acima de 1,5 afetam negativamente a seletividade a H_2 , pois neste caso, uma alimentação com mais oxigênio do que o estequiometricamente necessário para a oxidação parcial de propano (i.e., 1,5), tende a favorecer a reação de combustão do propano (oxidação total), diminuindo a quantidade de propano disponível para as reações de reforma a vapor e seca (reações que fazem parte do mecanismo da oxidação parcial ao propiciar a reação de CO_2 e H_2O com propano ainda não reagido).

4.11.4 – TESTES DE ESTABILIDADE

Foram feitos testes de estabilidade pelo período de 48 horas na temperatura de $650^\circ C$, a qual foi selecionada com base nos testes catalíticos anteriores que revelaram altos valores de razão molar H_2/CO nesta condição. Além disso, nesta temperatura são notadas maiores distinções entre as variáveis avaliadas (conversão, seletividade, rendimento) ao comparar-se os diferentes catalisadores.

A Figura 4.33 apresenta a conversão de propano para os testes de estabilidade com os diferentes catalisadores metálicos avaliados na condição de razão molar $O_2/C_3H_8 = 1,5$ e temperatura de $650^\circ C$.

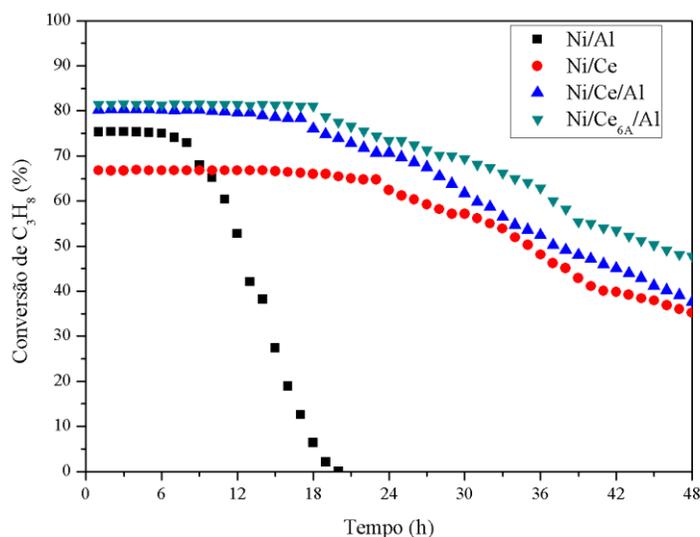


FIGURA 4.33 – Conversão de propano durante os testes de estabilidade a $T = 650^\circ C$ com os diferentes catalisadores metálicos sob razão O_2/C_3H_8 (R) = 1,5.

Calculou-se o grau de desativação G_D , (equação 4.7, THOMAS, 1996) dos catalisadores a partir dos seus valores de conversão inicial ($X_{C_3H_8(\text{inicial})}$) e final ($X_{C_3H_8(\text{final})}$), conforme apresentado na Tabela 4.16, e, portanto, foi possível definir a ordem decrescente de estabilidade como: Ni/Ce_{6A}/Al > Ni/Ce > Ni/Ce/Al > Ni/Al, a qual é inversa ao grau de desativação G_D .

$$G_D = \frac{X_{C_3H_8(\text{inicial})} - X_{C_3H_8(\text{final})}}{X_{C_3H_8(\text{inicial})}} \cdot 100 (\%) \quad (4.7)$$

A Tabela 4.16 apresenta os valores obtidos a partir dos dados do gráfico 4.33 e da utilização das equação 4.7

TABELA 4.16 – Valores de conversão para os catalisadores metálicos na condição inicial e final dos testes catalíticos.

Catalisador	Conversão inicial de propano (%)	Conversão de propano após 48 horas (%)	Grau de desativação (G_D) (%)
Ni/Al	75,3	0	100
Ni/Ce	66,8	35,2	47,3
Ni/Ce/Al	80,2	37,6	53,1
Ni/Ce _{6A} /Al	81,3	47,8	41,2

O catalisador Ni/Ce_{6A}/Al apresentou menor grau de desativação do que o catalisador Ni/Ce/Al, e esta diferença pode estar relacionada a capacidade de OSC, que é maior para o primeiro catalisador (cuja céria foi ancorada em etapas sucessivas e se tornou mais dispersa sobre o suporte). Portanto, a menor desativação de Ni/Ce_{6A}/Al provavelmente está ligada a uma menor deposição de coque sobre os sítios metálicos, inibida pela ação da céria. Por outro lado, o catalisador Ni/Ce apresentou um grau de desativação intermediário que está relacionado provavelmente a efeitos de sinterização e SMSI das partículas de níquel suportadas; tais efeitos implicariam ambos em perda de área ativa (MODAFFERI *et al.*, 2008 e CABALLERO *et al.*, 2010). Por fim, o catalisador Ni/Al desativou totalmente após 20 horas de reação, o que evidencia a acentuada deposição de coque sobre os sítios

metálicos de níquel ao compará-lo com metais nobres tais como Pt, Pd, Rh e Ir. Portanto, a utilização de promotores com capacidade de OSC (propriedades redox) é de suma importância para se obter catalisadores de níquel com maior resistência à desativação por deposição de coque (YORK, 2003).

MODAFFERI *et al.*, 2008 afirmaram que embora a céria possua elevada capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC), a concentração de vacâncias para o armazenamento de O_2 é insuficiente para inibir totalmente a deposição de coque em catalisadores do tipo Ni/CeO₂-Gd₂O₃, os quais tiveram tempos de vida útil inferiores a 24 horas para a reforma autotérmica do propano. AYABE *et al.*, 2003, ao compararem resultados obtidos em testes de estabilidade com o catalisador Ni/Al₂O₃ nas reações de reforma autotérmica de metano e propano, verificaram que a taxa de deposição de coque do propano é mais elevada. Portanto, a promoção com CeO₂ é incapaz de impedir integralmente a deposição de coque na superfície do níquel metálico, apesar de prolongar consideravelmente o tempo de vida do catalisador. Os gráficos 4.34, 4.35 e 4.36 visam avaliar os valores de seletividade a CO, CO₂ e H₂, respectivamente, durante os testes de estabilidade para os diferentes catalisadores metálicos estudados na reação de oxidação parcial do propano sob razão molar $O_2/C_3H_8 = 1,5$ na temperatura de 650 °C.

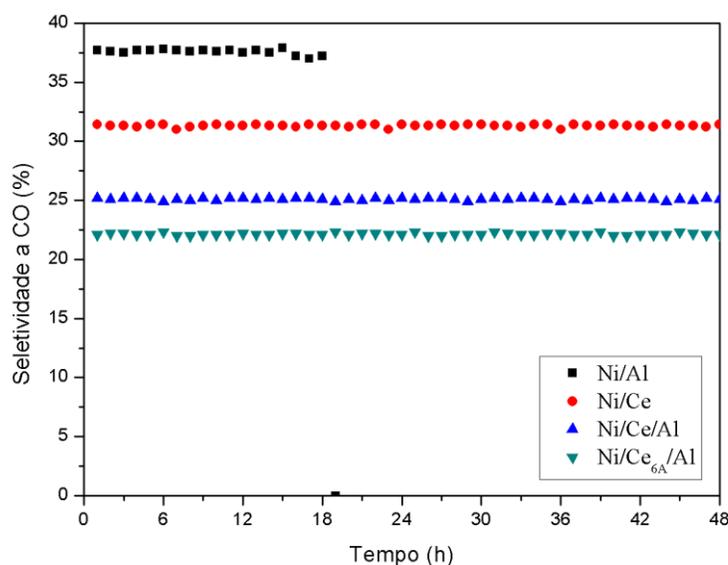


FIGURA 4.34 – Seletividade a CO durante os testes de estabilidade a T = 650 °C sob razão O_2/C_3H_8 (R) = 1,5.

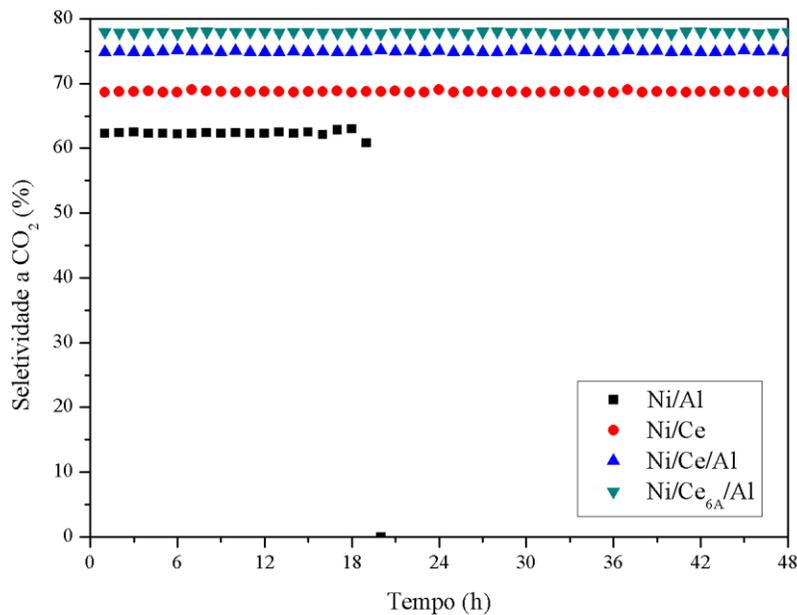


FIGURA 4.35 – Seletividade a CO₂ durante os testes de estabilidade a T = 650 °C sob razão O₂/C₃H₈ (R) = 1,5.

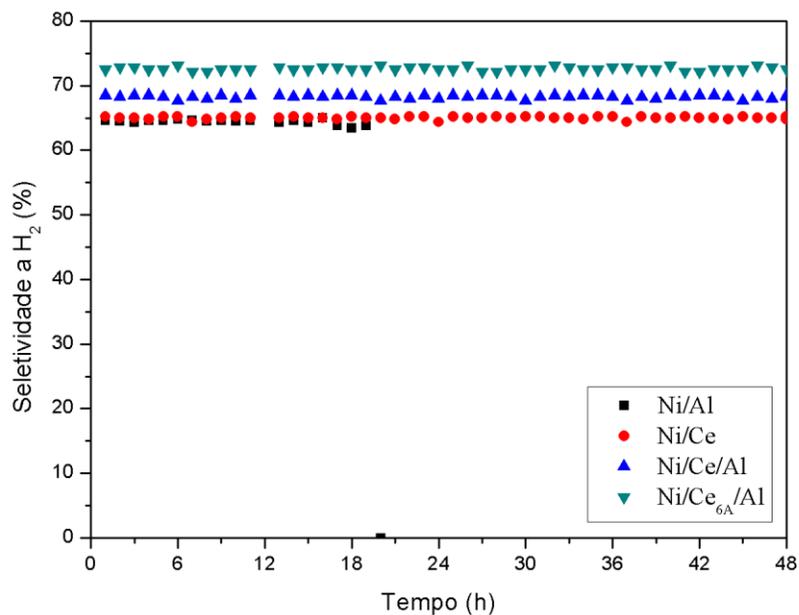


FIGURA 4.36 – Seletividade a H₂ durante os testes de estabilidade a T = 650 °C sob razão O₂/C₃H₈ (R) = 1,5.

Em nenhum dos testes foram observadas alterações significativas nos valores de seletividade a produtos (CO, CO₂ e H₂) para os catalisadores Ni/Ce_{6A}/Al, Ni/Ce/Al e Ni/Ce. Por outro lado, o catalisador Ni/Al apresentou alteração nos valores de seletividade, mas apenas após 16 horas de operação, já próximo à sua desativação total. Portanto, a desativação dos catalisadores por deposição de coque não altera significativamente os valores de seletividade a produtos, pois este tipo de desativação promove uma obstrução mecânica de uma parcela dos sítios, não afetando os demais sítios ainda ativos (DAJIANG *et al.*, 2007).

A Tabela 4.17 apresenta os valores de seletividade para os catalisadores Ni/Ce, Ni/Ce/Al e Ni/Ce_{6A}/Al em termos de mediana e desvio padrão ao longo das 48 horas de teste de estabilidade. O catalisador Ni/Al por sofrer desativação total em cerca de 20 horas não foi considerado nesta análise. Portanto durante os testes de estabilidade o catalisador que obteve os maiores valores de seletividade de CO₂ e H₂ em função do alto valor de dispersão da céria, valor este associado a capacidade de OSC do catalisador, e a alta atividade dos sítios do níquel dispersos na alumina.

TABELA 4.17 – Valores de mediana e desvio padrão para a seletividade dos catalisadores promovidos por céria ao longo das 48 horas de testes de estabilidade realizados a T = 650 °C.

Catalisador	Seletividade (%)		
	CO	CO ₂	H ₂
Ni/Ce	31,3 ± 0.19	68,7 ± 0.21	64,9 ± 0.19
Ni/Ce/Al	25,1 ± 0.26	74,9 ± 0.24	68,2 ± 0.27
Ni/Ce _{6A} /Al	22,1 ± 0.18	77,9 ± 0.16	72,5 ± 0.16

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

A partir das análises de infravermelho foi verificado que a reação de ancoragem foi bem sucedida já que houve diminuição de intensidade das bandas correspondentes as hidroxilas superficiais da alumina. Não obstante, as análises de dessorção a temperatura programada de CO₂ (TPD de CO₂) e redução a temperatura programada (TPR) revelaram que a céria possui altos valores de dispersão (82-85%) comprovando o alto grau de recobrimento da alumina.

Por meio das análises análises de OSC e TPD de CO₂ foi verificado que o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al possui maiores de OSC e de quantidade quimissorvida de CO₂ (sítios básicos da céria) do que o catalisador Ni/Ce/Al indicando que o método de preparação da CeO₂ influencia significativamente estas propriedades. A partir desses dados foi observada uma relação entre a capacidade de OSC é a quantidade quimissorvida de CO₂ (quantidade de sítios básicos de céria) possivelmente ambas de grande relevância para o esquema cinético.

Resultados de TPSR mostraram que a oxidação parcial do propano ocorreu via mecanismo indireto e que para determinada temperatura houve rápida e grande formação de hidrogênio, com menor formação de CO e subprodutos, indicando que após o consumo total do oxigênio, a formação de água favoreceu a reação de reforma a vapor.

O catalisador com maior valor de atividade foi o Ni/Ce. Este fato está relacionado a sua maior capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) por grama de catalisador. Neste trabalho foi estabelecida uma relação linear entre a temperatura *light off* da oxidação parcial de propano e a capacidade de armazenamento de oxigênio (OSC) o que corrobora a hipótese de que a capacidade de OSC da céria, e a conseqüente promoção da reação de deslocamento gás-água (WGS), afetam fortemente o esquema cinético da oxidação parcial de propano.

De acordo com os testes catalíticos a razão O₂/C₃H₈ (R) ótima para maximização da produção de hidrogênio, seletividade de H₂ e razão molar H₂/CO, na reação de oxidação

parcial de propano é 1.5 (estequiométrica). Para o teste catalítico com valor de $R = 1$ foi notada apenas a presença de metano entre os carbonetos inferiores, indicando que a fragmentação de propano ocorre preferencialmente por hidrogenólise (4.17) e metanação (4.18). Adicionalmente, no que tange à seletividade dos produtos contendo carbono (CO e CO_2) foi verificado que a seletividade em CO diminui ao se trabalhar com valores de oxigênio superiores ao estequiométrico no meio reacional.

O catalisador preparado por ancoragens sucessivas de céria (Ni/Ce_{6A}/Al) mostrou-se o mais ativo para a reação de oxidação parcial de propano. Sua alta performance pode ser atribuída à sua alta dispersão da céria que devido a sua alta capacidade de armazenagem de oxigênio (OSC) diminuiu a taxa de deposição de coque no sítios ativos do níquel metálico.

Os catalisadores mostraram perda de estabilidade após 48 horas a 650 °C (“time on stream”) sem perda de atividade nas primeiras horas de reação. O Catalisador Ni/Al₂O₃ (Ni/Al) teve total perda de atividade em cerca de 20 horas em função da intensa deposição de coque nos sítios metálicos do níquel. Os demais catalisadores tiveram a seguinte ordem de desativação: Ni/Ce/Al > Ni/Ce > Ni/Ce_{6A}/Al. Portanto o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al mostrou-se o mais estável em termos da alta dispersão de CeO₂ (elevada capacidade de OSC) e da estabilidade térmica do níquel no suporte alumina.

CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES

Realizar estudos similares da oxidação parcial de propano em catalisadores de ródio (Rh/CeO₂/Al₂O₃), platina (Pt/CeO₂/Al₂O₃) e irídio (Ir/CeO₂/Al₂O₃) em função de sua alta atividade catalítica e resistência a deposição de coque.

Verificar a influência de compostos inorgânicos, em especial compostos de enxofre, na reforma autotérmica para os sistemas Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃;

Estudar a cinética da reação de oxidação parcial de propano a partir de um modelo que leve em consideração os parâmetros cinéticos.

Outros estudos morfológicos como microscopia eletrônica de transmissão (TEM), DRX “in situ”, FTIR de CO₂, XPS e XPS *in situ* (Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X) visando identificar o estado de oxidação do níquel e do cério durante a reação de oxidação parcial de propano e realizar estudos de perfis de profundidade.

Estudos posteriores a reação de oxidação parcial de propano tais como: Raman, DRS UV-Vis “in situ”, análise termogravimétrica (TGA e DTA), TPO com as amostras “envelhecidas” obtidas após os testes de estabilidade.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAYOMI, J., AKANDE, R. O. e AJAYI, K. D., 2005, “Synthesis, characterization and performance evaluation of Ni/Al₂O₃ catalysts for reforming of crude ethanol for hydrogen production”, *Applied Catalysis A: General Volume* 287, Issue 2, pp. 159–175, 22.

AHMED, S., KUMAR, R., KRUMPETT, M., 1999, “Fuel processing for fuel cell power systems”, *Fuel Cells Bulletin*, v. 2, n. 12, pp. 4-7.

ALBERTON, A. L., 2006, “Reforma a Vapor de Etanol em Catalisadores de Ni/Al₂O₃”, Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

ANEGGI, E., BOARO, M., LEITENBURG, C., DOLCETTI, G. e TROVARELLI, A., 2006, “Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis”, *Journal of Alloys and Compounds* 408–412, pp. 1096–1102.

APPEL, L. G., EON, J. G. e SCHMAL, M., 1997, “Influence of the precursor on cerium distribution over alumina”, *phys. stat. sol. (a)* 163, pp. 107.

ARANDA, D. A. G., MARQUES, P., NOVA, G. D., RODRIGUES, A. C. C., SOUZA M.V. M., LOPES, I. S. e PASSOS, F. B. “Catalisadores à base de platina para oxidação seletiva de CO”, In: *12º Congresso Brasileiro de Catálise*. Angra dos Reis – RJ. Instituto Brasileiro do Petróleo 2003.

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., KIKUCHI, R., SASAKI, K., TERAOKA, Y. e EGUCHI, K., 2003, “Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts”, *Appl. Catal. A*, 241, pp. 261-269.

BARBIER, J. e DUPREZ, D., 1992, “Hydrogen formation in propane oxidation on Pt-Rh/CeO₂/Al₂O₃ catalysts”, *Applied Catalysis* v. 85, pp. 89-100.

BRADFORD, M. e VANNICE, M. A., 1996, “Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics”, *Applied Catalysis A: General*, v. 142, Issue 1, pp. 97–122.

BUANG, N. A., AZELEE, W., BAKAR, W. A., MARSIN, F. M. e RAZALI, M. H., 2008, “CO₂/H₂ methanation on nickel oxide based catalyst doped with various elements for the purification of natural gas”, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, v. 12 No. 1, pp. 217–223.

BRASIL, N. I., ARAÚJO, M. A. S. SOUZA, E. C. M., 2012, “Processamento de petróleo e gás: Petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica e meio ambiente”, Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda (LTC). Rio de Janeiro.

BROWN, F. L., 2001, “A comparative study of fuels for on - board hydrogen production for fuel - cell – powered automobiles”, *International Journal of Hydrogen Energy* , 26 (4), pp. 381.

CABALLERO, A., HOLGADO, J. P., GONZALEZ, V. M., CRUZ, S. D, HABAS, E., HERRANZ, T., SALMERON, M., 2010, “In situ spectroscopic detection of SMSI effect in a Ni/CeO₂ system: hydrogen-induced burial and dig out of metallic nickel”, *Chem. Commun.*, 46, pp. 1097-1099.

CHAGAS JUNIOR, C. A. Das., 2008, “Oxidação Parcial do Propano com Catalisadores óxidos de Vanádio e Cério”, Dissertação de mestrado, Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CHARY, K. V. R., RAO P. V. R. e VISHWANATHAN, V., 2006, “Synthesis and high performance of ceria supported nickel Catalysis”, *Chem. Commun.*, 7, pp. 974–978.

CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H., TSANG, S. C., YORK, A. P. E., ASHCROFT, A. T. e BATTLE, P. D., 1993, “A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas”, *Catalysis Letters*, v. 22, Issue 4, pp 299-305.

COOPER, R. J.; BILLINGHAM, J. e KING, A. C., 2000, “Flow and reaction in and reaction in solid oxide fuel cells”, *J. Fluid Mech.*, v. 411, pp. 233–262.

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

CREASER, D. e ANDERSON, B., 1996, “Oxidation dehydrogenation of propane over V-Mg-O: kinetic investigation by nonlinear regression analysis”, *Applied Catalysis A* v. 141, pp. 131-152.

CUNNINGHAM, J., CULLINAME, D., FARRELL, F., O'DRISCOLL, J. P. E MORRIS, M. A., 1995, “Microstructural and oxygen-handling characteristics of CeO₂ with M³⁺promoters”, Part 1.—Characterization of calcined powders by XRD and oxygen-isotope exchange”, *J. Mater. Chem.*, 5, pp. 1027-1033.

DAJIANG, M., YAOQIANG, E., JUNBO, Z., ZHENLING, W., DI, MA., MAOCHU, G., 2007, “Catalytic Partial Oxidation of Methane over Ni/CeO₂ – ZrO₂ - Al₂O₃”, *Journal of rare earths* 25, pp. 311 – 315.

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

DAMYANOVA, S. e BUENO, J. M. C., 2003, “Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviours of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts”, *Applied Catalysis* “A v. 253, pp. 135-150.

DAMYANOVA, S., PAEWELEC, B., ARISHTIROVA, K. e FIERRO, J. L. G., 2011, "Biogas reforming over bimetallic Pd-Ni catalysts supported on phosphorus-modified alumina", *International journal of hydrogen energy* 36, pp. 10635 - 10647.

DAS, T. K., KUGLER, E. L. e DADYBURJOR, D. B., 2009, "Formation of Synthesis gas from propane oxidation over Pt-on-Ceria: Effect of ceria surface area, reaction temperature, and oxygen/Fuel Ratio", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, pp. 10796–10802.

DAZA, C. E. e GALLEGO, J., 2010, "High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane", *Fuel* 89 (3), pp. 592-603.

GROOTE, DE. e FROMENT, G. F., 1996, "Synthesis gas production from natural gas in a fixed – bed reactor with reversed flow", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 74 , pp. 735.

GROOTE, DE. e FROMENT, G. F., 1997, "The role of coke formation in catalytic partial oxidation for synthesis gas production", *Catalysis Today*, 37 , pp. 309 .

DESCORME, C., TAHA, R., MORAL, N.M. e DUPREZ, D., 2002, "Oxygen storage capacity measurements of three-way catalysts under transient conditions", *Applied Catalysis A: General*, v. 223, pp. 287-299.

DIAS, J. A. C. e ASSAF, J. M., 2005, "Autoreduction of promoted Ni/ γ -Al₂O₃ during autothermal reforming of methane", *Journal of Power Sources*, v. 139, p. 176–181.

DONG, W. S., JUN, K. W., ROH, H. S., LIU, Z. W. e PARK, S. E., 2002, "Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce–ZrO₂ catalysts", *Catalysis Letters*, V. 78, Issue 1-4, pp. 215-222.

ELBABA, I. F. WU, C. e WILLIAMS, P. T., "Hydrogen production from the pyrolysis-gasification of waste tyres with a nickel/cerium catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, pp. 6628-6637.

ERTL, G., KNOZINGER, H. e WEITKAMP, J., 1999, "Preparation of solid catalysts", *WILEY-VCH*, Weinheim (Federal Republic of Germany).

ERTL, G., KNOZINGER, H., SCHUTH, F e WEITKAMP, J., 2005, "Handbook of heterogeneous catalysis", *WILEY-VCH*, Weinheim (Federal Republic of Germany), Second Edition, vol 4.

FARIA, W. L. S., DIEGUEZ, L.C. e SCHMAL, M., 2008, "Autothermal reforming of propane for hydrogen production over Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 85, pp. 77–85.

FARIA, W. L. S., PEREZ, C. A. C., CÉSAR, D. V., DIEGUEZ, L.C. e SCHMAL, M., 2009, "In situ characterizations of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of propane", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 92, pp. 217–224.

FARRAUTO, R. J. e HECK, R. M., 1999, "Catalytic converters: state of the art and perspectives". *Catalysis Today*, v. 51, pp. 351-360.

FERREIRA-APARICIO, P., BENITO, M. J. e SANZ, J. L., 2005, "New trends in reforming technologies: From hydrogen industrial plants to multifuel microreformers". *Catalysis Reviews*, v. 47 , pp. 491 .

FU. W. T. e IJDO, D. J. W., 2004, "The structure of CeAlO₃ by Rietveld refinement of x-ray powder diffraction data". *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, pp. 2973-2976.

FRÉTY, R., LÉVY, P. J., PERRICHON, V., PITCHON, V., PRIMET, M., ROGEMOND, E., ESSAYEM, N., M. CHEVRIER, GAUTHIER, C. e MATHIS, F., 1996, "Preparation of alumina supported ceria. I : Selective measurement of the surface area of ceria and free alumina". *Catalysis and Automotive Pollution Control 111, Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 96, pp. 405-418.

GANDHI, M. S., OTTO, K. e PIKEN, A. G., 1977, "Sulfate formation-catalyst and gas-phase composition. Effects in pulsators and comparison of three-way with oxidation catalysts", *Environ. Sci. Technol.* v. 11, pp. 170-171.

GOKALILER, F., ÇAGLAYAN, B. S., OLSAN, Z. I. e AKSOYLU, A. E., 2008, “Hydrogen production by autothermal reforming of LPG for PEM fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 1383-1391.

GOKALILER, F., ILSSEN, Z. e AKSOYLU, A. E., 2012, “Power-law type rate equation for propane ATR over Pt-Ni/Al₂O₃ catalyst”, *International journal of hydrogen energy*, v. 37, 10425-10429.

GOHARSHADI, E. K., SAMIEE, S. e NANCARROW, P., 2011, “Fabrication of cerium oxide nanoparticles: Characterization and optical properties”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 356, pp. 473–480.

GORTE, R. J., 2010, “Ceria in catalysis: From automotive applications to water-gas shift reaction”, *Alche Journal*, v. 56, issue 5, pp 1126-1135.

GUIMARÃES, A. L., DIEGUEZ, L. C. e SCHMAL, M., 2004, “The effect of precursor salts on surface state of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts”, *Annals of the Brazilian Academy of Sciences*, v. 76, pp. 825-832.

HARSHINI, D., YOON, C .W., HAN, J., YOON, S. P., NAM, S. W. e LIM, T., 2012, “Catalytic Steam Reforming of Propane over Ni/LaAlO₃ Catalysts: Influence of Preparation Methods and OSC on Activity and Stability”, *Catal Lett*, v. 142, pp. 205–212.

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

HILAIRE, S., WANG, X., LUI, T., GORTE, R. J. e Wagner J., 2001, “A comparative study of water gas shift reaction over ceria supported metallic catalysts”, *Applied Catalysis A* v. 215, pp. 271-278.

HOLMGREN, A. e ANDERSON, B., 1998, “Oxygen Storage Dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts”, *Journal of Catalysis*, v .178, pp. 14-25.

HUFF, M., TORNIAINEN, P. M. e SCHMIDT L. D., 1994, “Partial oxidation of alkanes over noble metal coated monoliths”, *Catal. Today*, v. 21, 113-128.

IMAMURA, S., YAMASHITA, T., HAMADA, R., SAITO, Y., NAKAO, Y., TSUDA, N. E KAITO, C., 1998, “Strong interaction between rhodium and ceria”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 129, Issues 2–3, Pages 249–256.

IRIONDO, A., BARRIO, V. L., CAMBRA, V. L., ARIAS, P. L., M.B. GUMEZ, M. B., SANCHEZ-SANCHEZ, M. C., NAVARRO, R. M., FIERRO, J. L. G., 2010, “Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina”, *International journal of hydrogen energy*, v. 35, pp. 11622 – 11633.

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

JOVANOVIC, N. N. e STANKOVIC, M. V., 1987, “Effect of catalyst preparation on selectivity of high temperature propane oxidation to CO and H₂”, *Applied Catalysis*, v. 30, Issue 1, pp. 3–9.

JOON, K., 1998, “Fuel cells – a 21st century power system”, *Journal of Power Sources* v. 71, pp. 12-18.

JOHNSON, M. F. L. e MOOI, J., 1987, “Cerium dioxide crystallite sizes by temperature-programmed reduction”, *Journal of catalysis*, v. 103, pp. 502-505.

KIMURA, T., MIYAZAWA, T., NISHIKAWA, J., KADO, S., OKUMURA, K., MIYAO, T., NAITO, S., KUNIMORI, K. e TOMISHIGE, K., 2006, “Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass”, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 68, Issues 3–4, PP. 160–170.

KIRUBAKARAN, A., 2009, “A review on fuel cell technologies and power electronic interface”, *Renewable and sustainable energy reviews*, v.13, pp. 2340-2440.

KNOZINGER, H. & P. RATNASAMY, P., 1978, “Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites”, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v. 17, Issue 1, pp. 31-70.

LAOSIRIPOJANA, N. e 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.

LI, Y., FU, Q. e STEPHANOPOULOS, F. M., 2000, “.Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 27, pp. 179–191.

LIU, K., SONG, C. e SUBRAMANI, V., 2010, “Hydrogen and syngas production and purification technologies”, Alche, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.

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

LYUBOVSKY, M., ROYCHOUDHURY, S. e LAPIERRE, R., 2005, “Catalytic partial oxidation of methane to syngas at elevated pressures”. *Catalysis Letters* , v. 99 , pp. 113.

LISBOA, J., S., “Reforma autotérmica do metano em catalisadores de níquel”, Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em química orgânica da Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2005.

MA, L., TRIMM, D. L. e JIANG, C., 1996, “The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons”, *Appl. Catal. A*, v. 138, pp. 275-283.

MAILLET, T., BARBIER, Jr. J. e DUPREZ, D., 1996, “Reactivity of steam in exhaust gas catalysis III. Steam and oxygen/steam conversions of propane on a Pd/Al₂O₃ catalyst”, *Appl. Catal. B*, v. **9**, pp. 251-266.

MARTINS, T. S., HEWER, T. L. R. e FREIRE, R. M., 2007, “Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais”, *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8.

MARTÍNEZ-ARIAS, A., M. FERNÁNDEZ-GARCÍA, L. N. SALAMANCA, L. N., VALENZUELA, R. X., CONESA, J. C. E SORIA, J., 2000, "Structural and Redox Properties of Ceria in Alumina-Supported Ceria Catalyst Supports", *J. Phys. Chem. B*, v. 104, pp. 4038-4046.

MATTOS, L. V.; OLIVEIRA, E. R.; RESENDE, P. D.; NORONHA, F. B.; PASSOS, F. B., 2002, "Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts", *Catalysis Today*, v. 77, pp. 245.

MIRANDA, N. D., FERNÁNDEZ, C. A., KARÈLOVIC A., GARCÍA, X., GORDON, A., Ruiz, P. e JIMÉNEZ, R., 2008, "Ce grafting and impregnation over γ -Al₂O₃ supports for Rh catalysts: comparison of physico-chemical properties", *Appl. Catal. A*, v. 454, pp. 238-243.

MODAFFERI, V., PANZERA, G., BAGLIO, V., FRUSTERI, F., e ANTONUCCI, P. L., 2008, "Propane reforming on Ni-Ru/GDC catalyst: H₂ production for IT-SOFCs under SR and ATR conditions", *Applied Catalysis A: General*, v. 334, pp. 1-9.

MONTEIRO, R. S., DIEGUEZ, L. C. e SCHMAL, M., 1997, "Propriedades estruturais, morfológicas e catalíticas de sistemas Pd/CeO₂/Al₂O₃", Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro.

MONTEIRO, R. S., DIEGUEZ, L. C. e SCHMAL, M., 2001, "The role of Pd precursors in the oxidation of carbon monoxide over Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃", *Catalysis Today*, v. 65, pp. 77-89.

NAVARRO, R.M., PEÑA, M. A. e FIERRO, J. L. G., 2007, "Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass", *Chem. Rev.*, V. 107, pp. 3952-3991.

OLSBYE, U., WURZEL, T. e MLECZKO, L., 1997, "Kinetic and Reaction Engineering Studies of Dry Reforming of Methane over a Ni/La/Al₂O₃ Catalyst", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36 (12), pp. 5180-5188.

PEÑA, M. A., GÓMEZ, J. P. e FIERRO, J. L. G., 1996, “New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production”, *Applied Catalysis A: General*, v. 144, p. 7-57.

PERRY, R. H. e GREEN, D.W., 2002, “Perry’s Chemical Engineering Handbook”, 8 ed, New York, The Mc Graw-Hill Companies.

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.

PÉRRICHON, V., LAACHIR, A., BERGERET, G., FRÉTY, R., TOURNAYAN, L. e TOURET, O., 1994, “Reduction of cerias with different textures by hydrogen and their reoxidation by oxygen”, *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 90 (5), pp. 773-781.

PIREZ, C., Jalowiecki-Duhamel, L., CAPRON, M. e DUMEIGNIL, F., 2010, “Low Temperature Hydrogen Production from Ethanol over Cerium and Cickel Based Oxyhydrides”, 18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010 Parallel Sessions Book 3: *Hydrogen Production Technologies - Part 2*, Verlag.

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

QI, D., BIAN, Y., MA, Z., ZHANG, C. e LIU, S., 2007, "Combustion and exhaust emission characteristics of a compression ignition engine using liquefied petroleum gas–fuel-oil blended fuel". *Energy Conversion and Management*, v.48 (2), pp. 500.

YORK, A. P. E., XIAO, T. e GREEN, M. L. H., 2003, “Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas” *Topics in Catalysis*, v. 22, Nos. 3–4, pp. 345-358.

RABELO, R. C. N e SCHMAL, M., 2013, “Synthesis of CeO₂ and CeZrO₂ mixed oxide nanostructured catalysts for the iso-synthesis reaction”, *Applied Catalysis A: General*, v. 450, pp. 131-142.

RAO, G. R. e MISHRA, B. G., 2003, “Structural, redox and catalytic chemistry of ceria based materials”, *Catalysis Society of India*, v. 2, pp. 122-134.

RAJAGOPAL, S.; MARINI, H. J.; MARZARI, J. A.; MIRANDA, R., 1994, Sílica-Alumina Acidic Molybdenum Catalysis – TPR and XRD Characterization. *Journal of Catalysis*, v. 147, p. 417-428.

RESENDE, N. S., EON, J. G. e SCHMAL, M., 1999, “Pt–TiO₂– γ Al₂O₃ Catalyst, I. Dispersion of Platinum on Alumina-Grafted Titanium Oxide”, *Journal of Catalysis*, v. 183, pp. 6–13.

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

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. e ALSTRUP, I., 1999, “Innovation and science in the process industry: Steam reforming and hydrogenolysis”, *Catalysis Today*, Vol. 53, Issue 3, pp. 311–316.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R., SEHESTED, J. e NORSKOV, J. K., 2002, “Hydrogen and syngas by steam reforming”. *Advances in Catalysis* , v. 47 , pp. 65.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., 2002, “Syngas in perspective”, *Catalysis Today*, v. 71, pp. 243-247.

REITH, J. H., WIJFFELS, R. H. e BARTEN. H., 2003, “Bio-methane and bio-hydrogen: status and perspectives of biological methane and hydrogen production”. Energy Research Centre of The Netherlands (ECN), Unit Biomass, P.O. Box 1, 1755 ZG Petten, Netherlands.

ROB VAN VEEN, J. A., JONKERS, G. e HESSELINK, W. H., 1989, “Interaction of Transition-metal Acetylacetonates with γ -Al₂O₃ Surfaces”, *J. Chem. SOC., Faraday Trans. 1* , v. 85(2), pp. 389-413.

SATTERFIELD, C. N. “Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice”, Ed. McGraw-Hill: New York, 1993, pp. 554.

SCHMAL, M. “Catálise Heterogêna”, Rio de Janeiro, Synergia, 2011.

SCHUURMAN, Y., DUCARME, V., CHEN, T., LI, W., MIRODATOS, C. e MARTIN, G. A., 1997, “Low temperature oxidative dehydrogenation of ethane over catalysts based on group VIII metals”, *Applied Catalysis A: General*, v. 163, p. 227-235.

SHARMA, S., HILAIRE, S., VOHS, J. M., R., GORTE, R. J. e JEN, H. W., 2000, “Evidence for Oxidation of Ceria by CO₂”, *Journal of Catalysis*, v. 190, pp. 199–204.

SHIDO, T. e IWASAWA, Y., 1993, "The effect of coadsorbates in reverse water-gas shift reaction on ZnO, in relation to reactant-promoted reaction mechanism", *J. Catal.*, v. 140, pp. 575.

SILVA, F. A.; MARTINEZ, D. S.; RUIZ, J. A. C.; MATTOS, L. V.; HORI, C. E.; NORONHA, F. B., 2008, “The effect of the use of cerium-doped alumina on the performance of Pt/CeO₂/Al₂O₃ ad Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts on the partial oxidation of methane”, *Applied Catalysis*, v. 335, pp. 145-152.

SILBEROVA, B., VENVIK, H. J. e 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.

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

SONG, C. S., 2002, “Fuel processing for low temperature and high temperature fuel cells. Challenges and opportunities for sustainable development in the last 21st century”, *Catalysis Today*, v. 77, pp. 17.

STRUNK, J., VINING, W. C. e BELL, A. T., 2011, “Synthesis of Different CeO₂ Structures on Mesoporous Silica and Characterization of Their Reduction Properties”, *J. Phys. Chem.*, v. 115, pp. 4114–4126.

THOMAS, J. M. e THOMAS, W. J., 1996, “Principles and practice of heterogeneous catalysis”, McGraw-Hill: New York, VCH.

TROVARELLI, A., LEITENBURG, C., BOARO, M. e DOLCETTI, G., 1999, "The utilization of ceria in industrial catalysts", *Catalysis Today*, v. 50, pp. 353-367.

VAN DEN BRINK, R., MULDER, P., LOWN, R., SINQUIN, G., PETIT, C. e HINDERMANN, J.P., 1998, "Catalytic oxidation of dichloromethane on γ -Al₂O₃: A combined flow and infrared spectroscopy study", *Journal of Catalysis*, v. 180, pp. 153-160.

VAZQUEZ, A., LOPEZ, T., GOMEZ, R. e BOKHIMI, X. "Synthesis, characterization and catalytic properties of Pt/CeO₂-Al₂O₃ and Pt/La₂O₃-Al₂O₃ sol-gel derived catalysts", 2001, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 167, p. 91-99.

VICTOR, D. G., JAFFE, A. M. e HAYES, M. H., 2006, "Natural gas and geopolitics, from 1970 to 2040", *Cambridge University Press*, New York.

WANG, S. e LU, G. Q., 1996, "Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the Art." *Energy & Fuels*, v.10 (4), pp. 896-904.

WILMS, R. S., WILHELM, R. e OKUNO, K., 1994, "Performance of a palladium membrane reactor using a Ni catalyst for fusion fuel impurities processing". *Third International Symposium on Fusion Nuclear Technology*, Los Angeles, CA.

WHITTINGTON, B. I., JIANG, C. J. e TRIMM, D. L., 1995, "Vehicle exhaust catalysis: I. The relative importance of catalytic oxidation, steam reforming and water gas shift reactions", *Catalysis Today*, v. 26, pp. 41-45.

Agência Nacional de Petróleo, 2012, "Anuário estatístico ANP 2012", Acessado em 08 de janeiro de 2013.

YAO, H. C. e YU YAO, Y. F., 1984, "Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage", *Journal of Catalysis*, v. 86, Issue 2, pp. 254-265.

YORK, A. P. E., XIAO, T. e GREEN, M. L. H., 2003, "Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas", *Topics in Catalysis* Vol. 22, Nos. 3-4.

APÊNDICE

A.1 - CALIBRAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS

A.1.1 – DETERMINAÇÃO DOS FATORES DE CALIBRAÇÃO

Para a quantificação dos compostos por espectrometria de massas foram necessárias calibrações prévias por pulsos de todos os componentes na mistura reacional visando a quantificação das proporções fragmentadas. A Tabela A.1 mostra a fragmentação dos compostos presentes no sistema reacional.

TABELA A.1 - Fragmentação dos compostos no espectrômetro de massas.

Massa (m/z)	Fração Molar (%)				
	C ₃ H ₈	O ₂	CO ₂	CO	H ₂
2	0	0	0	0	100
12	0,03	0	2,24	1,98	0
14	0,63	0	0	0,39	0
15	1,50	0	0	0	0
16	0	5,06	4,98	0,17	0
26	2,96	0	0	0	0
27	12,05	0	0	0	0
28	21,15	0,79	6,82	96,31	0
29	29,48	0	0	1,15	0
32	0	94,15	0	0	0
38	1,67	0	0	0	0
39	5,70	0	0	0	0
40	0,98	0	0	0	0
41	4,79	0	0	0	0
42	2,17	0	0	0	0
43	8,45	0	29,79	0	0
44	8,43	0	56,17	0	0

Empregando pulsos com quantidade conhecida de cada componente injetado (1.68 ml) foi possível determinar suas respectivas fragmentações e proporções em fração molar. O cálculo foi baseado na área de cada fragmentação presente em um dado componente. Para minimizar o erro experimental, foram realizados três pulsos de cada componente e, posteriormente, determinou-se o valor médio dessas áreas. Hélio foi utilizado como gás de arraste em todos estes experimentos. Na Tabela A.2 nota-se que três compostos fragmentam-se na massa $m/z=28$. Isto significa que neste sinal existem contribuições de C_3H_8 , CO_2 e CO . Para a medição do valor real referente apenas à intensidade do CO em $m/z=28$, deve-se subtrair as contribuições de C_3H_8 e CO_2 . Nesta etapa do processo as calibrações por pulsos passaram a ser de grande valia, já que as frações molares resultantes das fragmentações permitiram calcular os fatores de calibração necessários. Fato semelhante ocorreu na massa $m/z=44$, em que a intensidade real de CO_2 , era mascarada pelo C_3H_8 . A escolha do acompanhamento de C_3H_8 pela massa $m/z=29$ não é meramente casual, pois propano é o único composto (neste estudo) que fragmenta consideravelmente nessa massa, não havendo necessidade de correções, e, além disso, C_3H_8 possui maior fração molar (29.42%) entre todas as suas fragmentações. A Tabela A.2 denota os fatores de calibração a serem utilizados.

TABELA A.2 - Fatores de calibração dos componentes.

Massa (m/z)	Fração Molar (%)		
	C_3H_8	CO_2	CO
28	21,10	6,78	96,28
29	29,42	0	1,14
44	8,39	55,94	0
F29/44	3,46	---	---
F29/28	1,37	---	---
F44/28	---	8,26	---

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

$$I_{\text{CO}_2 \text{ (corrigido)}} = I_{44} - \frac{I_{29}}{F_{29}/44} \quad (\text{A.1.1.1})$$

$$I_{\text{CO (corrigido)}} = I_{44} - \frac{I_{29}}{F_{29}/28} - \frac{I_{\text{CO}_2 \text{ (corrigido)}}}{F_{44}/28} \quad (\text{A.1.1.2})$$

A.1.2 - CALIBRAÇÃO POR CONCENTRAÇÃO

Após a calibração por pulsos, com as respectivas correções, foram obtidos os sinais individuais de cada componente na mistura reacional e cabe salientar que este sinal é diretamente proporcional à fração molar do composto presente na mistura. No entanto, necessitamos ainda transformar este sinal, medido em ampere (Å), para fração molar do composto na mistura total. Para tal fim, realizou-se uma etapa de calibração variando a concentração do componente, diluindo o mesmo em He. A Tabela A.3 exemplifica a calibração realizada com o C₃H₈.

TABELA A.3 - Dados de calibração por concentração de C₃H₈.

% mol C ₃ H ₈	Vazão de 1% C ₃ H ₈ /He (ml/min)	Vazão de He (ml/min)
0	---	150
0.2	30	120
0.4	60	90
0.6	90	60
0.8	120	30
1.0	150	---

A medição de cada concentração conhecida no espectrômetro de massa gera uma equação na forma %C₃H₈ = a*I₂₉ + b, permitindo então, dessa maneira, a determinação da fração molar de C₃H₈ em uma mistura reacional. A Figura A.1 mostra o resultado obtido na calibração desse componente. Feito isso para o C₃H₈, foi preciso estender a calibração para todos os outros compostos (CO₂, CO, H₂ e O₂).

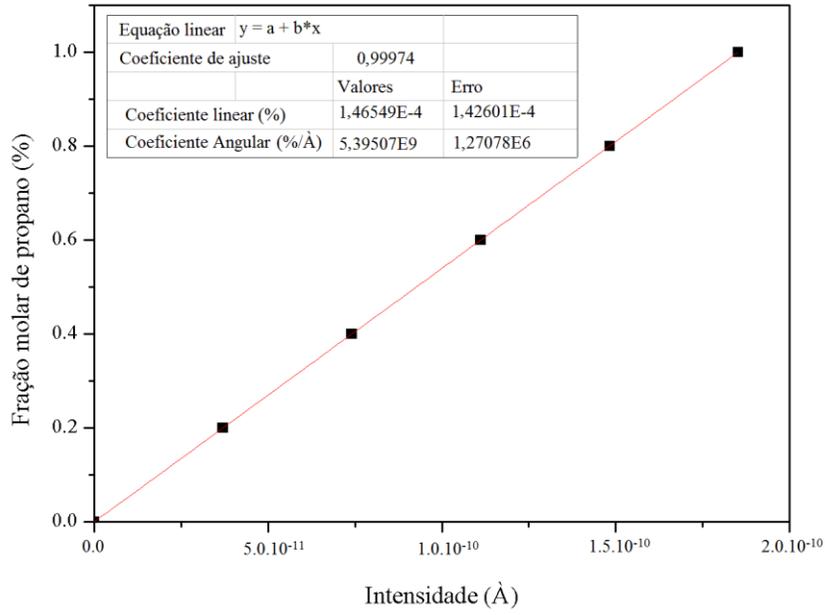


FIGURA A.1 - Calibração por concentração de C_3H_8 .

A.2 – QUIMISSORÇÃO

A.2.1 – CÁLCULOS DE ÁREA METÁLICA, DISPERSÃO E DIÂMETRO DE PARTÍCULA

A área superficial metálica pode ser estimada pela equação A.2.1.1.

$$S_m = \frac{N_s}{[L].y} \quad (\text{A.2.1.1})$$

Onde [L] é a densidade de átomos de níquel por metro quadrado, aproximadamente $1,47 \cdot 10^{19}$ átomos/m² (ERTL *et al.*, 2005), y é o teor de metal (níquel) em cada um dos catalisadores, e N_s é o número de sítios metálicos ativos dados pela expressão A.2.1.2. V_M é o volume molar na condição de quimissorção, m_{cat} é a massa de catalisador empregada na análise e N_A é o número de Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$), V_Q é o volume de H₂ quimissorvido, e n é o fator estequiométrico (a adsorção é dissociativa e o fator n é igual a 2).

$$N_s = \frac{V_Q}{V_M} \cdot \frac{N_A}{m_{cat}} \cdot n \quad (\text{A.2.1.2})$$

A dispersão pode ser calculada, conforme a definição A.2.1.3.

$$D(\%) = \frac{N_s}{N_t} \cdot 100\% \quad (\text{A.2.1.3})$$

Onde N_t é o número total de átomos de níquel na amostra dado pela equação A.2.1.4. M é a massa molar do níquel (M = 58,6934g/mol).

$$N_t = n_t \cdot N_A = \frac{y \cdot m_{cat}}{M} \cdot N_A \quad (\text{A.2.1.4})$$

O cálculo do diâmetro de partícula do níquel pode ser feito a partir da equação empírica para o níquel metálico A.2.1.5 (SCHMAL, 2011).

$$d_p(\text{nm}) = \frac{101,2}{D} \quad (\text{A.2.1.5})$$

O método alternativo é utilizar a equação A.2.1.6, onde f é uma fator que depende da geometria, sendo 6 para esfera e 4 para o cilindro, e ρ_m é a densidade do metal.

$$d_p(\text{nm}) = f \cdot \frac{y \cdot m_{cat}(\text{Kg})}{\rho_m(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot S_m(\text{m}^2)} \cdot 10^9 \quad (\text{A.2.1.6})$$

A.2.2 – GRÁFICOS DE QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA OS CATALISADORES À BASE DE NÍQUEL.

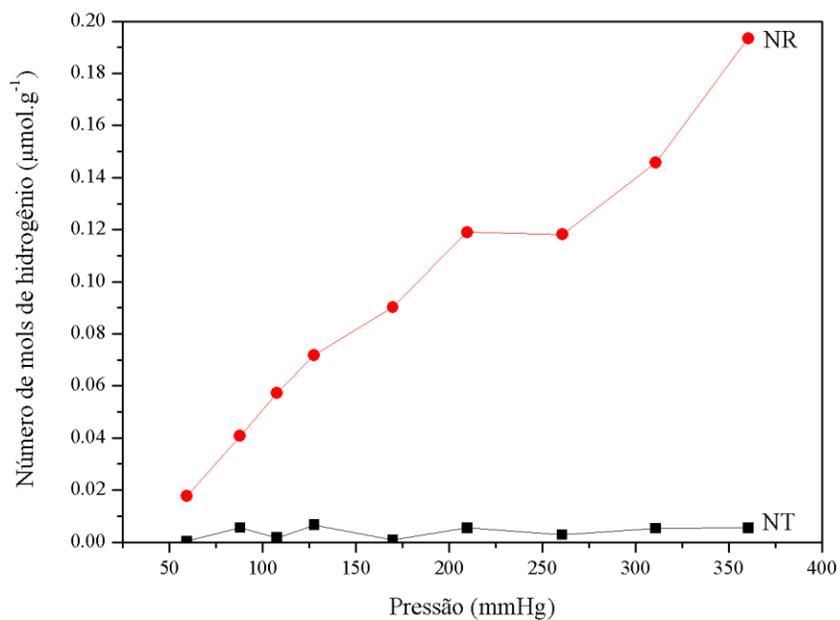


FIGURA A.2 - Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Al a 300 °C.

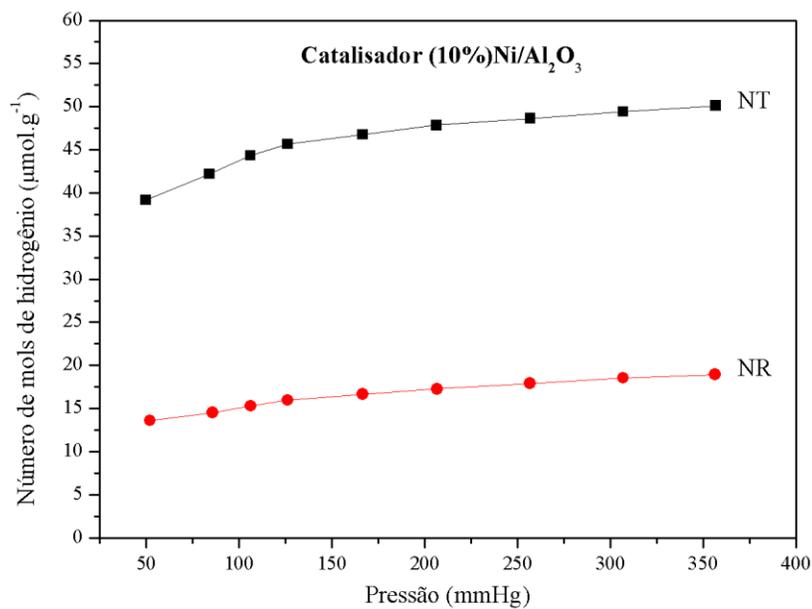


FIGURA A.3 - Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Al a 500 °C.

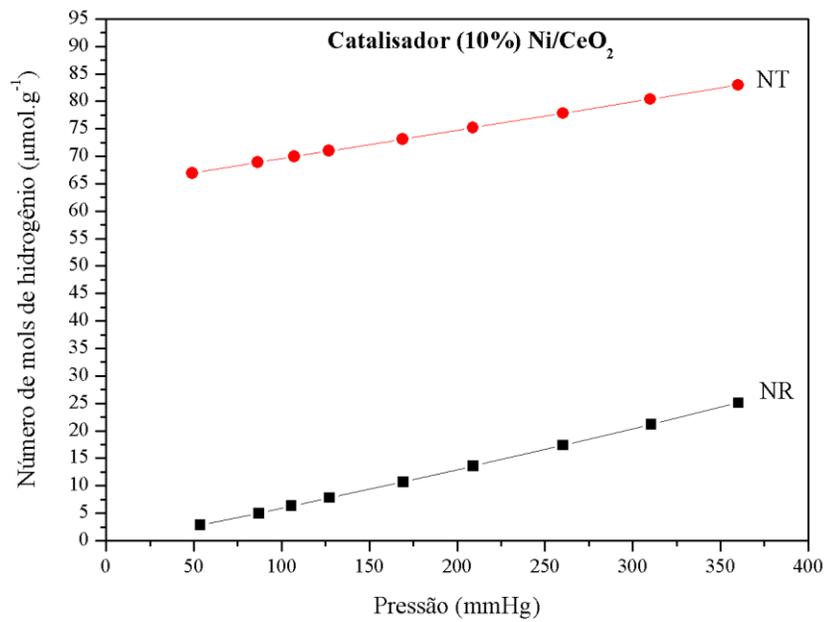


FIGURA A.4 – Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Ce a 300 °C

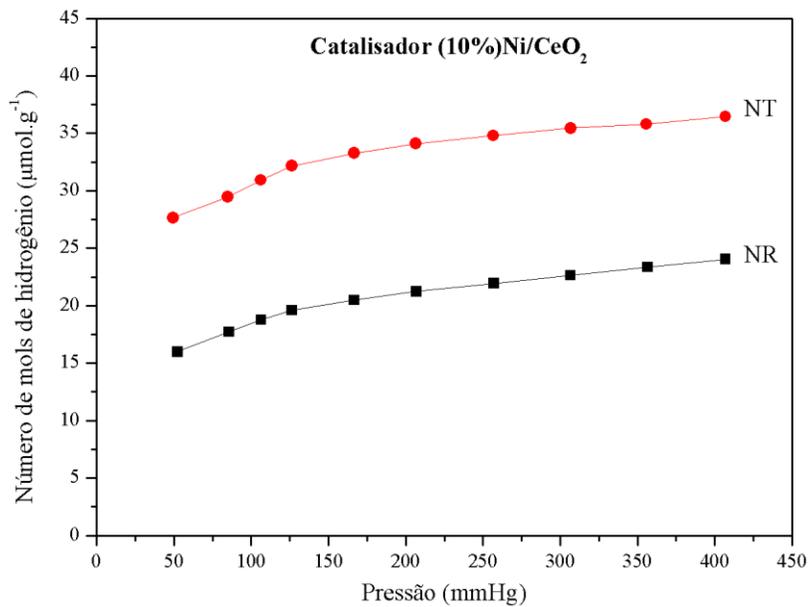


FIGURA A.5 – Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Ce a 500 °C

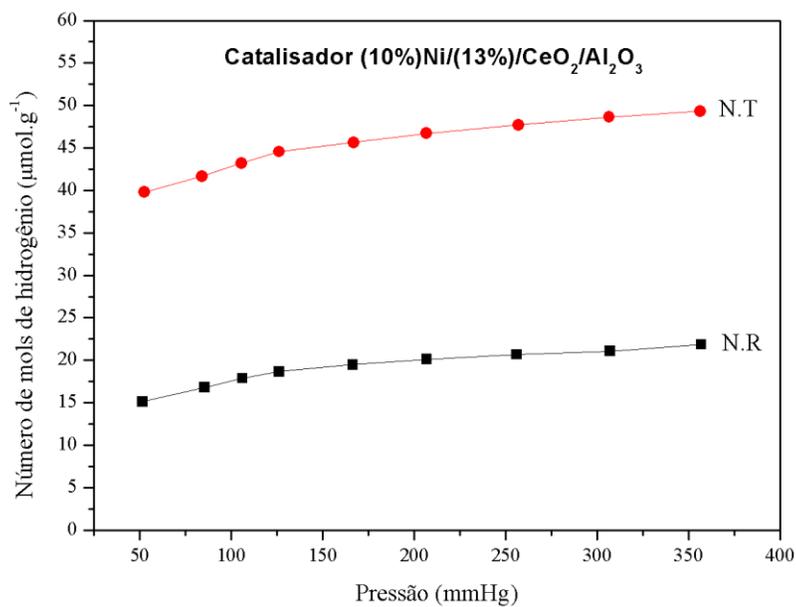


FIGURA A.6 – Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Ce/Al

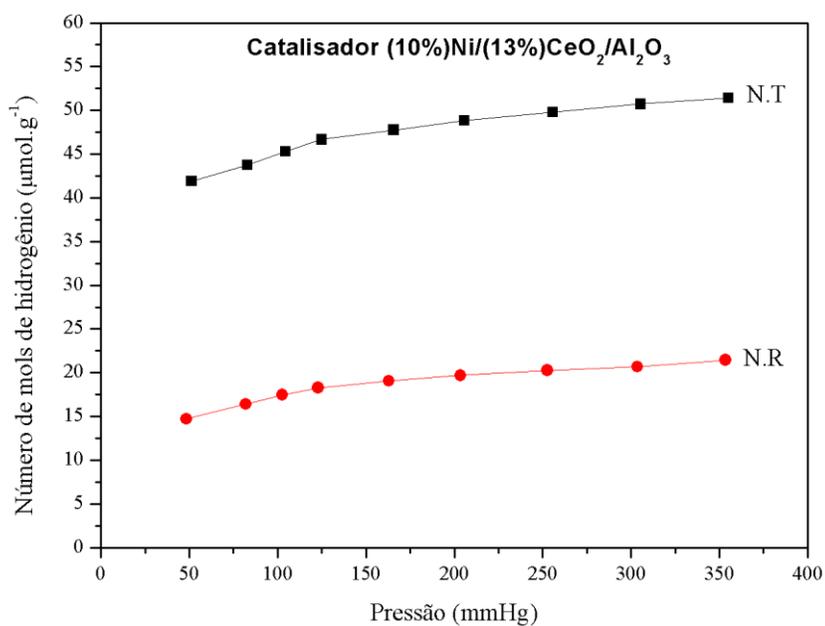


FIGURA A.7 – Curvas de quimissorção para o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al

A.3 – METODOLOGIA PARA O CÁLCULO DO GRAU DE REDUÇÃO A TEMPERATURA AMBIENTE E DURANTE O TPR

O reator utilizado na redução a temperatura programa (TPR), foi um reator tubular de leito fixo, que pode ser simplificado para o seguinte modelo:



FIGURA A.8 – Balanço mássico em reator tubular.

Onde:

F_e – vazão molar total da corrente de entrada;

F_o – vazão molar da corrente de saída;

X_e – fração molar de H_2 na mistura H_2/Ar na corrente de entrada;

X_o – fração molar de H_2 na mistura H_2/Ar na corrente de saída;

Como a fração molar de H_2 nas correntes é baixa, temos que: $F_e \approx F_s = F$.

Assim, pelo balanço de massa para o H_2 no reator, pode-se escrever:

$$\left(\frac{dN_{H_2}}{dt}\right) = F \cdot (X_o - X_e) \quad (A.3.1)$$

Onde N_{H_2} é o número de mols de hidrogênio consumidos.

$$N_{H_2} = F \cdot (X_e \cdot t - \int X_s \cdot dt) \quad (A.3.2)$$

Da análise podemos obter de forma direta os seguintes dados: A vazão volumétrica (Q) e a área abaixo da curva da análise (A).

A vazão volumétrica da corrente gasosa (Q), que se relaciona com F , através da equação de Clapeyron.

$$F = \frac{P \cdot Q}{R \cdot T} \quad (A.3.3)$$

Onde a pressão é a atmosférica ($P = 1.013 \text{ atm}$) e a temperatura é ambiente 25°C (298K).

A figura A.9 ilustra um perfil de TPR a partir do qual é calculado o valor de área.

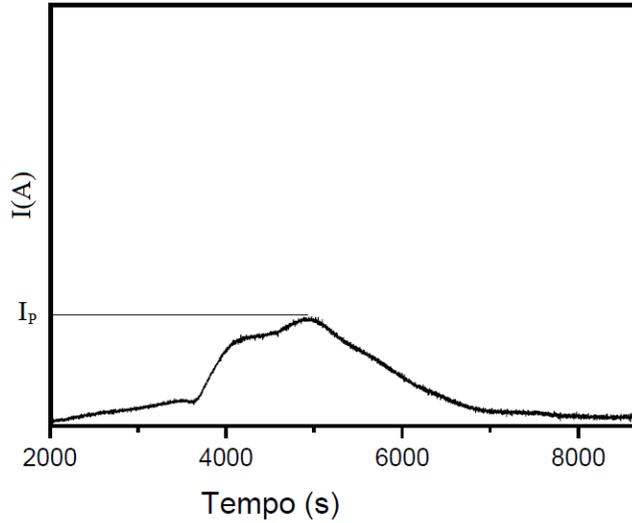


FIGURA A.9 – Representação de um perfil de TPR.

Seja I a intensidade iônica da razão $m/z=2$. Pode-se relacionar a coordenada I com a composição molar do gás na saída do reator sabendo-se que a intensidade iônica é proporcional à concentração.

Da Figura A.9 observa-se que quando $I = 0$, $X_s = X_e$ e quando $I = I_p$, $X = 0$. Por meio dessa proporcionalidade podemos inferir que a relação entre X_s e I é linear, logo:

$$X_s = X_e - X_e \cdot \frac{I}{I_p} \quad (\text{A.3.4})$$

Substituindo-se (A.3.4) em (A.3.2), obtém-se a seguinte expressão:

$$N_{H_2} = F \cdot [X_e \cdot t - \int (X_e - X_e \cdot \frac{I}{I_p}) dt] \quad (\text{A.3.5})$$

Segregando-se as constantes do interior da integral:

$$N_{H_2} = F \cdot [X_e \cdot t - X_e \cdot t - \frac{X_e}{I_0} \cdot \int I \cdot dt] \quad (\text{A.3.6})$$

Logo, simplifica-se a expressão anterior para uma simples expressão algébrica:

$$N_{H_2} = \frac{F \cdot X_e \cdot A}{I_0} \quad (\text{A.3.7})$$

onde A é a área sob a curva do gráfico I versus t . A equação (A.3.7) foi utilizada para calcular a quantidade de H_2 consumido na redução.

A.4 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (JCPDS)

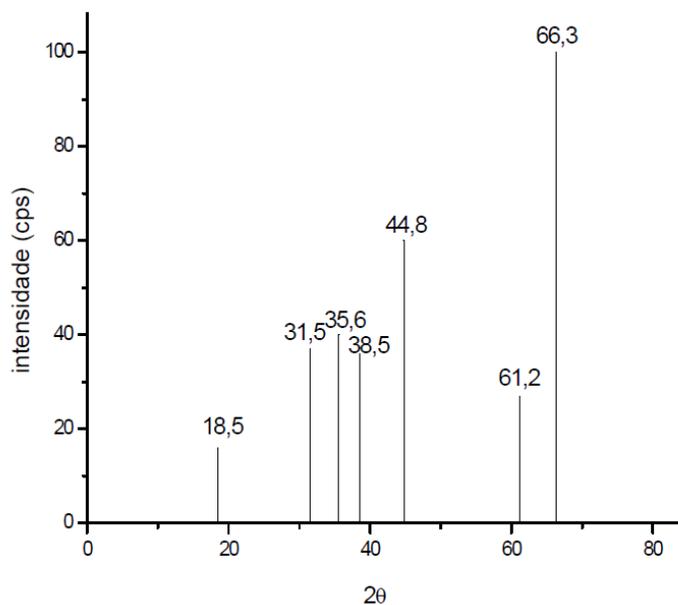


FIGURA A.10 – Padrão de JCPDS de Al₂O₃.

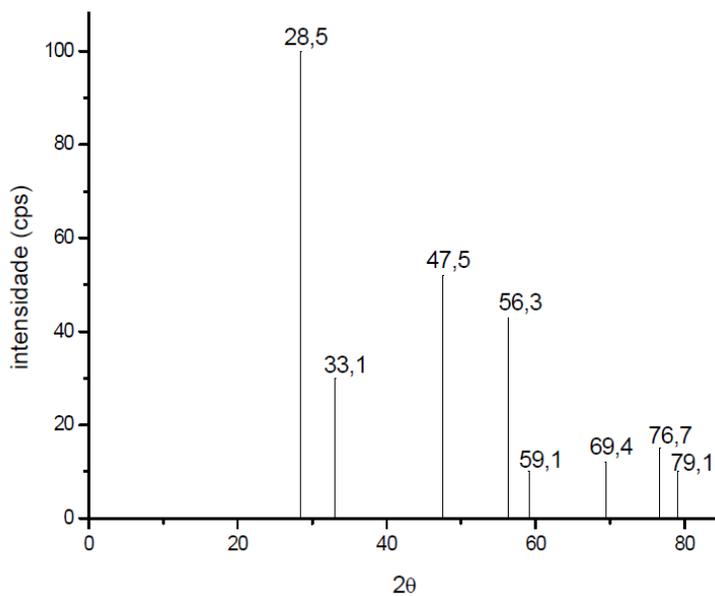


FIGURA A.11 – Padrão de JCPDS de CeO₂.

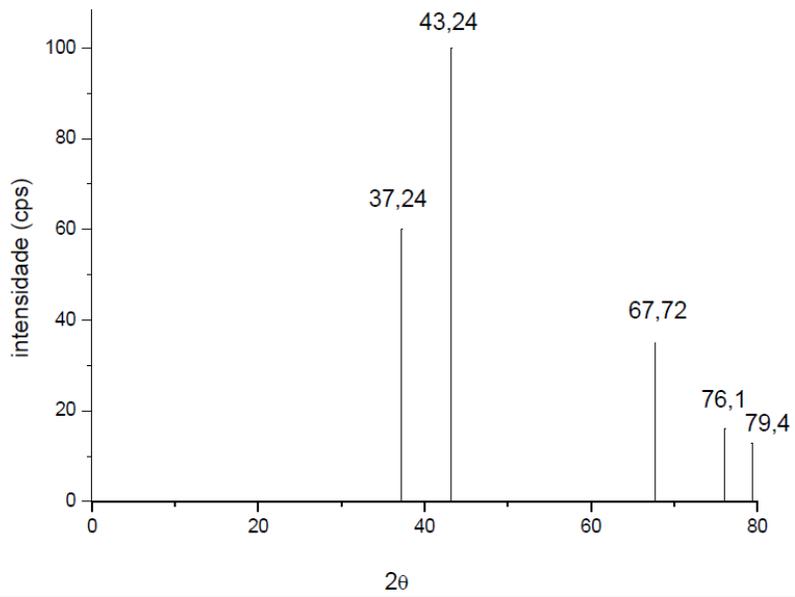


FIGURA A.12 – Padrão de JCPDS de NiO.

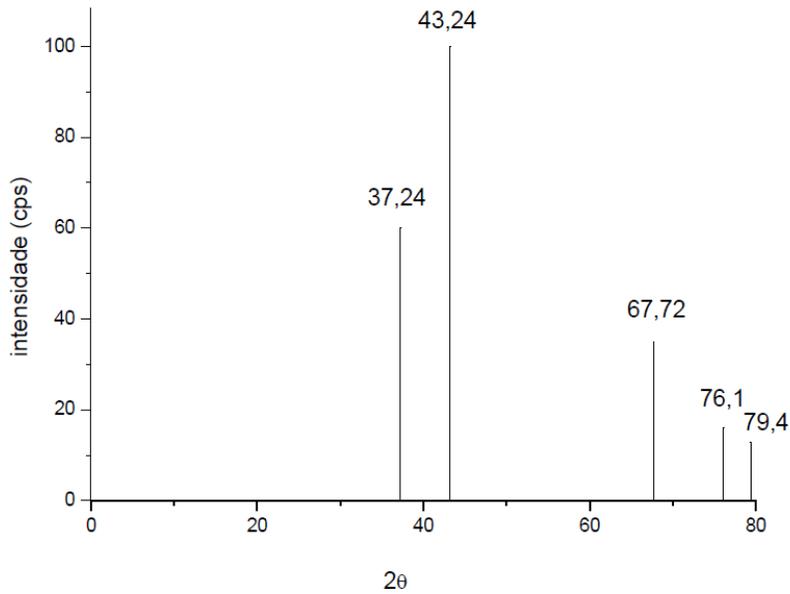


FIGURA A.13 – Padrão de JCPDS de NiAl₂O₄.

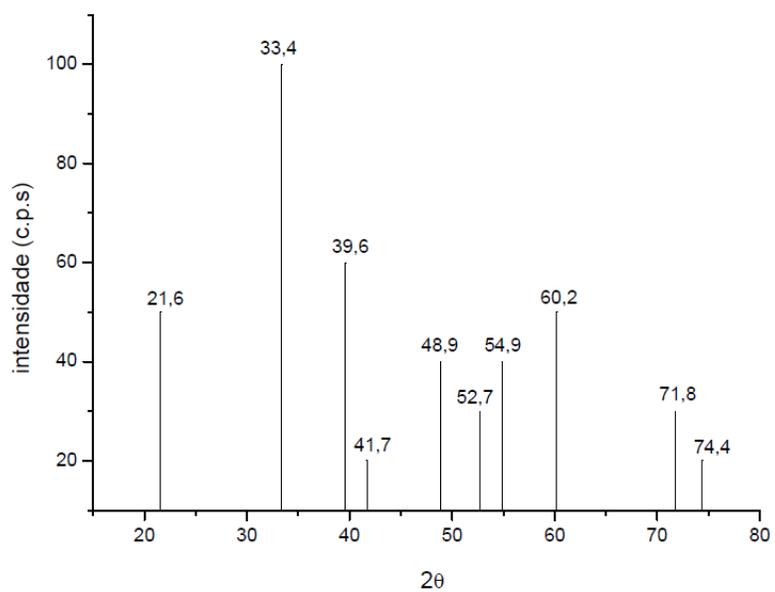


FIGURA A.14 – Padrão de JCPDS de CeAlO₃.

A.5 – CÁLCULO DA DISPERSÃO DE CeO₂ NOS SUPORTES POR MEIO DAS ANÁLISES DE TPD DE CO₂.

Ao analisar o perfil de TPD das amostras nota-se que a dessorção de alumina ocorre somente nos picos entre $92 \leq T \leq 127$ °C atribuídos a sítios de baixa alcalinidade no caso da céria, onde N^C_1 é a quantidade de CO₂ dessorvida nesse pico. Portanto em temperaturas superiores ocorrerá somente dessorção de CO₂ em CeO₂ nos sítios da céria de média (N_2) e alta alcalinidade (N_3), sendo estas últimas espécies não levadas em consideração na estimativa de dispersão por serem espécies *bulk*.

Portanto para o suporte alumina haverá uma quantidade quimissorvida de CO₂, N^A_1 , e para amostra Ce/Al, por exemplo, haverá uma quantidade total (N^T_1) relativa ao primeiro pico. E os valores de área específica das amostras obtidos pelas análises texturais (BET), respectivamente S_{Al} e $S_{Ce/Al}$, serão utilizados como uma correção para a perda de área em função do recobrimento da alumina com a céria:

$$N^C_1 = N^T_1 - N^A_1 \frac{S_{Ce/Al}}{S_{Al}} \quad (A.5.1)$$

A quantidade total de CO₂ quimissorvido em céria será:

$$N = N^C_1 + N_2 \quad (A.5.3.)$$

Para o suporte CeO₂ temos uma área específica conhecida S_{CeO_2} e uma quantidade estimada de CO₂ quimissorvida em céria nesta amostra, N_{CeO_2} . Portanto pode-se relacionar a quantidade de CO₂ quimissorvida (N_{Ce}) a área de CeO₂ nas amostras de alumina recobertas com céria (S_{Ce}).

$$S_{Ce} = S_{CeO_2} \frac{N_{Ce}}{N_{CeO_2}} \quad (A.5.4)$$

A partir de então, pode-se estimar o grau de recobrimento da alumina pela céria a partir da expressão:

$$\theta_{Ce} = \frac{S_{Ce}}{S_{BET}} \quad (A.5.5)$$

Onde S_{BET} é a área obtida pelas análises de fisissorção de nitrogênio para as diferentes amostras.

A.6 – PERFIS DE TPSR DOS SUPORTES

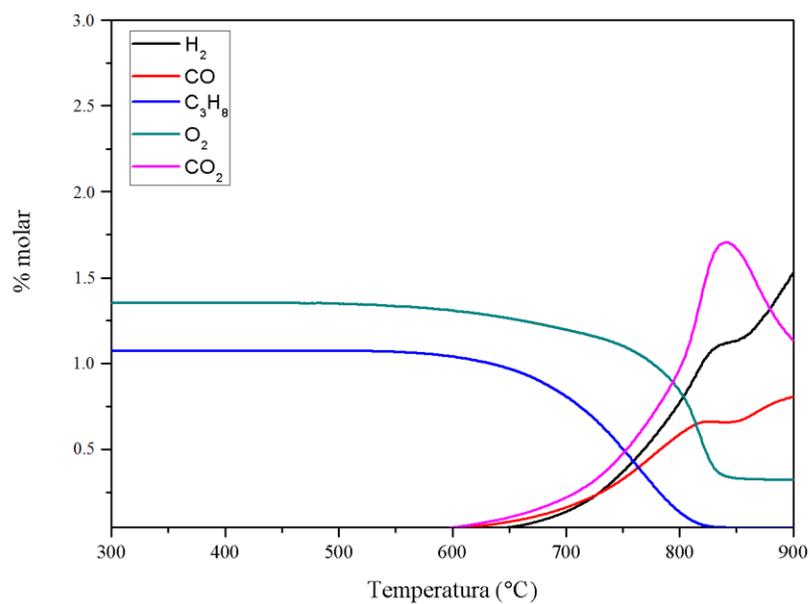


FIGURA A.15 – Perfil de TPSR de Al_2O_3 .

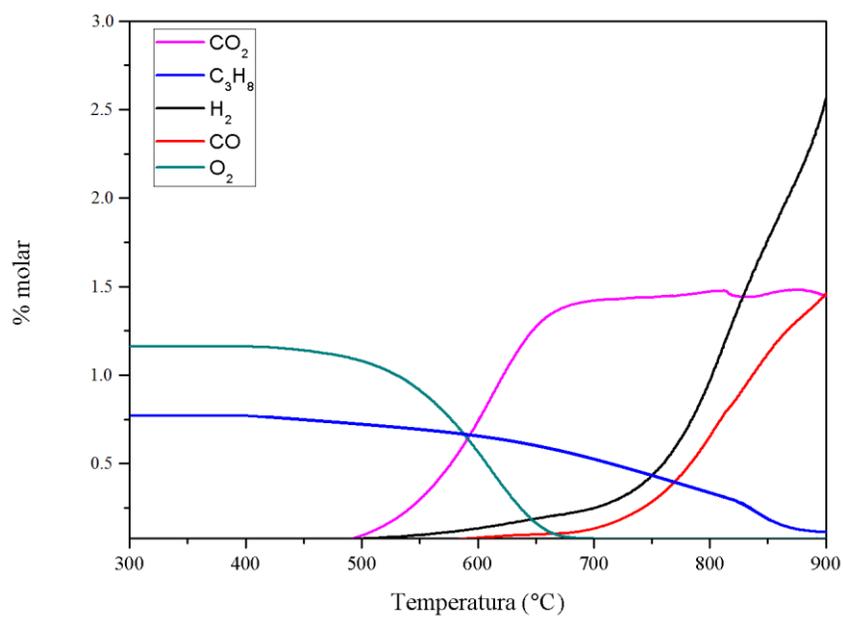


FIGURA A.16 – Perfil de TPSR de CeO_2 .

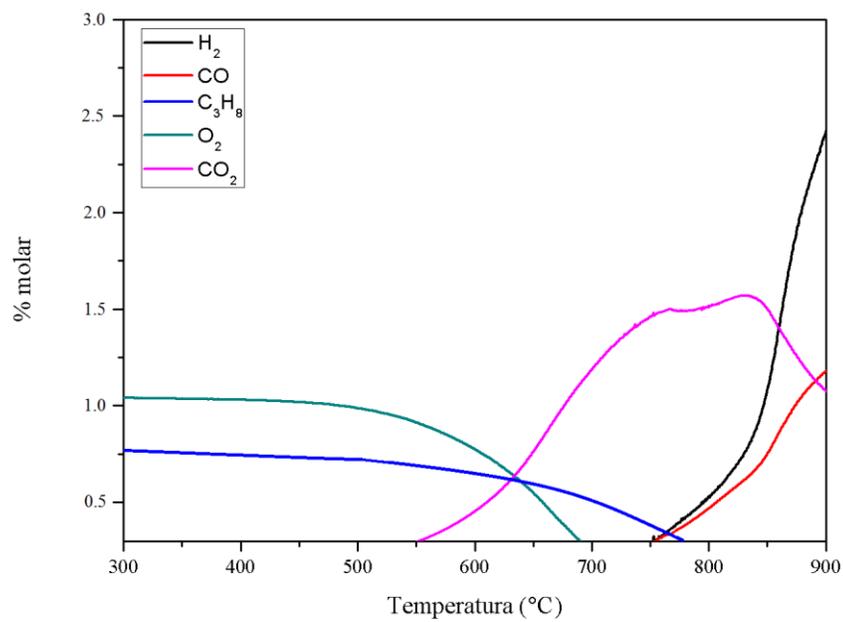


FIGURA A.17 – Perfil de TPSR de Ce/Al.

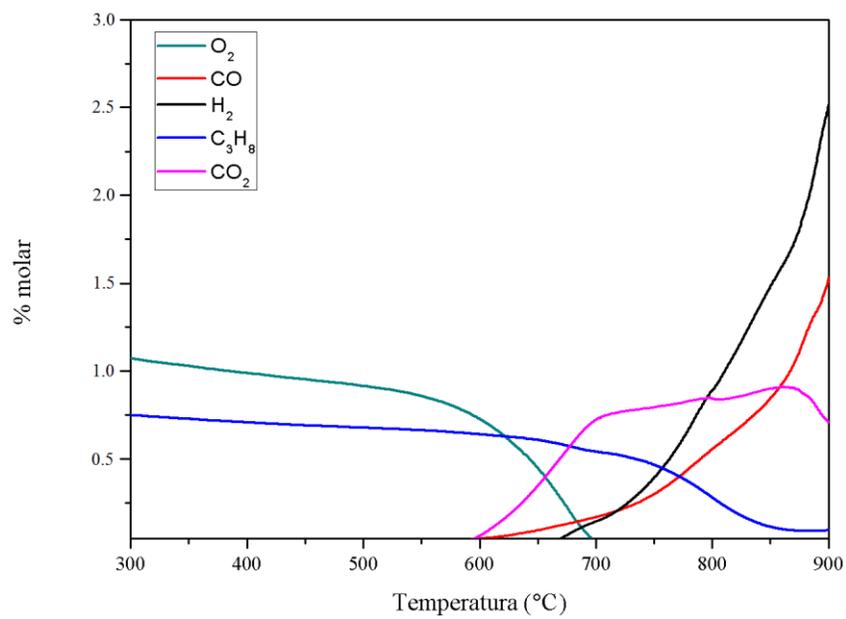


FIGURA A.18 – Perfil de TPSR de Ce_{6A}/Al.

A.7 – DADOS DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

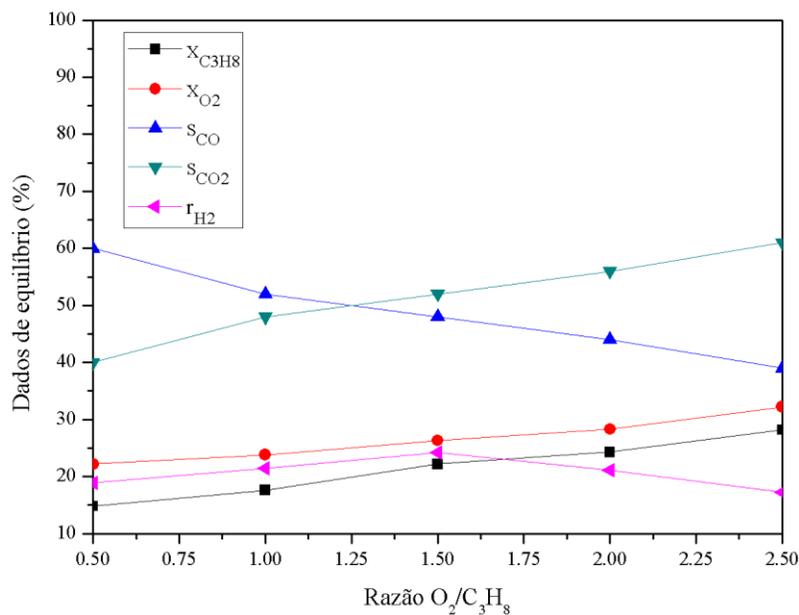


FIGURA A.19 – Estudo de equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial de propano com razão estequiométrica O_2/C_3H_8 (*i.e.*, $R=1,5$) na temperatura de $300^\circ C$.

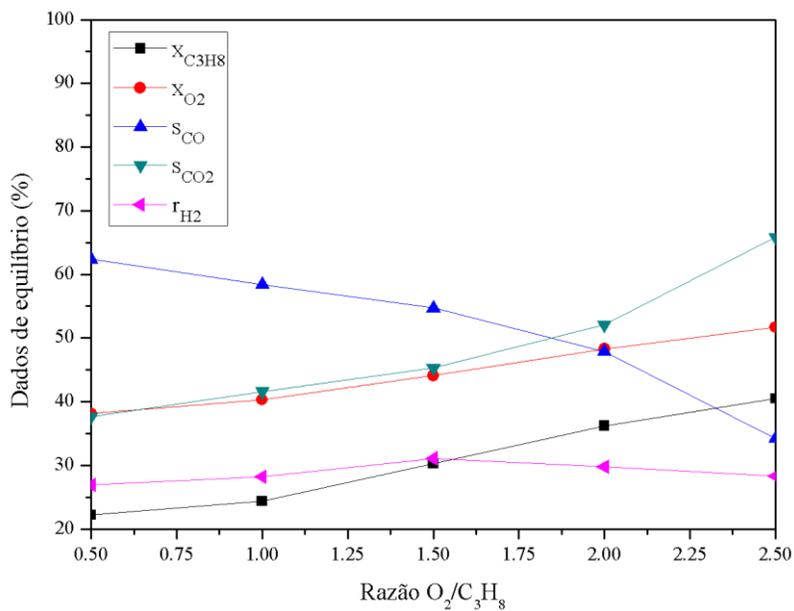


FIGURA A.20 – Estudo de equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial de propano com razão estequiométrica O_2/C_3H_8 (*i.e.*, $R=1,5$) na temperatura de $400^\circ C$.

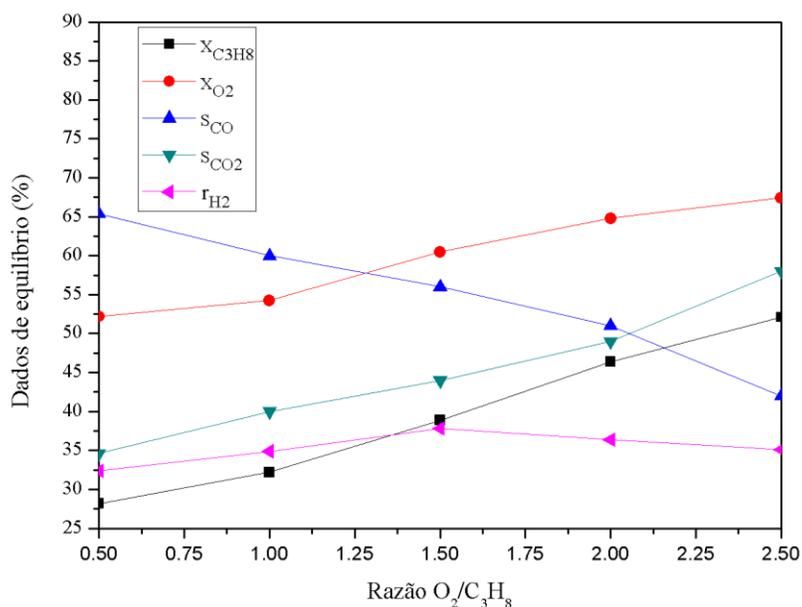


FIGURA A.21 – Estudo de equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial de propano com razão estequiométrica O_2/C_3H_8 (*i.e.*, $R=1,5$) na temperatura de $500^\circ C$.

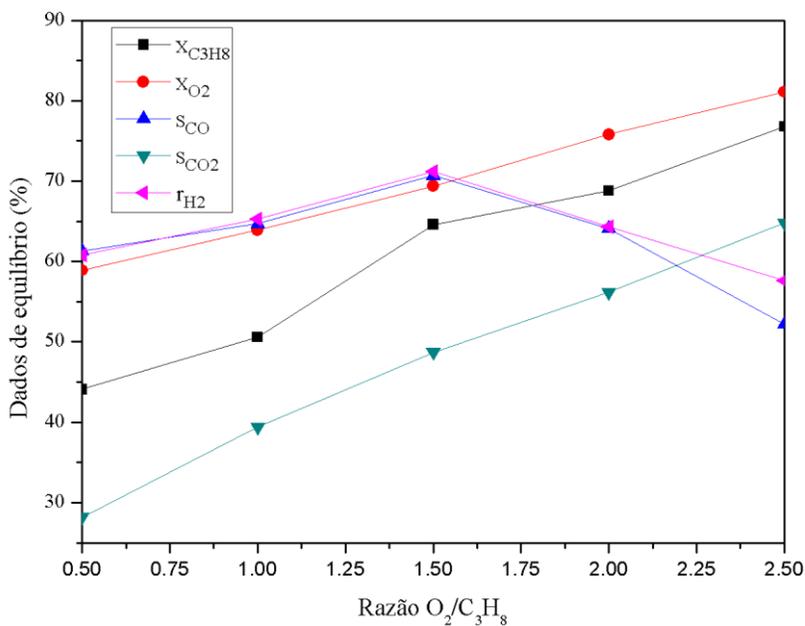


FIGURA A.22 – Estudo de equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial de propano com razão estequiométrica O_2/C_3H_8 (*i.e.*, $R=1,5$) na temperatura de $600^\circ C$.

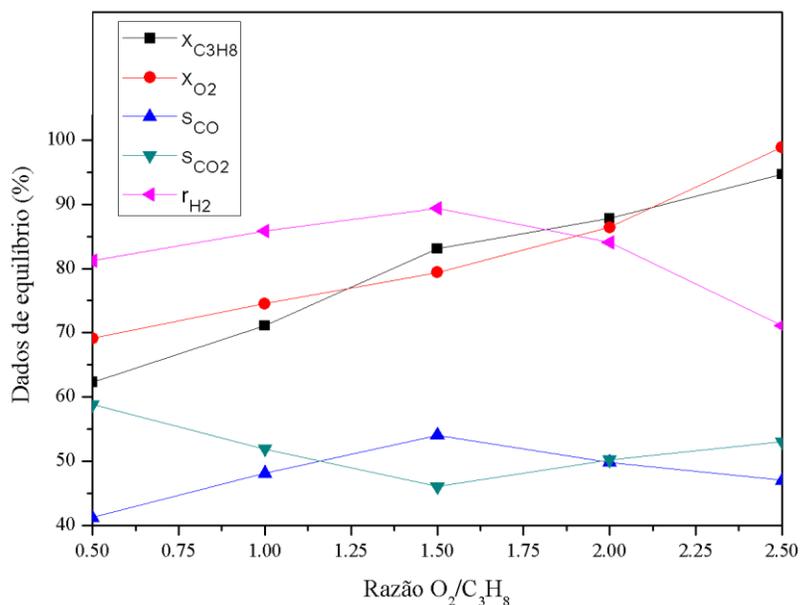


FIGURA A.23 – Estudo de equilíbrio termodinâmico da oxidação parcial de propano com razão estequiométrica O_2/C_3H_8 (*i.e.*, $R=1,5$) na temperatura de $700^\circ C$.

TABELA A. 4 – Dados de equilíbrio termodinâmico na temperatura de $300^\circ C$.

Razão (R) O_2/C_3H_8	Conversão de equilíbrio de reagentes (%)		Rendimento / Seletividade de equilíbrio (%)		
	C_3H_8	O_2	CO	CO_2	H_2
0,5	14,8	22,2	60	40	18,9
1,0	17,6	23,8	52	48	21,4
1,5	22,2	26,3	48,2	51,8	24,2
2,0	24,3	28,3	44	56	21,1
2,5	28,2	32,2	39	61	17,2

TABELA A. 5 – Dados de equilíbrio termodinâmico na temperatura de 400°C.

Razão (R) O ₂ /C ₃ H ₈	Conversão de equilíbrio de reagentes (%)		Rendimento / Seletividade de equilíbrio (%)		
	C ₃ H ₈	O ₂	CO	CO ₂	H ₂
0,5	22,2	38,1	62,4	37,6	26,9
1,0	24,4	40,3	58,4	41,6	28,2
1,5	30,3	44,1	54,7	45,3	31,1
2,0	36,2	48,3	47,9	52,1	29,8
2,5	40,5	51,7	34,2	65,8	28,3

TABELA A. 6 – Dados de equilíbrio termodinâmico na temperatura de 500°C.

Razão (R) O ₂ /C ₃ H ₈	Conversão de equilíbrio de reagentes (%)		Rendimento / Seletividade de equilíbrio (%)		
	C ₃ H ₈	O ₂	CO	CO ₂	H ₂
0,5	28,2	52,19	65,4	34,6	32,4
1,0	32,2	54,26	60,1	39,9	34,9
1,5	38,9	60,49	56	44	37,8
2,0	46,4	64,8	51,2	48,8	36,4
2,5	52,1	67,4	42	58	35,1

TABELA A. 7 – Dados de equilíbrio termodinâmico na temperatura de 600°C.

Razão (R) O ₂ /C ₃ H ₈	Conversão de equilíbrio de reagentes (%)		Rendimento / Seletividade de equilíbrio (%)		
	C ₃ H ₈	O ₂	CO	CO ₂	H ₂
0,5	44,1	58,9	39,2	58,8	60,8
1,0	50,6	63,9	46,1	51,9	65,3
1,5	64,6	69,4	49,6	48,4	71,2
2,0	68,8	75,8	45,1	54,9	64,3
2,5	76,8	81,1	39,6	60,4	57,6

TABELA A.8 – Dados de equilíbrio termodinâmico na temperatura de 700°C.

Razão (R) O ₂ /C ₃ H ₈	Conversão de equilíbrio de reagentes (%)		Rendimento / Seletividade de equilíbrio (%)		
	C ₃ H ₈	O ₂	CO	CO ₂	H ₂
0,5	62,3	69,1	41,2	58,8	84,2
1,0	71,1	74,5	48,1	51,9	86,8
1,5	83,1	79,4	51,6	48,4	89,4
2,0	87,8	86,4	40,2	59,8	84,1
2,5	94,7	98,9	38,7	61,3	61,1

A.8 – QUANTIFICAÇÕES COM O TCD e FID (TESTES CATALÍTICOS)

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 é expressa pela equação A.8.1.

$$Y_i = \frac{A_i \alpha_i / M_i}{\sum_k A_k \alpha_k / M_k} \quad (\text{A.8.1})$$

Onde α_i é o fator mássico do composto i reportados por MCNAIR e BONELLI (1969), M_i é a massa molar do composto i e o termo no somatório do composto k representa todos os elementos na corrente de saída.

A conversão de propano ($X_{C_3H_8}$) é definida pela expressão A.8.2. Onde F_i representa a vazão molar de cada composto.

$$X_{C_3H_8} = \frac{F_{C_3H_8(ENT)} - F_{C_3H_8(SAI)}}{F_{C_3H_8(ENT)}} \cdot 100 (\%) \quad (\text{A.8.2})$$

As definições de seletividades de CO, CO₂ e H₂ são feitas em relação a quantidade de propano (reagente) consumido segundo as expressões A.8.3, A.8.4 e A.8.5.

$$S_{CO} = \frac{F_{CO}}{3 \cdot [F_{C_3H_8(ENT)} - F_{C_3H_8(SAI)}]} \cdot 100 (\%) \quad (\text{A.8.3})$$

$$S_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{3 \cdot [F_{C_3H_8(ENT)} - F_{C_3H_8(SAI)}]} \cdot 100 (\%) \quad (\text{A.8.4})$$

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{4 \cdot [F_{C_3H_8(ENT)} - F_{C_3H_8(SAI)}]} \cdot 100 (\%) \quad (\text{A.8.5})$$

Um parâmetro importante na síntese de hidrogênio para células combustível é a razão entre H₂ e CO (A.8.6), já que H₂ é o produto majoritário do processo e CO é um produto indesejado.

$$R_{H_2/CO} = \frac{F_{H_2}}{F_{CO}} \quad (\text{A.8.6})$$

Todo o carbono presente nos produtos deve ser gerado a partir do propano da alimentação, dessa forma ao considerar a relação estequiométrica entre produtos e reagente podemos definir o seguinte balanço molar na equação A.8.7:

$$F_{C_3H_8(ENT)} = \frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{3} + \frac{3 \cdot [F_{C_2H_4} + F_{C_2H_6}]}{2} + F_{C_3H_6} + F_{C_3H_8(SAI)} \quad (\text{A.8.7})$$

Na corrente de saída do reator não foram detectados metano (CH₄), eteno (C₂H₄), etano (C₂H₆) e propeno (C₃H₆). Portanto pode-se simplificar a expressão significativamente.

$$F_{C_3H_8(ENT)} = \frac{F_{CO}}{3} + \frac{F_{CO_2}}{3} + F_{C_3H_8(SAI)} \quad (A.8.8)$$

Podemos explicitar a conversão em termos do balanço de carbono simplificado, onde será obtida a expressão (A.7.9).

$$X_{C_3H_8} = \frac{\frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{3} + \frac{3 \cdot [F_{C_2H_4} + F_{C_2H_6}]}{2} + F_{C_3H_6}}{\frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{3} + \frac{3 \cdot [F_{C_2H_4} + F_{C_2H_6}]}{2} + F_{C_3H_6} + F_{C_3H_8(SAI)}} \cdot 100 (\%) \quad (A.8.9)$$

Ou utilizando a forma simplificada do balanço molar.

$$X_{C_3H_8} = \frac{F_{CO} + F_{CO_2}}{F_{CO} + F_{CO_2} + 3 \cdot F_{C_3H_8(SAI)}} \cdot 100 (\%) \quad (A.8.10)$$

De maneira análoga podemos inserir o balanço molar nas demais definições:

$$S_{CO} = \frac{F_{CO}}{3 \cdot \left[\frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{3} + \frac{3 \cdot (F_{C_2H_4} + F_{C_2H_6})}{2} + F_{C_3H_6} + F_{C_3H_8(SAI)} \right]} \cdot 100 (\%) \quad (A.8.11)$$

$$S_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{3 \cdot \left[\frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{3} + \frac{3 \cdot (F_{C_2H_4} + F_{C_2H_6})}{2} + F_{C_3H_6} + F_{C_3H_8(SAI)} \right]} \cdot 100 (\%) \quad (A.8.12)$$

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{4 \cdot \left[\frac{F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_4}}{3} + \frac{3 \cdot (F_{C_2H_4} + F_{C_2H_6})}{2} + F_{C_3H_6} + F_{C_3H_8(SAI)} \right]} \cdot 100 (\%) \quad (A.8.13)$$

A.9 – RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS

A.9.1 – VARIÁVEIS DE SAÍDA

TABELA A.9 – Valores das variáveis de saída obtidos nos testes isotérmicos utilizando o catalisador Ni/Al.

Temperaturas (°C)	X _{C₃H₈} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)	R _{H₂/CO}
500	9,1	4,8	60,1	39,8	0,10649
550	20,2	16,1	50,5	49,5	0,42508
600	45,2	35,3	45,6	55,4	1,03216
650	75,4	64,6	37,7	62,3	2,2847
700	91,8	81,9	45,8	54,2	2,38428

TABELA A.10 – Valores das variáveis de saída obtidos nos testes isotérmicos utilizando o catalisador Ni/Ce.

Temperaturas (°C)	X _{C₃H₈} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)	R _{H₂/CO}
500	8,1	5,2	55,8	44,2	0.12425
550	21,8	17,1	49,2	50,8	0.46341
600	45,2	35,9	41,8	58,2	1.14514
650	66,8	65,2	31,4	68,6	2.76858
700	89,4	83,7	43,1	56,9	2.58933

TABELA A.11 – Valores das variáveis de saída obtidos nos testes isotérmicos utilizando o catalisador Ni/Ce/Al.

Temperaturas (°C)	X _{C₃H₈} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)	R _{H₂/CO}
500	9,4	5,8	51,9	48,1	0,149
550	23,2	19,0	47,6	52,4	0,53221
600	49,4	37,2	36,8	63,2	1,34783
650	80,2	68,5	25,2	74,8	3,62434
700	96,5	88,1	37,2	62,8	3,15771

TABELA A.12 – Valores das variáveis de saída obtidos nos testes isotérmicos utilizando o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al.

Temperaturas (°C)	X _{C₃H₈} (%)	S _{H₂} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)	R _{H₂/CO}
500	9,6	6,2	50,9	49,1	0,16241
550	23,8	19,4	45,3	54,7	0,57101
600	51,2	40,1	35,3	64,7	1,51464
650	81,3	72,5	22,1	77,9	4,37406
700	97,4	93,7	36,6	63,4	3,41348

A.9.2 – EXPRESSÕES DE TAXA EM TERMOS DE CONVERSÃO DE PROPANO

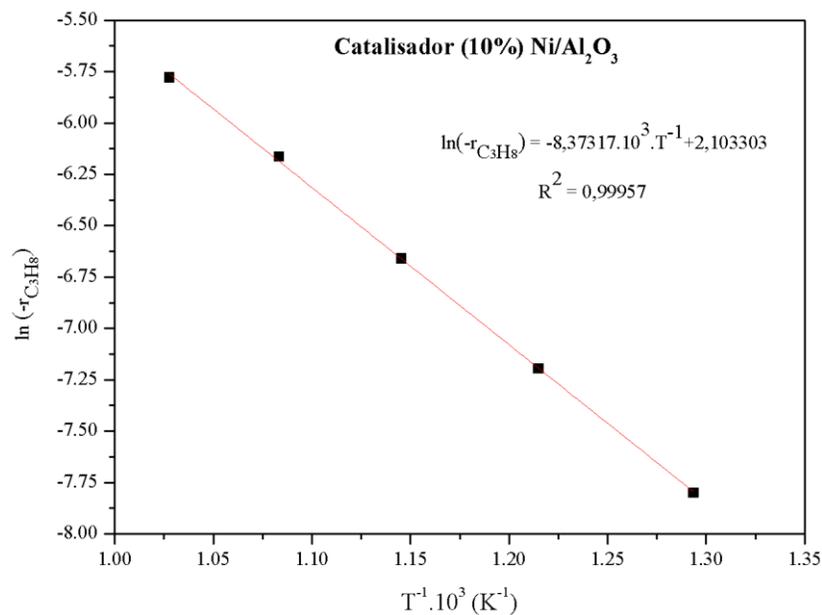


FIGURA A.24 – Expressão de taxa em termos de conversão de propano em diferentes temperaturas para o catalisador Ni/Al.

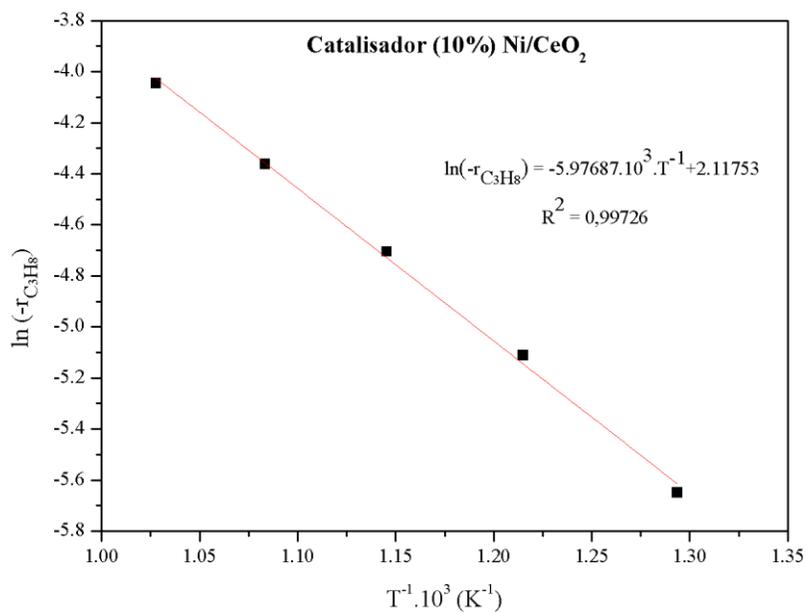


FIGURA A.25 – Expressão de taxa em termos de conversão de propano em diferentes temperaturas para o catalisador Ni/Ce.

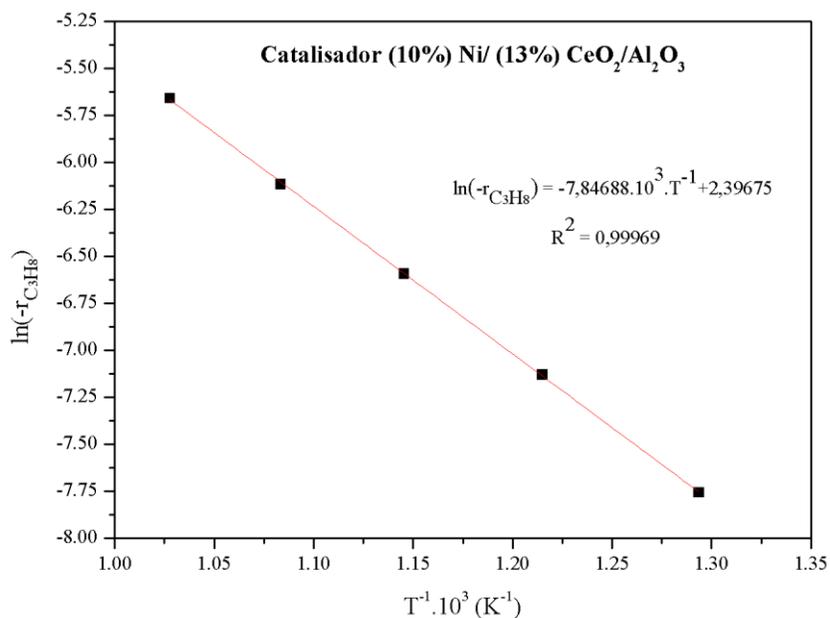


FIGURA A.26 – Expressão de taxa em termos de conversão de propano em diferentes temperaturas para o catalisador Ni/Ce/Al.

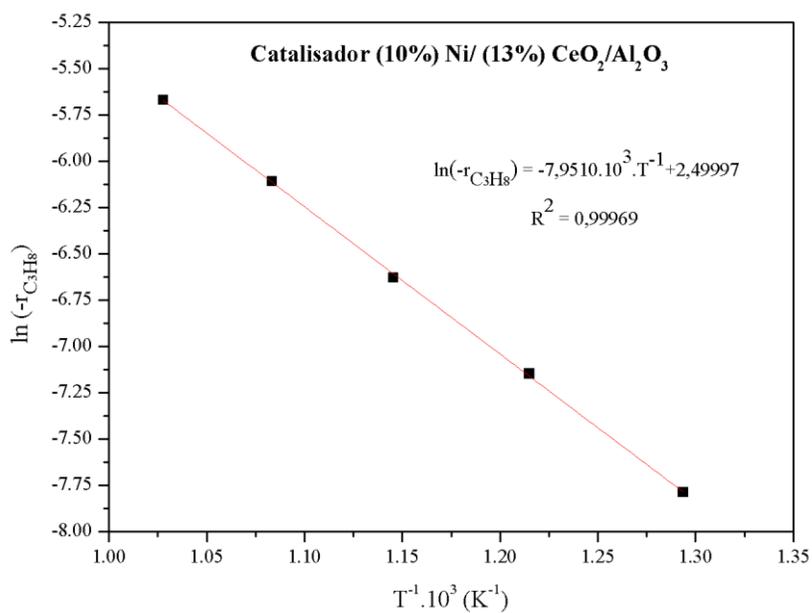


FIGURA A.27 – Expressão de taxa em termos de conversão de propano em diferentes temperaturas para o catalisador Ni/Ce_{6A}/Al.

A Tabela A.13 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos por meio das expressões de taxa, em diferentes temperaturas, onde E_A é a energia de ativação e k_o é o fator pré-exponencial para a reação de oxidação parcial do propano.

TABELA A.13 – Parâmetros cinéticos obtidos por meio das expressões de taxa em diferentes temperaturas para os diferentes catalisadores.

Parâmetro	Estimativa	Unidade
k_o	560,8	$\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{kPa}^{-3,67}$
$E_{A,\text{Ni/Al}}$	69,6	kJ.mol^{-1}
$E_{A,\text{Ni/Ce}}$	47,3	
$E_{A,\text{Ni/Ce/Al}}$	66,1	
$E_{A,\text{Ni/Ce}_6\text{A/Al}}$	65,2	