



CONVERSÃO CATALÍTICA DE COMPOSTO MODELO DO ALCATRÃO PRODUZIDO
PELA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO
SUPPORTADO

Carla de Araújo Ferreira Melo

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos
Teixeira da Silva
José Carlos Costa da
Silva Pinto

Rio de Janeiro
Agosto de 2015

CONVERSÃO CATALÍTICA DE COMPOSTO MODELO DO ALCATRÃO PRODUZIDO
PELA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO
SUPPORTADO

Carla de Araújo Ferreira Melo

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

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

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.

Prof. André Luís Alberton, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
AGOSTO DE 2015

Melo, Carla de Araújo Ferreira

Conversão Catalítica de Composto Modelo do Alcatrão Produzido pela Gaseificação de Biomassa Empregando Carbetos de Molibdênio Suportado/ Carla de Araújo Ferreira – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XIV, 154 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

José Carlos Costa da Silva Pinto

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 126-139.

1. Gaseificação de Biomassa. 2. Alcatrão. 3. Carbetos de Molibdênio I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Aos meus pais, Dulcir e Joary, ao meu marido,
Marcel e à minha filha querida, Maria Fernanda.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte da minha vida.

Aos meus pais, que me deram a oportunidade de chegar até aqui e as ferramentas para realizar este trabalho.

Ao meu marido e à minha filha, por todo apoio, pela paciência e compreensão durante meus períodos de ausência.

À minha irmã, pela amizade e incentivo sempre presentes.

Aos meus orientadores, Victor e Zé, pela confiança e parceria.

Aos colegas do NUCAT, especialmente à Dora, ao Macarrão e à Thaylane, pelo companheirismo e pela imensa ajuda na realização da parte experimental da tese.

Aos colegas do CENPES: Paulo Henrique, Miller, Raíssa, Jefferson, Morgado, Antonio, pelas valiosas discussões e contribuições a este trabalho.

Aos meus amigos, em especial ao Fábio, ao Oscar e à Clara, que estiveram sempre presentes, me motivando e ajudando em tudo que foi possível.

À PETROBRAS, pelo apoio financeiro que viabilizou minha dedicação à tese.

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

CONVERSÃO CATALÍTICA DE COMPOSTO MODELO DO ALCATRÃO PRODUZIDO PELA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EMPREGANDO CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADO

Carla de Araújo Ferreira Melo

Agosto/2015

Orientadores: Victor Luis Teixeira dos Santos

José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

O catalisador 10% β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ foi sintetizado através do método de carburação com programação de temperatura e seu desempenho foi avaliado na reação de reforma a vapor do benzeno (composto modelo do alcatrão) em diferentes condições de temperatura, velocidade espacial e razão molar vapor/carbono (S/C). Os resultados mostraram um comportamento oscilatório auto-sustentado da atividade catalítica ao longo das 20 h de teste. Valores de conversão de benzeno superiores a 60% e razão H₂/CO no produto maior que 7 foram obtidos à temperatura de 850 °C, indicando o bom desempenho do catalisador. Com base nos resultados obtidos, a influência das variáveis operacionais sobre a conversão do benzeno e sobre a razão H₂/CO foi determinada e um modelo de etapas reacionais foi proposto para representar o processo, o qual apresentou boa capacidade de predição da composição do gás produzido. A cinética da reação também foi investigada, empregando-se modelos empíricos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CATALYTIC CONVERSION OF TAR MODEL COMPOUND PRODUCED BY BIOMASS GASIFICATION USING SUPPORTED MOLYBDENUM CARBIDE

Carla de Araújo Ferreira Melo

August/2015

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

The catalyst 10% β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ was synthesized using the Temperature Programmed Carburization technique and evaluated in the benzene (tar model compound) steam reforming reaction varying temperature, space velocity (GHSV) and steam / carbon (S/C) ratio. A self-sustained oscillatory behavior of the catalytic activity was observed over 20 h of experiment. Benzene conversion values over 60% and H₂/CO ratio higher than 7 were obtained at 850 °C, indicating the good performance of the catalyst. Based on the experimental results obtained, the impact of the operational conditions over benzene conversion and H₂/CO ratio was determined and a model of elementary reaction steps was proposed to represent the process, which showed good capacity of prediction of the produced gas composition. The reaction kinetics was also investigated by using empirical models.

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos da tese.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Biorrefinarias	6
2.2 Gaseificação de Biomassa	8
2.3 Tipos de gaseificadores.....	11
2.4 Limpeza e condicionamento do gás produzido	16
2.5 Alcatrão	19
2.6 Métodos de remoção do alcatrão.....	21
2.6.1 Métodos primários	22
2.6.2 Métodos secundários.....	24
2.7 Catalisadores empregados na conversão do alcatrão	27
2.7.1 Minerais.....	27
2.7.2 Níquel.....	33
2.7.3 Metais nobres	35
2.8 Carbetos.....	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 Materiais.....	42
3.2 Métodos.....	42
3.2.1 Preparo do catalisador.....	42
3.2.1.1 Preparo do precursor.....	43
3.2.1.2 Síntese do catalisador	43
3.2.2 Caracterização do suporte, do precursor e do catalisador	44

3.2.2.1	Fisissorção de N ₂	44
3.2.2.2	Carburação com Programação de Temperatura (TPC)	46
3.2.2.3	Difração de Raios X (DRX).....	46
3.2.2.4	Fluorescência de Raios X (FRX).....	47
3.2.2.5	Quimissorção de CO	47
3.2.2.6	Dessorção de CO com Programação de Temperatura (TPD de CO).....	48
3.2.2.7	Determinação do teor de carbono.....	48
3.2.2.8	Espectroscopia Raman.....	49
3.2.3	Experimentos para avaliação catalítica.....	49
3.2.3.1	Aparato experimental.....	49
3.2.3.2	Análises cromatográficas.....	51
3.2.3.3	Procedimento dos testes de reforma a vapor do benzeno	52
3.2.3.4	Planejamento experimental	54
3.2.3.5	Simulações termodinâmicas	54
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	Caracterização do suporte, do precursor e do catalisador virgem.....	57
4.1.1	Fisissorção de N ₂	57
4.1.2	Difração de Raios X (DRX).....	59
4.1.3	Fluorescência de Raios X (FRX).....	61
4.1.4	Espectroscopia Raman.....	61
4.1.5	Carburação com Programação de Temperatura (TPC)	62
4.1.6	Quimissorção de CO	62
4.1.7	Dessorção de CO com Programação de Temperatura (TPD de CO).....	63
4.2	Simulações termodinâmicas	64
4.3	Avaliação catalítica	65
4.3.1	Comparação da atividade do catalisador com a de um leito inerte	65
4.3.2	Testes de reforma a vapor do benzeno	67
4.3.3	Avaliação da existência de efeitos difusão interna e externa	72

4.3.4	Fisissorção de N ₂ e DRX das amostras pós-reação	73
4.3.5	Avaliação da atividade do MoO ₂	77
4.3.6	Efeito das condições experimentais sobre a estrutura cristalina do suporte.....	79
4.3.7	Análises de teor de carbono e espectroscopia Raman em amostras pós-reação.....	84
4.4	Análise estatística e desenvolvimento de modelos	88
4.4.1	Modelo empírico de impacto das variáveis independentes sobre a conversão e sobre a razão H ₂ /CO	95
4.4.2	Modelos de etapas reacionais	103
5	CONCLUSÕES	125
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
	APÊNDICE A.....	140
	APÊNDICE B.....	143
	APÊNDICE C.....	147
	APÊNDICE D.....	151

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Esquema de biorrefinaria baseada nas plataformas bioquímica e termoquímica (CGEE, 2010).....	6
Figura 2.2 - Biorrefinaria XTL (adaptado de CGEE, 2010).	7
Figura 2.3 - Rotas de obtenção de bio-derivados a partir do gás de síntese (Adaptado de NREL, 2010).	8
Figura 2.4 - Processos envolvidos na gaseificação de biomassa (adaptado de GOMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).	9
Figura 2.5 - Representação esquemática de gaseificadores de leito fixo ascendente (a) e descendente (b).	12
Figura 2.6 - Configurações típicas de gaseificadores de leito fluidizado borbulhante (a) e circulante (b) (adaptado de GOMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).....	13
Figura 2.7 - Desenho típico de gaseificador de fluxo de arraste escorificante (adaptado de RAFFELT, 2006).	14
Figura 2.8 - Ponto de orvalho de cada classe do alcatrão em função de sua concentração (adaptado de KIEL <i>et al.</i> , 2004).	21
Figura 2.9 - Esquema reacional simplificado para a conversão térmica de hidrocarbonetos aromáticos na presença de hidrogênio e vapor (JESS, 1996).	26
Figura 2.10 - Curvas de equilíbrio de pressão de decomposição do $MgCO_3$ e do $CaCO_3$ (adaptado de SIMELL <i>et al.</i> , 1995).	28
Figura 3.1 - Representação esquemática da unidade para testes de avaliação catalítica.	50
Figura 3.2 - Desenho esquemático do carregamento do reator	53
Figura 4.1 - Isoterma de fisissorção de N_2 do suporte.....	57
Figura 4.2 - Isoterma de fisissorção de N_2 do precursor.....	58
Figura 4.3 - Distribuição de diâmetro de poros no suporte e no precursor.	59
Figura 4.4 - Difrátogramas do suporte, do precursor e do catalisador virgem.	60
Figura 4.5 - Espectro Raman das amostras do suporte e do precursor.	61
Figura 4.6 - Perfis de formação de H_2O ($m/e= 18$) e CO ($m/e = 28$) obtidos durante o TPC do precursor ($MoO_3/\gamma-Al_2O_3$).	62
Figura 4.7 - Perfil de dessorção de CO da amostra 10% $Mo_2C/\beta-Al_2O_3$	63
Figura 4.8 - Conversão de benzeno e razão H_2/CO obtidas no equilíbrio termodinâmico na faixa de temperatura do planejamento experimental.....	64

Figura 4.9 - Comparação entre os resultados do teste em branco e os do teste com o catalisador, nas mesmas condições experimentais.	66
Figura 4.10 - Resultados dos testes de reforma a vapor do benzeno.	68
Figura 4.11 - Difratoogramas dos catalisadores pós-reação.	74
Figura 4.12 - Mudança de estrutura da alumina em função da temperatura (adaptado de BAHLOWANE e WATANABE, 2000).	76
Figura 4.13 - Resultados dos testes catalíticos com $\text{MoO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$	77
Figura 4.14 - Difratoograma da amostra 13,56% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratada.	81
Figura 4.15 - Resultados dos testes de reforma a vapor do benzeno com os catalisadores 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratada e 10% $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	82
Figura 4.16 - Difratoograma da amostra de catalisador 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratada obtida após reação.	83
Figura 4.17 - Perfil de dessorção de CO da amostra 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratada.	84
Figura 4.18 - Espectros Raman das amostras de catalisador pós-reação. (a) 850 °C; S/C=1; GHSV = 232 min^{-1} ; (b) 850 °C; S/C=3; GHSV = 403 min^{-1} ; (c) 750 °C; S/C=2; GHSV = 317,5 min^{-1} ; (d) 650 °C; S/C=3; GHSV = 403 min^{-1}	86
Figura 4.19 - Correlação entre os valores medidos e os calculados pelo modelo de conversão do benzeno.	99
Figura 4.20 - Curva de probabilidade normal dos resíduos do modelo de conversão do benzeno.	100
Figura 4.21 - Correlação entre os valores medidos e os calculados pelo modelo de H_2/CO	102
Figura 4.22 - Probabilidade de distribuição normal dos resíduos do modelo de H_2/CO	102
Figura 4.23 - Correlação entre as frações molares medidas e calculadas para o modelo 1.	109
Figura 4.24 - Correlação entre as frações molares medidas e calculadas para o modelo 2.	111
Figura 4.25 - Correlações entre as frações molares medidas e calculadas através do modelo 3.	116
Figura 4.26 - Correlação entre os graus de avanço calculados pelos modelos de etapas reacionais e de correlação com as variáveis independentes.	118
Figura 4.27 - Correlação obtida para o modelo empírico de taxa de reação.	123

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Principais reações que ocorrem na gaseificação de biomassa (Adaptado de GOMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).....	10
Tabela 2.2 - Exemplos de composição do gás produzido na gaseificação em reator de LFC (Adaptado de HAMELINCK et al., 2004; SIEDLECKI et al., 2006, 2007).....	16
Tabela 2.3 - Limites aceitáveis de contaminantes para aplicações menos exigentes (Adaptado de BRAY, 2005 e STEVENS et al., 2001).....	17
Tabela 2.4 - Especificações do gás de síntese para produção de alguns biocombustíveis (Adaptado de EVANS, 2009).....	18
Tabela 2.5 - Classificação do alcatrão proposta por KIEL et al. (2004)	20
Tabela 2.6 - Equipamentos empregados nos métodos físicos / mecânicos de remoção do alcatrão do gás produzido na gaseificação de biomassa.	25
Tabela 2.7 - Comparação das atividades de carbetos com as de catalisador de referência em diversas reações.	39
Tabela 3.1 - Massas utilizadas para o preparo de 1 g do catalisador 10% β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma$ - Al_2O_3	43
Tabela 3.2 - Técnicas de caracterização aplicadas às amostras deste trabalho	44
Tabela 3.3 - Constantes da equação de Antoine para água e benzeno	51
Tabela 3.4 - Plano experimental dos testes de reforma a vapor do benzeno	54
Tabela 3.5 – Constantes empregadas nas simulações de equilíbrio termodinâmico... ..	56
Tabela 4.1 - Características texturais do suporte, do precursor e do catalisador virgem	59
Tabela 4.2 - Composição química da amostra de precursor	61
Tabela 4.3 - Valores de área específica dos catalisadores pós-reação.....	73
Tabela 4.4 - Características texturais da alumina tratada, do precursor e do catalisador virgem sintetizados a partir da alumina tratada.....	80
Tabela 4.5 - Resultados da análise de teor de carbono no catalisador pós-reação.....	85
Tabela 4.6 - Análise das médias e desvios no ponto central.....	88
Tabela 4.7 – Resultados do teste de Shapiro-Wilks.....	89
Tabela 4.8 - Regiões de confiança das médias reais no ponto central.....	90
Tabela 4.9 - Regiões de confiança das variâncias reais no ponto central.	90
Tabela 4.10 - Regiões de confiança das médias reais no plano experimental completo.	90

Tabela 4.11 - Regiões de confiança das variâncias reais no plano experimental completo.....	91
Tabela 4.12 - Resultados no teste F entre variâncias no ponto central e no plano completo.....	92
Tabela 4.13 - Matriz de correlações entre as variáveis de resposta.....	93
Tabela 4.14 - Correlações entre as variáveis de resposta – parte 1.....	94
Tabela 4.15 - Correlações entre as variáveis de resposta – parte 2.....	94
Tabela 4.16 – Resultados experimentais consolidados.....	95
Tabela 4.17 - Médias e desvios das variáveis no ponto central utilizando os dados da Tabela 4.16.....	96
Tabela 4.18 - Parâmetros estimados para o modelo de conversão do benzeno	97
Tabela 4.19- Parâmetros estimados para o modelo de de H ₂ /CO.....	101
Tabela 4.20 - Constantes termodinâmicas a 1000 K (LEACH, 2015).....	105
Tabela 4.21 - Dados experimentais utilizados no cálculo do grau de avanço das reações.....	107
Tabela 4.22 - Graus de avanço das reações obtidos para o modelo 3.....	113
Tabela 4.23 - Médias e desvios dos graus de avanço das reações do modelo 3.....	113
Tabela 4.24 - Regiões de confiança da média verdadeira dos graus de avanço das reações do modelo 3.	114
Tabela 4.25 - Regiões de confiança da média verdadeira dos graus de avanço das reações do modelo 3.	114
Tabela 4.26 - Resultados do teste F aplicado ao modelo 3.....	115
Tabela 4.27 - Parâmetros obtidos para o modelo de grau de avanço da reforma do benzeno.....	117
Tabela 4.28 - Dados de entrada para modelo empírico de taxa de reação	120
Tabela 4.29 - Correspondência entre os parâmetros	120
Tabela 4.30 - Parâmetros obtidos para o modelo da Equação 4.33.....	121
Tabela 4.31 - Erros dos parâmetros do modelo representado pela Equação 4.33....	121
Tabela 4.32 - Erros dos parâmetros do modelo representado pela Equação 4.34....	122
Tabela 4.33 - Valores calculados dos parâmetros do modelo power law (Equações 4.29 e 4.30)	124

1 Introdução

A crescente preocupação mundial com segurança energética e mudanças climáticas vem se refletindo na urgência pelo desenvolvimento de biocombustíveis, bioprodutos e energia sustentável. Desta forma, o uso de fontes energéticas renováveis, disponíveis em grande quantidade e com balanço neutro ou negativo de carbono vem se tornando cada vez mais importante para a sociedade e se mostrará crucial no decorrer deste século.

A biomassa é uma fonte renovável que se origina de vegetais ou de resíduos agrícolas, florestais, industriais e urbanos. Seus principais componentes são celulose, hemicelulose e lignina. Também integram sua composição lipídios, proteínas, açúcares simples, amidos, componentes inorgânicos e água. Madeira, bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz e capim elefante são exemplos típicos desta fonte de energia (CGEE, 2010).

Através do uso de biomassa residual oriunda de safras de crescimento anual, podem ser obtidos combustíveis e produtos químicos sustentáveis, pois a taxa de emissão de carbono pode ser equilibrada ou superada pela de seqüestro através da fotossíntese, resultando em um processo neutro ou negativo em termos de carbono. Outra vantagem do uso da biomassa residual é a considerável redução das emissões de gases que provocam a chuva ácida, como os óxidos de enxofre e de nitrogênio.

Dentre as fontes renováveis, a biomassa é a única que apresenta flexibilidade para produção de múltiplos vetores energéticos, como calor, energia elétrica, combustíveis e produtos químicos básicos (CHERUBINI, 2010). Além disso, é a única fonte energética capaz de substituir parcialmente o petróleo para produção de combustíveis em curto prazo, permitindo o uso da mesma infra-estrutura de distribuição e logística, e sem necessitar de modificação nos motores.

Atualmente, a maior parte da produção de biocombustíveis é relativa aos de primeira geração, como o biodiesel e o bioetanol de cana ou de milho, que utilizam como matérias-primas grãos e oleaginosas. A produção destes combustíveis se baseia em tecnologias comprovadas, que apresentam elevada eficiência. No entanto, a biomassa empregada é oriunda de culturas agrícolas destinadas também ao consumo humano, o que tem gerado muitas discussões em âmbito mundial. Além disso, as áreas agricultáveis são limitadas. Sabe-se que, para atender às diretrizes

mundiais de aumento de produção de energia a partir de biomassa (DOE, 2014; EVANS, 2007; EC, 2006), será necessário diversificar suas fontes, incluindo a biomassa lignocelulósica, proveniente de resíduos agrícolas e florestais, bem como cultivos dedicados à produção de energia, lixo urbano e resíduos industriais.

A produção de combustíveis e produtos químicos a partir de biomassa lignocelulósica tem sido desenvolvida através de duas rotas tecnológicas: a bioquímica e a termoquímica.

A plataforma bioquímica consiste em pré-tratamento, hidrólise enzimática da celulose e da hemicelulose, seguida de fermentação dos açúcares gerados e destilação, produzindo etanol (ZABANIOTOU e DAMARTZIS, 2011). Esta plataforma também pode ser empregada para produção de biogás.

A plataforma termoquímica envolve processos de pirólise e/ou gaseificação, com subsequente síntese de bio-derivados. Diversos conceitos desta rota tecnológica têm sido adotados em projetos de síntese de combustíveis (diesel, gasolina, querosene), parafinas e biolubrificantes a partir da reação de Fischer-Tropsch ou pelo *upgrading* do bio-óleo produzido na pirólise rápida, bem como nas sínteses de amônia, metanol, fertilizantes e outros produtos químicos de elevado valor agregado (CGEE, 2010; TOCK et al. 2010).

A plataforma termoquímica baseada na gaseificação é bastante interessante por ser um processo de conversão limpo e de elevada eficiência, que permite processar uma ampla gama de matérias-primas e obter produtos para diversas aplicações finais, como a geração de energias térmica e elétrica e a síntese de biocombustíveis e de bioprodutos.

Atualmente, o mercado é dominado pela gaseificação de carvão e de resíduos de petróleo. Pelo menos 15 tecnologias de gaseificação se encontram em operação, sendo três delas dominantes: Sasol Lurgi, GE Energy (antigamente Texaco) e Shell (KIRKELS e VERBONG, 2011). A gaseificação de biomassa em escala comercial utiliza como principal matéria-prima a madeira. No entanto, processos de gaseificação de turfa, licor negro e casca de arroz já foram demonstrados (MORRIS, 2005). Para aplicações em síntese de biocombustíveis e bioprodutos, a gaseificação de biomassa está em estágio de desenvolvimento, não havendo ainda nenhuma planta comercial.

Nos anos 80, aplicações de gaseificação de biomassa para síntese de metanol, dimetil-éter, combustíveis líquidos pelo processo de Fischer-Tropsch e hidrogênio já eram desenvolvidas e testadas na Europa e nos EUA. Na Europa, o interesse por

estas rotas tem sido renovado recentemente, conforme evidenciado pelos programas de pesquisa FP6 e FP7, da European Commission (EC). Nos EUA, os combustíveis renováveis obtidos a partir da gaseificação de biomassa também têm recebido atenção crescente nos últimos anos, de acordo com o Planejamento Plurianual do Programa de Biomassa do Departamento de Energia (DOE, 2014).

A gaseificação consiste na reação de um combustível com um agente gaseificante (ar, oxigênio, vapor ou mistura destes), em alta temperatura ($> 800^{\circ}\text{C}$), produzindo um gás de baixo ou médio poder calorífico, composto principalmente por CO , H_2 , CO_2 , H_2O e CH_4 , além de sólidos inorgânicos (cinzas) e orgânicos (carvão ou *char*).

Para aplicação em síntese de biocombustíveis e bioprodutos, o gás produzido na gaseificação de biomassa precisa passar por um eficiente processo de limpeza para remoção de contaminantes, tais como material particulado, H_2S , NH_3 , CH_4 , CO_2 , hidrocarbonetos gasosos, metais voláteis e alcatrão, obtendo-se desta forma o gás de síntese (CO e H_2). A eliminação do alcatrão representa um dos maiores desafios desta rota tecnológica (Dayton *et al.*, 2002, KIM e HAN, 2008).

O alcatrão é uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis, incluindo compostos contendo de 1 a 5 anéis aromáticos, outros hidrocarbonetos oxigenados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Ao condensarem ou sofrerem polimerização, estes compostos podem causar obstruções em linhas e equipamentos a jusante do gaseificador e bloquear poros de filtros e adsorventes, além de promoverem a desativação dos catalisadores dos processos de síntese.

Teores de alcatrão usualmente obtidos na gaseificação de biomassa em reatores de leito fluidizado são de cerca de 8 a 15 g/Nm^3 (CORELLA, 2006). Os limites aceitáveis deste contaminante são iguais ou inferiores a $0,05 \text{ g/ Nm}^3$ (KIM e HAN, 2008). Logo, a remoção de praticamente todo alcatrão contido no gás é fundamental para a sua aplicação.

Dos métodos empregados para remoção do alcatrão presente no gás, o tratamento a quente é preferível porque realmente elimina o alcatrão, ao invés de transferi-lo para outra corrente que necessita ser tratada antes de ser descartada. Este tratamento consiste na conversão térmica ou catalítica do alcatrão.

A conversão térmica dos hidrocarbonetos aromáticos presentes no gás produzido pela gaseificação de combustíveis sólidos requer temperaturas muito

elevadas (acima de 1200 °C), sendo suas principais desvantagens a necessidade de emprego de materiais caros, a geração de fuligem e a baixa eficiência térmica.

Por outro lado, a conversão catalítica evita estes problemas, podendo ser realizada em temperaturas compatíveis com as da gaseificação, no próprio gaseificador ou em um reator secundário. A combinação de elevada atividade e vida útil do catalisador é o principal desafio que precisa ser superado para a aplicação eficiente desta tecnologia aos processos de gaseificação.

Dos catalisadores testados para conversão do alcatrão, os que apresentaram melhores resultados em termos de atividade e resistência à desativação foram aqueles à base de metais nobres, especialmente ródio e platina. No entanto, devido ao elevado custo destes metais, catalisadores à base de níquel, que também apresentam elevada eficiência, têm sido os mais empregados em estudos recentes que objetivam a melhoria de sua vida útil (PARK, 2010).

Sabe-se que os carbetos de metais de transição dos grupos 4 a 6 apresentam elevada atividade em reações tipicamente catalisadas por metais nobres dos grupos 8 a 10, superando-os inclusive em algumas reações como, por exemplo, as de hidrogenação. Além disso, possuem menor custo, são tolerantes a baixas concentrações de compostos sulfurados (McCREA *et al.*, 1007; DARUJATI *et al.*, 2003), e catalisam as reações de reforma a vapor e a seco do metano (CLARIDGE *et al.*, 1998, THOMSON *et al.*, 2005) e de deslocamento gás-água (PATT *et al.*, 2000). Todas estas características os tornam promissores como catalisadores nas reações de reforma do alcatrão.

Entretanto, até o momento não foram encontrados na literatura estudos envolvendo o uso de carbetos em reações de reforma a vapor e a seco de compostos aromáticos.

1.1 OBJETIVOS DA TESE

Tendo em vista o potencial de aplicação dos carbetos de metais de transição no processo de limpeza a quente do gás produzido pela gaseificação de biomassa, o principal objetivo desta tese foi avaliar o desempenho do catalisador 10% β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ na reação de reforma a vapor do benzeno.

A escolha do suporte foi motivada por estudos recentes, que apontam a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como aquele que confere o melhor desempenho ao Mo_2C na reação de reforma a seco do metano, em termos de atividade e estabilidade, devido à sua elevada área superficial e à sua estabilidade térmica (DARUJATI e THOMSON, 2005, CLARIDGE *et al.*, 2000).

O catalisador foi sintetizado a partir do precursor óxido, empregando-se a técnica de carburação com programação de temperatura (TPC). O suporte, o precursor e o catalisador foram caracterizados por meio das técnicas de fisissorção de N_2 , difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia Raman, quimissorção de CO, TPD de CO e determinação de teor de carbono.

Em seguida, o catalisador foi avaliado na reação de reforma a vapor do benzeno, selecionado como composto modelo por representar uma estrutura aromática estável e abundante no alcatrão produzido em temperaturas elevadas (KINOSHITA *et al.*, 1994, SIMELL *et al.*, 1999, MILNE *et al.*, 1998) . A influência de três principais variáveis operacionais do processo (temperatura, velocidade espacial e razão molar vapor/carbono) sobre a conversão do benzeno e sobre a razão H_2/CO no gás produzido com o uso deste catalisador foi investigada e conjuntos de etapas reacionais (modelos) foram propostos para representar o processo, com base nos resultados experimentais obtidos.

Estes modelos foram avaliados quanto à capacidade de predição da composição do gás produzido empregando-se uma rotina numérica para o cálculo dos graus de avanço de reações em mecanismos complexos. Ao final, foi proposto um modelo cinético empírico assumindo-se uma das etapas reacionais como determinante da velocidade de reação.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 BIORREFINARIAS

Biorrefinaria é uma instalação que contempla equipamentos e processos de produção de diversos biocombustíveis e bioprodutos integrada à cogeração *onsite* de energia e calor, utilizando como matéria-prima a biomassa lignocelulósica, oriunda de resíduos agrícolas, florestais e industriais. Através de biorrefinarias o aproveitamento material e energético de biomassas renováveis é maximizado e a obtenção de produtos químicos, combustíveis e energia, em substituição aos de origem fóssil, pode ser alcançada com significativa redução do impacto ambiental. Uma análise de ciclo de vida realizada por CHERUBINI (2010) demonstrou que reduções da ordem de 50% na emissão de gases de efeito estufa e superiores a 80% no consumo de energia de origem fóssil podem ser obtidas comparando-se biorrefinarias que empregam resíduos agrícolas com refinarias de petróleo.

Existem diversos conceitos de biorrefinarias, voltados para diferentes *pools* de bio-derivados, sendo os principais baseados em dois grupos de tecnologias, denominados plataformas: a bioquímica e a termoquímica. A Figura 2.1 apresenta um diagrama esquemático de biorrefinaria, empregando estas duas plataformas.

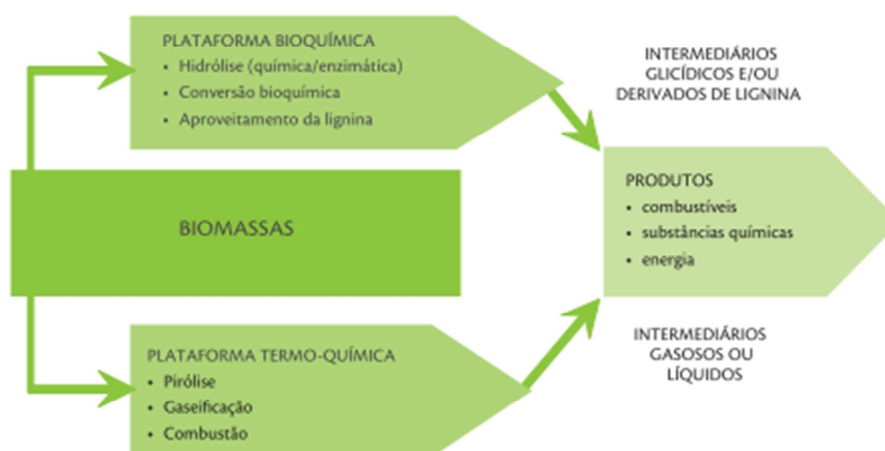


Figura 2.1 - Esquema de biorrefinaria baseada nas plataformas bioquímica e termoquímica (CGEE, 2010).

A plataforma termoquímica baseada na gaseificação de biomassa apresenta elevado grau de flexibilidade tanto em relação à composição e à forma da biomassa quanto em relação ao *pool* de bio-derivados. Através desta rota tecnológica, qualquer biomassa lignocelulósica pode ser empregada como combustível sólido, ou convertida em intermediários líquidos e gasosos para produção de biocombustíveis, produtos químicos de alto valor agregado, energia elétrica e calor. A Figura 2.2 apresenta um conceito bastante empregado de biorrefinaria termoquímica.

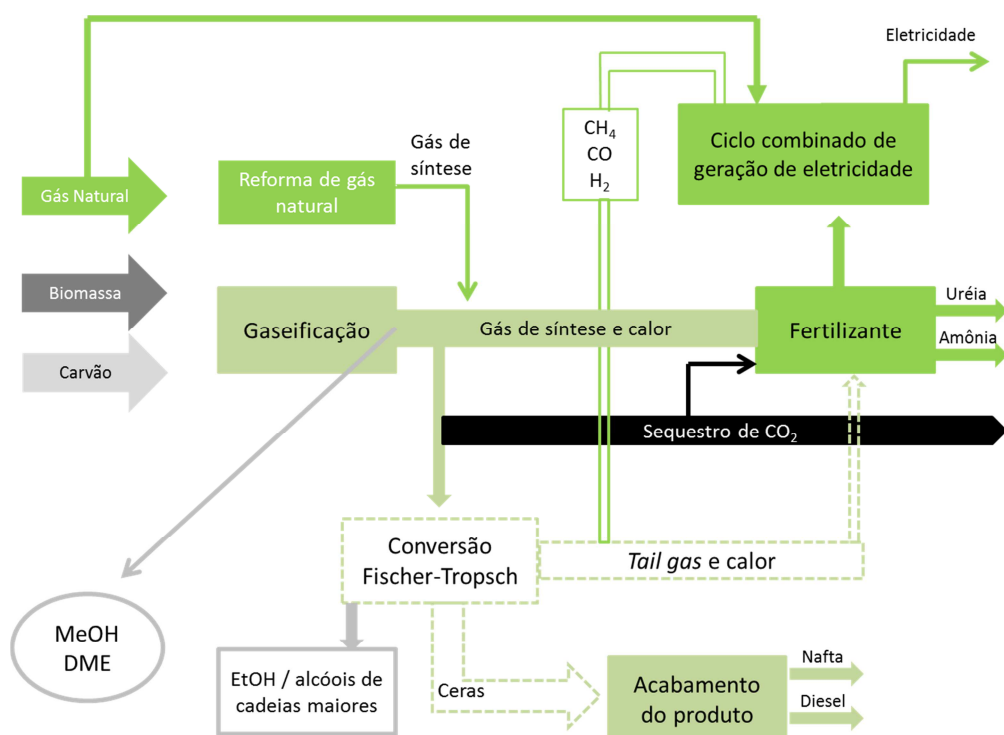


Figura 2.2 - Biorrefinaria XTL (adaptado de CGEE, 2010).

A partir da gaseificação de biomassa é obtido o gás de síntese, intermediário para síntese de diversos biocombustíveis e bioprodutos. A Figura 2.3 apresenta diversas rotas de produção de bio-derivados a partir do gás de síntese obtido após limpeza e condicionamento do gás produzido na gaseificação de biomassa.

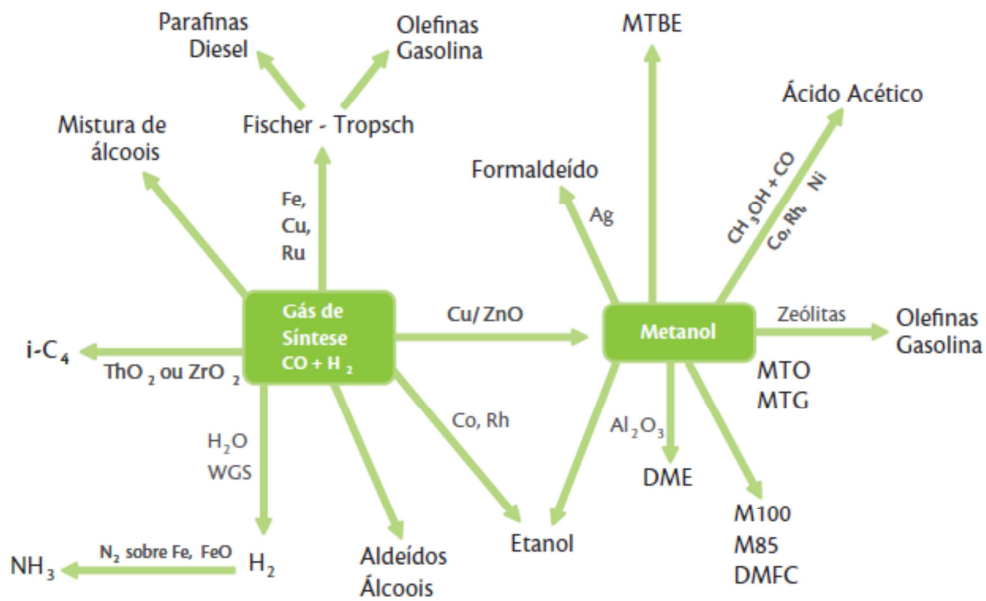


Figura 2.3 - Rotas de obtenção de bio-derivados a partir do gás de síntese (Adaptado de NREL, 2010).

2.2 GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

A gaseificação consiste na reação de um combustível com ar, oxigênio e/ou vapor (agente gaseificante), em alta temperatura ($> 800^{\circ}\text{C}$), produzindo um gás de baixo ou médio poder calorífico, composto principalmente por CO , H_2 , CO_2 , CH_4 , H_2O , hidrocarbonetos gasosos e compostos condensáveis (alcatrão), além de resíduos sólidos inorgânicos (cinzas) e orgânicos (carvão ou *char*).

De forma geral, a gaseificação ocorre através de quatro principais processos: secagem, pirólise/devolatilização, combustão e gaseificação. A Figura 2.4 ilustra os diferentes processos envolvidos na gaseificação.

Na Tabela 2.1 são apresentadas as principais reações químicas envolvidas na gaseificação de biomassa. A energia para aquecer o reator até a temperatura em que ocorrem as reações endotérmicas é fornecida pela combustão de parte do combustível. A primeira reação da tabela representa a pirólise primária ou devolatilização inicial, na qual o carvão (*char*) e os componentes voláteis são formados. O carvão (*char*) é composto principalmente por carbono residual e cinzas. Os voláteis incluem gases incondensáveis (CO , H_2 , etc.), compostos orgânicos condensáveis (alcatrão) e vapor d'água. Após a decomposição primária, diversas reações gás-gás e sólido-gás são desencadeadas. As principais reações de conversão

do alcatrão são as de oxidação, reforma, hidrogenação e craqueamento. Estes compostos também podem sofrer desalquilação, desoxigenação, aromatização e polimerização, levando à formação de fuligem. Os hidrocarbonetos leves (CH_4 , C_2+) e outros gases combustíveis podem ser consumidos por reações de oxidação e reforma e o carvão pode reagir com O_2 , CO_2 , H_2O e, em menor extensão, H_2 . Uma reação importante é a de deslocamento gás-água (ou *water-gas shift* ou WGS), que acarreta em aumento da razão H_2/CO , desejável para diversas aplicações do gás de síntese.

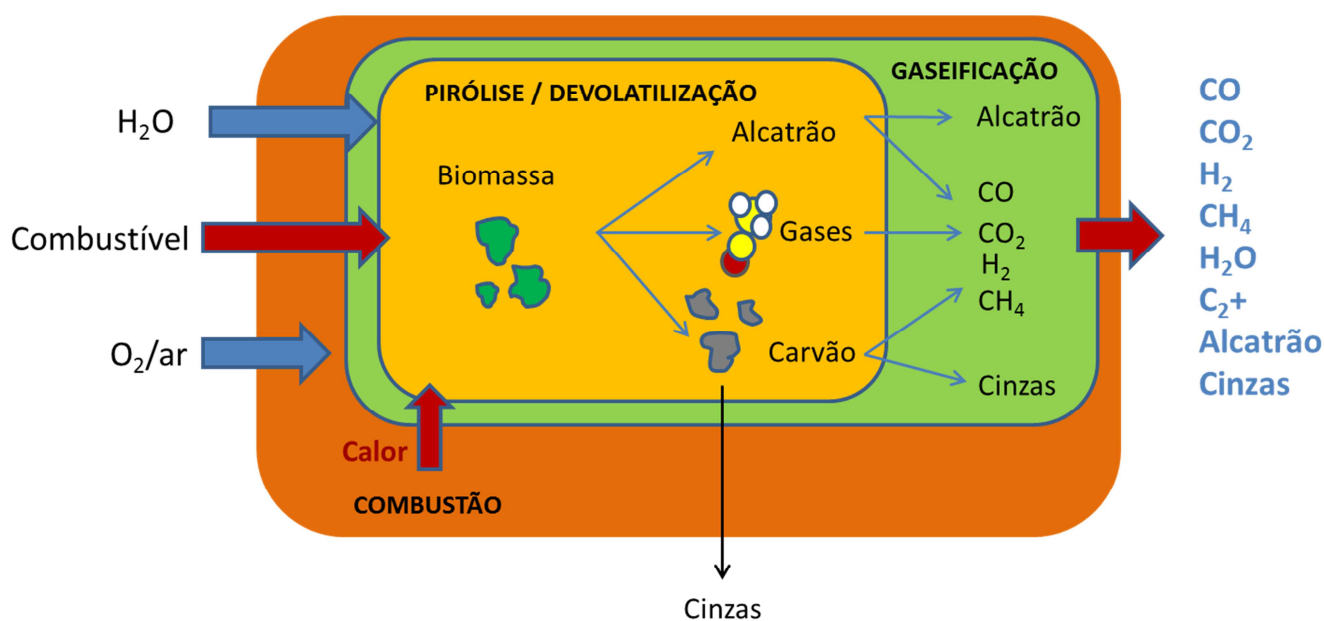


Figura 2.4 - Processos envolvidos na gaseificação de biomassa (adaptado de GOMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Os mecanismos envolvidos na gaseificação de biomassa são bastante complexos e ainda não foram comprovados experimentalmente. Recentemente, diversos modelos têm sido propostos na literatura. Muitos destes modelos se aplicam à gaseificação em leito fluidizado e são baseados em teorias sobre a hidrodinâmica de leitos fluidizados, acopladas a modelos cinéticos dos processos homogêneos e heterogêneos que ocorrem no reator (GURURAJAN *et al.*, 1992; ZABANIOTOU e NEMTSOV, 2008). Tais modelos requerem uma grande quantidade de parâmetros empíricos, que são desconhecidos e de difícil determinação, especialmente nas condições de operação envolvidas (ex.: alta temperatura).

Tabela 2.1 - Principais reações que ocorrem na gaseificação de biomassa (Adaptado de GOMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Reação	Nome
Biomassa \rightarrow carvão + alcatrão + H ₂ O + gases leves (CO + CO ₂ + H ₂ + CH ₄ + N ₂ + ...)	Devolatilização
Combustão do carvão	
C + ½ O ₂ \rightarrow CO	Combustão parcial
C + O ₂ \rightarrow CO ₂	Combustão total
Gaseificação do carvão	
C + CO ₂ \rightarrow 2 CO	Reação de Boudouard
C + H ₂ O \rightarrow CO + H ₂	Gaseificação por vapor
C + 2 H ₂ \rightarrow CH ₄	Gaseificação por H ₂
Oxidação de voláteis (homogênea)	
CO + ½ O ₂ \rightarrow CO ₂	Oxidação do monóxido de carbono
H ₂ + ½ O ₂ \rightarrow H ₂ O	Oxidação do hidrogênio
CH ₄ + 2 O ₂ \rightarrow CO ₂ + 2 H ₂ O	Oxidação do metano
CO + H ₂ O \rightarrow CO ₂ + H ₂	Reação de <i>water-gas shift</i>
Reações do alcatrão (representado como C_nH_m)	
C _n H _m + (n/2) O ₂ \rightarrow n CO + (m/2) H ₂	Oxidação parcial
C _n H _m + n CO ₂ \rightarrow (m/2) H ₂ + 2n CO	Reforma a seco
C _n H _m + n H ₂ O \rightarrow (m/2 + n) H ₂ + n CO	Reforma a vapor
C _n H _m + (2n - m/2) H ₂ \rightarrow n CH ₄	Hidrogenação
C _n H _m \rightarrow (m/4) CH ₄ + (n - m/4) C	Craqueamento térmico

Outro grupo de modelos é baseado no equilíbrio químico, nos quais se considera que as reações de gaseificação ocorrem a uma velocidade suficientemente elevada para que alcancem o equilíbrio à saída do reator. Desta forma, os parâmetros cinéticos são eliminados do modelo, simplificando-o significativamente. No entanto, os modelos de equilíbrio falham na predição de alguns fenômenos característicos da gaseificação em leito fluidizado, que são controlados pela cinética e pela hidrodinâmica como, por exemplo, a produção de resíduo orgânico (*char*) e de hidrocarbonetos gasosos (LÖFFLER *et al.*, 2001; KURKELA *et al.*, 2004; VAN PAASEN *et al.*, 2004). Para minimizar esta limitação, são inseridos parâmetros empíricos que viabilizem o ajuste do modelo aos dados obtidos no processo. Os modelos de equilíbrio têm sido amplamente publicados e são relativamente bem aceitos, sobretudo para gaseificação de carvão.

2.3 TIPOS DE GASEIFICADORES

Sabe-se que a composição e o rendimento do gás produzido na gaseificação de biomassa dependem da composição do combustível (inclusive do teor e da composição das cinzas e do teor de umidade), do tamanho de partícula, do regime de escoamento no reator, dos tempos de residência do gás e do sólido, da temperatura de reação, da pressão, da vazão e da composição do agente gaseificante, e do uso de catalisadores e aditivos no leito do gaseificador. Diversos destes parâmetros são determinados ou limitados pelo tipo de reator. Portanto, a escolha do tipo de gaseificador deve ser bastante criteriosa, levando-se em conta a biomassa que se deseja processar e a aplicação final do gás produzido.

Existem três principais tipos de gaseificadores: de leito fixo, de leito fluidizado e de fluxo de arraste. Dentro de cada tipo há variações de projetos, como o leito de jorro e o leito fluidizado com circulação interna rápida (FICFB).

Os gaseificadores de leito fixo podem ser de fluxo ascendente (contra-corrente) ou descendente (co-corrente). Nos gaseificadores de fluxo ascendente, o combustível sólido escoam em sentido descendente e o agente gaseificante, em sentido ascendente. Como o gás deixa o reator próximo à região de mais baixa temperatura, este apresenta elevado teor de alcatrão, sendo esta uma das principais desvantagens deste tipo de gaseificador. Nos gaseificadores de fluxo descendente, tanto o combustível quanto o agente gaseificante escoam em sentido descendente. O gás deixa o reator próximo à região de mais alta temperatura. Consequentemente, o teor de alcatrão gerado é muito baixo. A Figura 2.5 apresenta desenhos esquemáticos destes tipos de gaseificador.

Os gaseificadores de leito fixo são os de construção mais simples e de menor custo. No entanto, sua capacidade é limitada a 200-250 kW térmicos, devido à dificuldade de se obter uma conversão homogênea em um reator de grande diâmetro.

Os gaseificadores de leito fluidizado podem ser operados em diferentes regimes de escoamento, determinados pela vazão de gás (agente gaseificante) e pelas propriedades do gás e do sólido que compõe o leito. Quando a vazão de gás empregada resulta numa velocidade inferior à velocidade terminal das partículas (porém acima da velocidade mínima de fluidização das mesmas), temos um reator de leito fluidizado borbulhante (LFB). Neste tipo de reator, há uma seção de maior diâmetro acima do *riser*, denominada *freeboard*, que garante a minimização do arraste

de partículas sólidas pelo gás. Quando a velocidade superficial do gás é elevada acima da velocidade terminal das partículas do leito, o arraste se torna considerável e as partículas devem ser recirculadas para o reator para que seja mantida uma determinada altura de leito. Neste caso, tem-se um reator de leito fluidizado circulante (LFC). A Figura 2.6 apresenta configurações típicas destes dois tipos de gaseificadores.

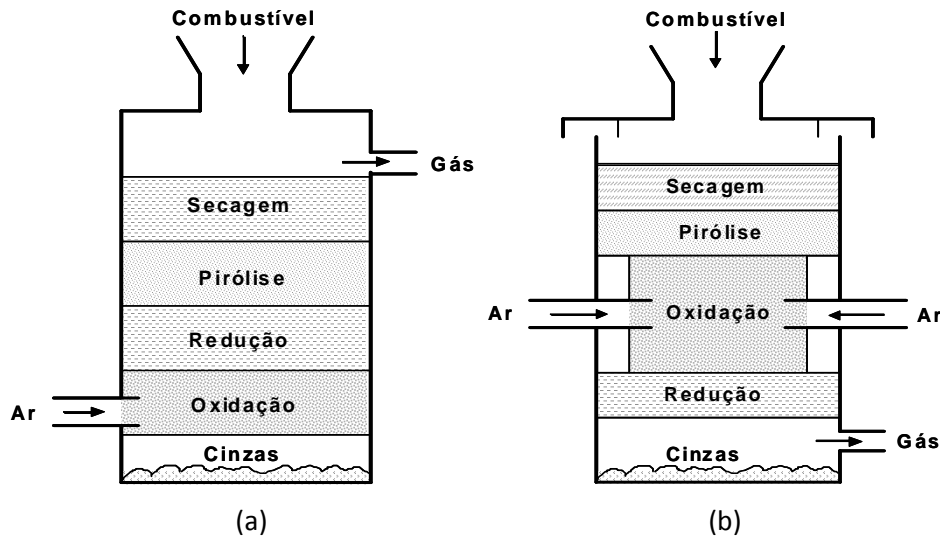


Figura 2.5 - Representação esquemática de gaseificadores de leito fixo ascendente (a) e descendente (b).

Nos gaseificadores de leito fluidizado, os processos de secagem, pirólise, oxidação e redução não são bem separados em seções longitudinais, como nos gaseificadores de leito fixo, ocorrendo em toda a extensão do reator. Estes gaseificadores apresentam muitas vantagens em relação aos de leito fixo, especialmente a de melhor mistura entre os reagentes, acarretando em maiores taxas de transferência de calor e massa e, conseqüentemente, maiores taxas de reação para um mesmo tamanho de partícula.

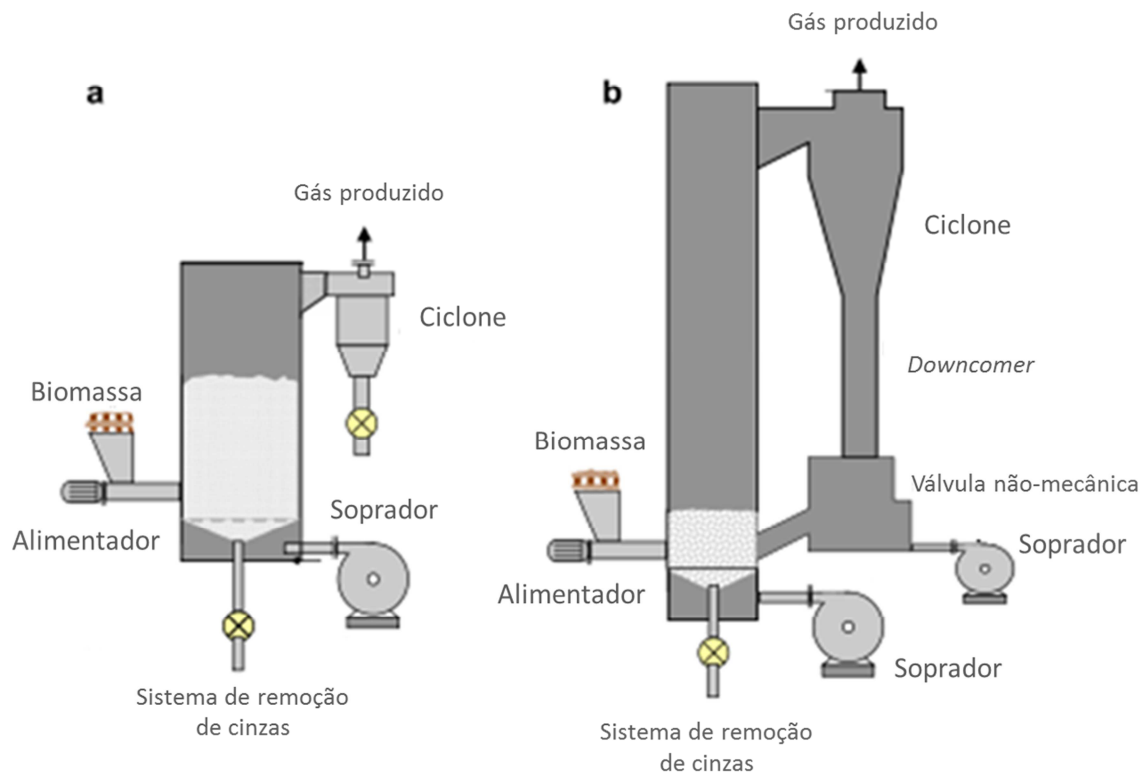


Figura 2.6 - Configurações típicas de gaseificadores de leito fluidizado borbulhante (a) e circulante (b) (adaptado de GOMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Outra vantagem importante é a de poderem ser empregados em maior escala (centenas de MWth). No entanto, devido à distribuição homogênea dos materiais no leito, um pequeno percentual de combustível parcialmente reagido é inevitavelmente removido com as cinzas, o que acarreta em uma limitação na conversão de carbono. Além disso, a temperatura de operação em leito fluidizado deve ser inferior ao ponto de amolecimento das cinzas do combustível, pois a presença de escória no leito pode causar problemas de fluidização. Tipicamente, este ponto fica entre 950 e 1100°C para as cinzas de carvão e entre 800 e 950°C para as de biomassa (HIGMAN *et al.*, 2008). Por operarem em temperaturas relativamente baixas, o gás gerado em gaseificadores de leito fluidizado possui elevado teor de contaminantes, sobretudo alcatrão, necessitando de considerável limpeza para ser utilizado em processos de síntese e em turbinas (BRAY, 2005).

A recirculação dos sólidos não convertidos, proporcionando maior tempo de residência aos mesmos, confere ao gaseificador de leito fluidizado circulante maior taxa de conversão de carbono do que a obtida no de leito fluidizado borbulhante. Ademais, por operar em maior velocidade superficial do gás mantendo fixa a razão

agente gaseificante / combustível, o gaseificador de LFC pode processar maior vazão de biomassa do que o de LFB, considerando a mesma seção transversal (GOMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Uma das maiores vantagens do gaseificador de leito fluidizado circulante é sua flexibilidade quanto à forma e ao tamanho de partícula do combustível, o que o torna bastante conveniente para processar biomassa lignocelulósica.

No terceiro principal tipo de gaseificador, o de fluxo de arraste, o combustível (sólido ou em forma de lama) e o agente gaseificante (oxigênio puro ou misturado a vapor) são alimentados em fluxo concorrente através de queimadores. Estes gaseificadores operam em temperaturas bastante elevadas (1100-1500°C) (SWANSON, 2010) e tempos de residência curtos (da ordem de poucos segundos). Para obter elevada eficiência de conversão de carbono, as partículas de combustível devem apresentar tamanho inferior a 1 mm. A Figura 2.7 apresenta uma configuração típica de gaseificador de fluxo de arraste.

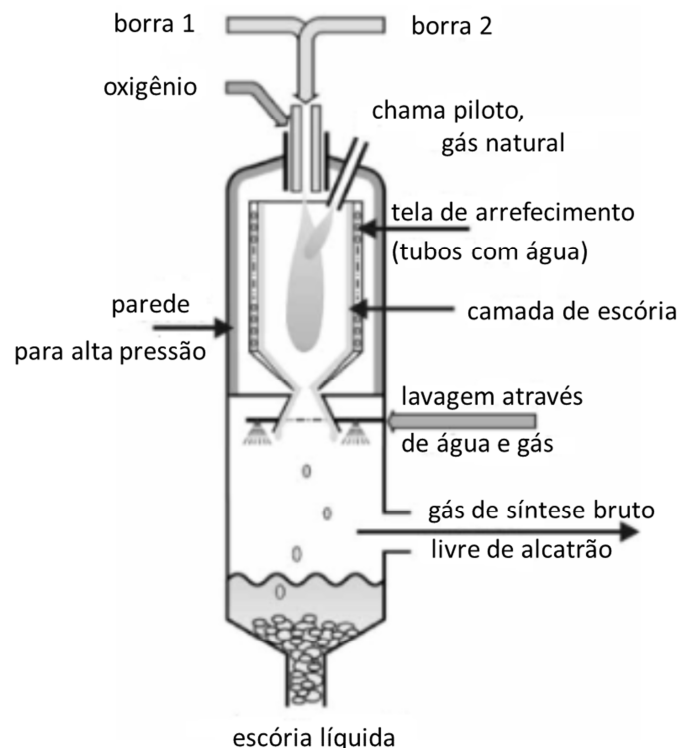


Figura 2.7 - Desenho típico de gaseificador de fluxo de arraste escorificante (adaptado de RAFFELT, 2006).

Os gaseificadores de fluxo de arraste podem ser escorificantes (*slagging*) ou não-escorificantes (*non-slagging*). Nos escorificantes, os componentes das cinzas do combustível são fundidos no gaseificador, escoam pelas paredes do mesmo e finalmente são coletados como escória líquida. Geralmente, a vazão mássica de escória deve ser de, no mínimo, 6% da vazão mássica de combustível para garantir uma operação adequada deste tipo de gaseificador. Nos gaseificadores não-escorificantes, as paredes devem ser mantidas livres de escória. Este tipo de reator é adequado para combustíveis com baixo teor de cinzas (VAN DER DRIFT, 2004). Os gaseificadores escorificantes são os mais adequados para processar biomassa, principalmente devido à dificuldade de se evitar a fusão de pelo menos parte das cinzas da biomassa nas temperaturas típicas de operação em fluxo de arraste e pela maior flexibilidade em relação à composição do combustível.

Para grandes escalas (> 400 MWth), o gaseificador de fluxo de arraste escorificante (com remoção de cinzas em fase líquida) é uma alternativa promissora ao de leito fluidizado circulante (VAN DER DRIFT, 2004). Isto se deve ao fato de que, nas altas temperaturas em que operam os reatores de fluxo de arraste, o gás produzido é limpo, praticamente isento de alcatrão, e a conversão de carbono é quase completa, eliminando assim os maiores problemas da gaseificação em leito fluidizado. Outra vantagem é o baixo teor de metano no gás produzido, o que o torna mais adequado para aplicação em síntese de biocombustíveis e bioprodutos.

As desvantagens são relativas à elevada temperatura e à maior complexidade do projeto e de operação deste tipo de gaseificador. Além destas, há algumas limitações relativas ao processamento de biomassa em fluxo de arraste: a natureza agressiva da escória da biomassa causa corrosão no revestimento do reator; existe uma limitação do tamanho de equipamentos causada pela restrição na quantidade de biomassa que pode ser fornecida à planta (GOMEZ-BAREA e LECKNER, 2010); a redução do tamanho de partícula da biomassa bruta para valores inferiores a 1 mm requer quantidade elevada de energia, o que pode inviabilizar economicamente seu processamento neste tipo de reator (HIGMAN, 2008). As opções de pré-tratamento da biomassa para processamento em um gaseificador de fluxo de arraste são: torrefação seguida de trituração para obter partículas de 0,1 mm, secagem e trituração da biomassa para tamanho menor que 1 mm, pirólise rápida, para obter lama de bio-óleo e carvão (*char*) e gaseificação preliminar em reator de leito fluidizado. Dentre elas, a pirólise rápida parece ser a mais vantajosa, no entanto não está tão desenvolvida quanto a gaseificação em leito fluidizado (VAN DER DRIFT *et al.*, 2004).

2.4 LIMPEZA E CONDICIONAMENTO DO GÁS PRODUZIDO

Seja qual for o tipo de reator empregado, o gás produzido na gaseificação de biomassa apresenta diversos contaminantes e diluentes, que precisam ser removidos antes da sua aplicação final. Adicionalmente à limpeza, um condicionamento do gás geralmente é necessário para que sua composição, temperatura e pressão sejam adequadas para o processo subsequente.

Os principais contaminantes do gás são: material particulado, alcatrão, NH_3 , HCN , HCl , H_2S , COS , metais alcalinos e metais pesados. Os hidrocarbonetos leves, como CH_4 , C_2H_2 e C_2H_4 , o CO_2 e o vapor podem ser contaminantes ou diluentes para alguns processos. O nitrogênio é o principal diluente presente no gás quando o ar é empregado como agente gaseificante.

A Tabela 2.2 apresenta exemplos de composições do gás produzido na gaseificação de madeira, em reator de leito fluidizado circulante, utilizando como agente gaseificante ar ou mistura de oxigênio e vapor.

Nas Tabelas 2.3 e 2.4, são apresentados limites de concentração de contaminantes e outras especificações do gás de síntese para aplicações menos exigentes (combustão, turbinas a gás) e mais exigentes (síntese de biocombustíveis), respectivamente.

Tabela 2.2 - Exemplos de composição do gás produzido na gaseificação em reator de LFC (Adaptado de HAMELINCK et al., 2004; SIEDLECKI et al., 2006, 2007).

	LFC, ar, madeira	LFC, $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, madeira
CH_4 , %v/v	5,5	7,2
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$, %v/v	1,8	1,9
BTX, %v/v	0,53	-
CO, %v/v	18	23,9
CO_2 , %v/v	16	37,4
H_2 , %v/v	16	18,5
N_2 , %v/v	42	-
Alcatrão pesado, %v/v	0,12	0,31
H_2S , mg/ Nm^3	150	51
HCl, mg/ Nm^3	130	-
$\text{COS} + \text{CS}_2 + \text{HCN} + \text{HBr}$, mg/ Nm^3	< 25	-
NH_3 , mg/ Nm^3	2200	1370
Material particulado, mg/ Nm^3	2000	-

Tabela 2.3 - Limites aceitáveis de contaminantes para aplicações menos exigentes (Adaptado de BRAY, 2005 e STEVENS et al., 2001).

	Combustão	Turbina a gás
Material particulado	bulk > 10 µm	< 1,2 mg/Nm ³
Metais alcalinos	Não definido	< 0,2 mg/Nm ³
Alcatrão pesado	Não haver condensação	< 50 mg/Nm ³
Compostos nitrogenados	< 240 mg/MJ	Limite de emissões de NOx
Compostos sulfurados	< 240 mg/MJ	Limite de emissões de SOx

Analisando-se as Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4, fica claro que para todas as aplicações há sempre alguma espécie presente no gás produzido pela gaseificação de biomassa que precisa ser removida através da limpeza. Para as aplicações de síntese de biocombustíveis e bioprodutos, as especificações atuais requerem níveis de contaminantes do gás de síntese muito baixos, visando minimizar a desativação dos catalisadores. Sendo assim, há que se buscar uma solução de compromisso através do desenvolvimento do processo de limpeza do gás e dos catalisadores empregados na síntese, de modo a viabilizar economicamente a produção de bioprodutos a partir da gaseificação de biomassa.

Além dos requisitos de limpeza, alguns processos de conversão catalítica requerem um gás de síntese com razão molar H₂/CO superior a 1. Contudo, o gás produzido na gaseificação de biomassa é geralmente rico em monóxido de carbono. Portanto, para estes processos é necessário ajustar a composição do gás de síntese por meio da reação de deslocamento gás-água.

Para todos os processos, a redução do volume de componentes inertes no gás de síntese acarreta na diminuição do volume dos equipamentos a jusante do gaseificador, reduzindo custos. Ademais, os compostos inertes diluem o gás de síntese, reduzindo a eficiência dos processos de conversão catalítica. Sendo assim, o uso de ar como agente gaseificante não é adequado para estas aplicações do gás de síntese.

Tabela 2.4 - Especificações do gás de síntese para produção de alguns biocombustíveis (Adaptado de EVANS, 2009).

Processo de síntese	Fischer-Tropsch		Metanol		Álcoois mistos				
Produtos	Olefinas + CO ₂	Parafinas + H ₂ O	Metanol	Metanol	Mistura de etanol e álcoois superiores				
Catalisador	Fe	Co	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (gás)	Cu/ZnO (líquido)	Álcali/Cu/ZnO (Al ₂ O ₃)	Álcali/ZnO/ Cr ₂ O ₃	Álcali/CuO/ CoO	Álcali/MoS ₂	
Temp (°C)	300 - 350	200 - 250	200 - 275	225 - 265	275 - 310	300 - 425	260 - 340	260 - 350	
Pressão (kgf/cm²)	20 - 40	10 - 40	50 - 100	50	50 - 100	125 - 300	60 - 200	30 - 175	
Razão H₂/CO	0,6 - 1,7	Levemente > 2	Não importa		1 - 1,2				
Razão (H₂/CO)/(CO + CO₂)	Não importa		Levemente > 2	Baixas razões ~0,68	O mesmo do metanol (gás)	O mesmo do metanol (gás)	O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	Não importa	
CO₂	< 5%		4 - 8% (reação muito lenta sem CO ₂ , mas inibida se a concentração for alta demais)					< 5% (evitar a promoção do etanol)	
H₂O	Baixa (oxida lentamente o catalisador, grande quantidade inibe a síntese de FT com catalisador de Fe)		Baixa (quantidade excessiva bloqueia sítios ativos, reduzindo a atividade, mas aumentado a seletividade)					O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
C₂H₂	Baixa (inerte)		Baixa (inerte)					Resistente, 50 - 100 ppmv são, de fato, necessários	
CH₄	< 2% (inerte)		Baixa (inerte)					O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
N₂	Baixa (inerte)		Baixa (inerte)					O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
HCN	< 10 ppb (veneno)		< 10 ppb (veneno)					O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
NH₃	< 10 ppb (veneno)		< 10 ppb (veneno)					O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
NO_x	< 100 ppb (veneno)		< 100 ppb (veneno)					O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
Enxofre (H₂S, CS₂, COS)	< 100 ppb (veneno mais importante)		< 100 ppb (veneno, perda irreversível de atividade). COS só é veneno na fase líquida.					O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
Haletos (HCl, Br, F)	< 10 ppb (venenos, podem acarretar em mudança na estrutura do catalisador)		< 1 ppb (venenos, causam sinterização)	< 10 ppb (venenos, causam sinterização)				O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
Metais alcalinos (Na, K)	< 10 ppb (venenos, promovem a reação de álcoois mistos)		baixa (evitar, pois promove a reação de álcoois mistos)					O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
Alcatrão	Concentração abaixo do ponto de orvalho (evitar condensação)		Concentração abaixo do ponto de orvalho (evitar condensação)					O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
Particulados	< 0,1 ppm		< 0,1 ppm					O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)	
Tamanho de partícula	< 0,2 µm		Desconhecido	Baixo	O mesmo do Fischer-Tropsch (catalisador de Co)				

2.5 ALCATRÃO

De todos os contaminantes presentes no gás produzido pela gaseificação de biomassa, o que representa o maior desafio no processo de limpeza é o alcatrão (Dayton *et al.*, 2002, KIM e HAN, 2008).

Até o momento, existem diversas definições para este componente, geralmente baseadas na sua aplicação final ou na forma em que o mesmo é coletado e analisado. Uma definição simples e útil é a de uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis, incluindo compostos aromáticos contendo 1-5 anéis, hidrocarbonetos oxigenados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Devi *et al.*, 2005c). Na reunião sobre o protocolo de medição do alcatrão, realizada em 1998 pelos órgãos EU/IEA/US-DOE, foi adotada como padrão a definição de alcatrão como todos os contaminantes orgânicos de peso molecular maior do que o do benzeno (LI e SUZUKI, 2009).

Visando melhor compreensão sobre os mecanismos de formação do alcatrão, MILNE *et al.* (1998) classificaram os componentes do alcatrão em quatro grupos:

- (1) compostos primários, que são derivados da celulose, da hemicelulose e da lignina;
- (2) compostos secundários são caracterizados como compostos fenólicos e olefinas, produtos da conversão dos compostos primários;
- (3) compostos alquil terciários, que são derivados metílicos de compostos aromáticos;
- (4) compostos terciários condensados, que são hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) sem substituintes.

Os compostos primários são destruídos antes dos compostos terciários serem formados. Os compostos aromáticos terciários podem ser formados a partir da celulose e da lignina, embora compostos aromáticos de maior peso molecular sejam formados mais rapidamente a partir de produtos derivados da lignina (MILNE, 1998).

Outra classificação bastante útil foi proposta por KIEL *et al.* (2004) e se baseia na estrutura química, na solubilidade e na facilidade de condensação dos compostos de alcatrão. Esta classificação é mostrada na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Classificação do alcatrão proposta por KIEL et al. (2004)

	Descrição
Classe 1	Alcatrões não-detectáveis por CG. ^(*) Inclui os alcatrões mais pesados que condensam em alta temperatura mesmo em concentrações muito baixas.
Classe 2	Compostos heterocíclicos (ex.: fenol, piridina, cresol). São compostos que apresentam elevada solubilidade em água, devido à elevada polaridade.
Classe 3	Compostos mono-aromáticos (ex.: benzeno, tolueno, xilenos). São hidrocarbonetos leves que não apresentam características de elevada solubilidade e de condensação em temperaturas típicas do processo.
Classe 4	Hidrocarbonetos poliaromáticos leves (compostos com 2-3 anéis aromáticos; ex.: naftaleno, fluoreno, fenantreno). Estes compostos condensam em concentrações relativamente elevadas e temperaturas intermediárias.
Classe 5	Hidrocarbonetos poliaromáticos pesados (compostos com 4-7 anéis aromáticos; ex.: fluoranteno, pireno, até coroneno). Estes compostos condensam em temperaturas relativamente elevada mesmo em concentrações baixas.

^(*) Alcatrões não-detectáveis por CG são os componentes que não podem ser detectados por GC-FID ou GC-MS, utilizando coluna polar.

O efeito deletério do alcatrão está associado principalmente à sua composição e às suas propriedades, e não à quantidade. Quando o ponto de condensação do alcatrão é reduzido para valor inferior à menor temperatura de operação, os problemas relacionados à incrustação são solucionados. Pela relação entre a concentração dos componentes de alcatrão e a temperatura, apresentada na Figura 2.8, pode-se concluir que os compostos da classe 5 determinam o ponto de orvalho do alcatrão. Mesmo em concentrações muito baixas destes compostos, é difícil obter um ponto de condensação inferior a 100°C. Cabe ressaltar que os compostos da classe 1 não foram apresentados no gráfico, devido à inviabilidade de sua quantificação. No entanto, por se tratar de compostos que condensam em alta temperatura mesmo em concentrações muito baixas, é esperado que os mesmos apresentem grande influência sobre o ponto de orvalho do alcatrão, juntamente com os compostos de classe 5. De acordo com este gráfico, as classes 2, 4 e 5 do alcatrão precisam ser removidas ou convertidas no sistema de limpeza para que não ocorram problemas de obstrução ou formação de aerossóis. No entanto, os compostos da classe 3, dentre os quais destaca-se o benzeno, acarretam em desativação de catalisadores empregados

em diversos processos de síntese de biocombustíveis e de bioprodutos e, portanto, precisam ser igualmente eliminados quando o gás for destinado a estes processos.

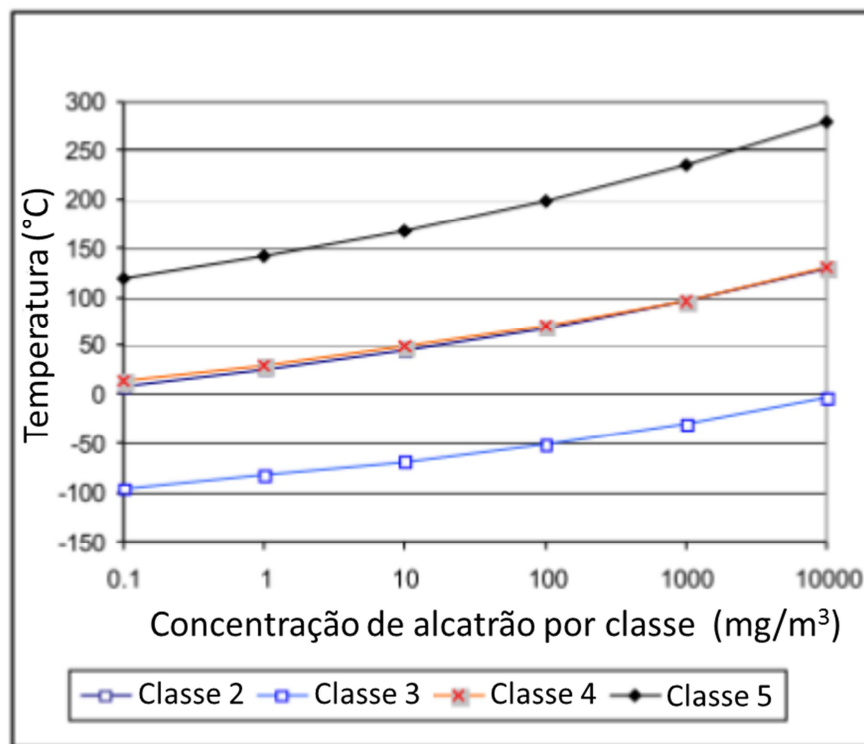


Figura 2.8 - Ponto de orvalho de cada classe do alcatrão em função de sua concentração (adaptado de KIEL *et al.*, 2004).

2.6 MÉTODOS DE REMOÇÃO DO ALCATRÃO

Os métodos empregados para separar ou converter o alcatrão presente no gás podem ser classificados em métodos primários e métodos secundários. Os métodos primários consistem em quaisquer medidas adotadas para prevenir a formação de alcatrão ou convertê-lo no próprio gaseificador, enquanto os métodos secundários se aplicam à remoção ou conversão do alcatrão presente no gás produzido, sendo aplicados a jusante do gaseificador.

2.6.1 Métodos primários

Os métodos primários consistem no aperfeiçoamento das características do combustível (biomassa), seleção e projeto adequados do gaseificador, ajuste das condições operacionais do mesmo e emprego de aditivos no leito visando a obter o menor teor ou a melhor composição do alcatrão no gás produzido. Estes métodos devem ser considerados antes dos métodos secundários, devido ao potencial de serem mais rentáveis.

De acordo com um estudo realizado por KIEL *et al.* (2004), o aumento do teor de umidade da biomassa leva à redução das concentrações dos compostos pertencentes a todas as classes de alcatrão (quantificáveis por CG) no gás produzido, porém não altera o ponto de orvalho do alcatrão. Os pesquisadores verificaram também que a composição lignocelulósica da biomassa exerce influência sobre o teor total de alcatrão: quanto maior o teor de celulose na biomassa, menor é a concentração de alcatrão no gás. Contudo, não foi evidenciado efeito sobre a composição (e, portanto, sobre o ponto de orvalho) do alcatrão gerado.

Quanto ao gaseificador, conforme visto na Seção 2.3, existem dois tipos com potencial para aplicação em escala industrial: o de leito fluidizado (LFB ou LFC) e o de fluxo de arraste. Os gaseificadores de fluxo de arraste produzem um gás praticamente isento de alcatrão, porém apresentam limitações ligadas à alimentação de biomassa.

Os gaseificadores de leito fluidizado produzem um gás com elevado teor de alcatrão, da ordem de 10 g/Nm^3 , devido à limitação na temperatura de operação. No entanto, estes apresentam muitas vantagens para processamento de biomassa. Nos gaseificadores LFB, as partículas de biomassa ficam no leito e, portanto, os processos de secagem, pirólise e oxidação ocorrem no leito, no fundo do gaseificador. Os gaseificadores LFC são projetados de forma que as partículas maiores da biomassa fiquem no fundo, para evitar a presença de produtos de pirólise no gás produzido. Na prática, entretanto, algumas partículas de biomassa são arrastadas pelo gás. Assim, a pirólise pode ocorrer ao longo de toda a extensão longitudinal do reator. Por isso, a composição do alcatrão gerado em reator LFC pode ser diferente da produzida em LFB, ainda que sejam empregados valores de temperatura e de tempo de residência similares (VAN PAASEN *et al.*, 2004). Quanto ao projeto do reator, deve ser dada atenção especial ao dimensionamento e ao posicionamento do sistema de alimentação de biomassa, bem como ao resfriamento deste sistema (KIEL *et al.*, 2004).

Os parâmetros operacionais que mais afetam a produção do alcatrão são a temperatura, a composição do agente gaseificante, o tempo de residência do gás e a composição do material do leito (em reatores de leito fluidizado). Os métodos empregados para amostragem e análise do alcatrão também influenciam na sua quantificação e classificação (MILNE, 1998; VAN PAASEN et al., 2004).

Diversos estudos (LI et al., 2004; ELLIOT, 1988; NARVAEZ et al., 1996; BRAGE et al., 2000) indicam que o teor de alcatrão decresce significativamente com o aumento da temperatura entre 700 e 1000 °C e que as espécies predominantes variam de fenóis, cresóis e tolueno, a 700 °C, a hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) não-substituídos (naftaleno, indeno) a 950 °C. KIEL et al. (2004) verificaram, em estudos de gaseificação em LFB empregando ar como agente gaseificante, que os alcatrões de classe 2 foram completamente decompostos em temperaturas iguais ou superiores a 850 °C. Por outro lado, as concentrações dos hidrocarbonetos contendo 2 a 7 anéis aromáticos (classes 4 e 5) aumentaram continuamente com o aumento da temperatura (entre 750 e 900 °C), acarretando em um aumento substancial do ponto de orvalho do alcatrão. Os compostos da classe 3 (aromáticos leves) apresentaram um pico de concentração entre 780 e 800 °C, bem como o alcatrão total.

O agente gaseificante exerce impacto relevante na qualidade do gás produzido, pois os alcatrões gerados em processos empregando ar ou misturas de oxigênio e vapor diferem muito entre si. De acordo com as pesquisas, a adição de vapor, além daquele formado a partir do hidrogênio e do oxigênio do combustível, leva à produção de maior quantidade de alcatrão, porém com menor concentração de compostos refratários à reforma catalítica (AZNAR et al., 1999), aumenta a produção de fenol (DAYTON, 1997; PÉREZ et al., 1997) e reduz a concentração de outros oxigenados (EVANS, 1998). A adição de oxigênio ou ar ao vapor acarreta na produção de alcatrões mais refratários, porém em menor quantidade do que a obtida somente com vapor, além de aumentar a conversão de alcatrões primários (MILNE, 1998).

Segundo KIEL et al. (2004), o aumento do tempo de residência do gás (no *freeboard* de um gaseificador LFB acarreta em redução do teor de alcatrão no gás produzido. Porém, este efeito é menos pronunciado do que o da elevação da temperatura.

O método primário que vem sendo mais empregado na redução do teor de alcatrão no gás produzido é a adição ao leito do gaseificador de materiais que apresentam atividade catalítica em reações de conversão do alcatrão. Dentre os materiais testados, destacam-se minerais como a dolomita e a olivina, utilizados como

fase ativa ou como suporte em catalisadores bifuncionais. Um estudo recente realizado por SIEDLECKI e DE JONG (2011) mostrou bons resultados de redução do teor de alcatrão com o emprego de magnesita como aditivo ou como leito em um gaseificador de leito fluidizado circulante, utilizando oxigênio e vapor como mistura gaseificante.

Embora os métodos primários sejam fundamentalmente os mais ideais, estes ainda não resultaram em teor e composição do alcatrão adequados para as aplicações mais exigentes do gás (ex.: síntese de biocombustíveis). Além disso, os métodos primários apresentam desvantagens relacionadas à limitação da flexibilidade de combustível, redução de *cold gas efficiency* (relação entre a energia química contida no gás e a contida no combustível) e janela operacional estreita (ANIS e ZAINAL, 2011). Sendo assim, é recomendado o emprego de métodos secundários como complementares ou substitutos dos métodos primários na adequação do teor e das características do alcatrão no gás produzido.

2.6.2 Métodos secundários

Os métodos secundários de redução do alcatrão contido no gás de síntese podem ser classificados em físicos / mecânicos (secos ou úmidos) e químicos (tratamento a quente) realizados a jusante do gaseificador.

Os métodos físicos / mecânicos secos são geralmente aplicados antes do resfriamento do gás, em temperatura superior a 500 °C, e após resfriamento parcial do gás, em temperatura inferior a 200 °C. Os métodos úmidos são executados após o resfriamento do gás, em temperaturas entre 20 e 60 °C. Na Tabela 2.6, são fornecidos exemplos de equipamentos utilizados nos métodos secos e úmidos.

Estes equipamentos são utilizados principalmente para capturar partículas presentes no gás. No entanto, embora o alcatrão esteja presente no gás frequentemente na forma vapor, ele pode ser removido do gás em forma de gotículas de líquido formadas pela condensação.

Há estudos que mostram que diversos destes equipamentos (ex.: filtros, separadores rotatórios) são mais aplicáveis para remoção de particulados, ou por não serem eficientes na remoção de alcatrão ou por apresentarem problemas operacionais (ANIS e ZAINAL, 2011). Cabe ressaltar que somente em alta temperatura a remoção

do alcatrão pode ser separada da de particulados. Isto é desejável para a maioria dos métodos secos, pois caso contrário o alcatrão se deposita sobre as partículas formando aglomerados que acarretam em problemas de obstrução.

Tabela 2.6 - Equipamentos empregados nos métodos físicos / mecânicos de remoção do alcatrão do gás produzido na gaseificação de biomassa.

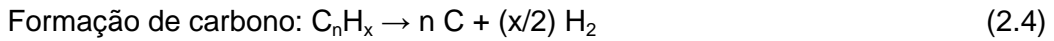
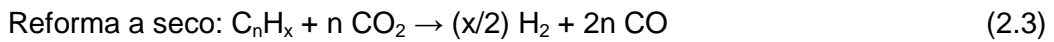
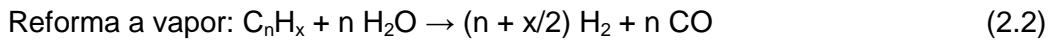
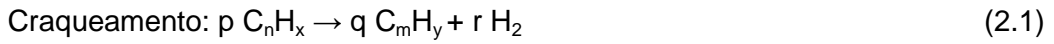
	Equipamentos empregados
Secos	Ciclones, separadores de partículas rotatórios, precipitadores eletrostáticos, filtros: manga, com defletores, cerâmicos, de pano e de leito de areia, adsorventes (ex.: carvão ativado).
Úmidos	Torres de aspersão, lavadores de leito recheado (torres de lavagem), lavadores de impingimento, lavadores Venturi, precipitadores eletrostáticos úmidos, ciclones úmidos, sistemas com solventes (ex.: OLGA).

Um método seco recentemente desenvolvido e que parece bastante promissor é o filtro de velas catalítico. Este método combina a filtração para remoção de particulados com o craqueamento catalítico do alcatrão em um filtro de velas cerâmico contendo catalisador à base de níquel em seu suporte. Resultados experimentais obtidos com estes filtros mostram elevada eficiência na conversão de alcatrão e de particulados (BARON *et al.*, 2005; NACKEN *et al.*, 2009).

Os métodos úmidos apresentam eficiências razoáveis na remoção do alcatrão. No entanto, apresentam desvantagens ligadas ao custo dos equipamentos (ex.: precipitadores eletrostáticos) e, sobretudo, à geração de efluentes líquidos tóxicos difíceis de serem tratados e à baixa eficiência energética (uma vez que o gás precisa ser resfriado para temperatura usualmente inferior à de sua aplicação final).

O tratamento a quente é preferível em relação aos métodos úmidos, porque destrói completamente o alcatrão, transferindo seu conteúdo energético para o gás como H₂, CO e CH₄, além de apresentar maior eficiência energética. Este tratamento pode ser realizado através de decomposição térmica, conversão catalítica ou decomposição por plasma.

A conversão do alcatrão ocorre principalmente por craqueamento, reforma a vapor e reforma a seco, conforme as Equações 2.1 a 2.4.



onde C_nH_x representa o alcatrão e C_mH_y , hidrocarbonetos com menor número de átomos de carbono que o alcatrão ($m < n$).

JESS (1996) apresentou um esquema reacional para conversão térmica do alcatrão na presença de hidrogênio e vapor, conforme mostrado na Figura 2.9. Observando este esquema, pode ser concluído que o benzeno é o composto-chave da decomposição térmica do alcatrão e que um resíduo carbonáceo (fuligem) é formado, sobretudo a partir do naftaleno. A fuligem e os produtos orgânicos do craqueamento formados inicialmente reagem com o vapor em etapas de reação subseqüentes. O pesquisador menciona que a conversão térmica dos hidrocarbonetos aromáticos presentes no gás produzido pela pirólise e pela gaseificação de combustíveis sólidos requer temperaturas acima de 1200°C em tempos de residência de cerca de 10 s. Para converter a fuligem e os produtos orgânicos do craqueamento inicialmente formados a CO e H_2 , temperaturas ainda mais elevadas ($\geq 1400^\circ\text{C}$) são necessárias. Os pontos negativos da conversão térmica são a necessidade de emprego de materiais caros, a geração de fuligem e a baixa eficiência térmica.

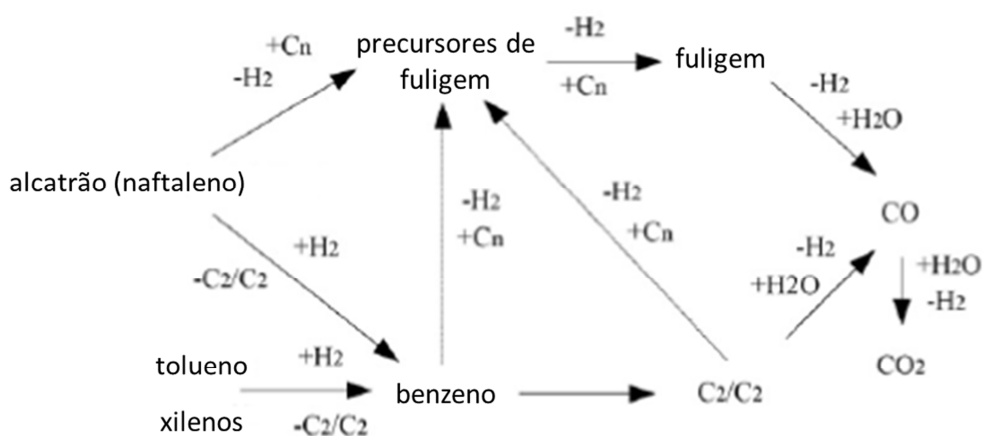


Figura 2.9 - Esquema reacional simplificado para a conversão térmica de hidrocarbonetos aromáticos na presença de hidrogênio e vapor (JESS, 1996).

O craqueamento catalítico evita estes problemas, podendo ser realizado em temperaturas compatíveis com as da gaseificação em leito fluidizado, no próprio gaseificador (tratamento primário) ou a jusante deste (tratamento secundário). O catalisador deve ser selecionado de forma a atender aos requisitos de elevada eficiência na conversão do alcatrão, resistência à desativação devido à deposição de carvão ou à sinterização, fácil regeneração, elevada resistência mecânica, razão H_2/CO adequada à aplicação final do gás, baixo custo e, caso a aplicação do gás seja para síntese, capacidade para reformar o metano (SUTTON et al., 2001). O desenvolvimento de um sistema catalítico que alie resistência mecânica, vida útil e custo adequados à aplicação em larga escala é o principal desafio que precisa ser superado para a aplicação eficiente desta tecnologia aos processos de gaseificação.

A decomposição térmica do alcatrão em plasmas de arco elétrico também tem sido estudada, tanto no próprio gaseificador quanto em um reator separado. Experimentos de NAIR (2003) comprovaram que o plasma poderia remover particulados e alcatrão simultaneamente. No entanto, resultados de estudos em escala piloto mostraram que é necessário aplicar uma elevada densidade de corrente para alcançar boa eficiência de conversão do alcatrão (PEMEN, 2002). Até o momento, estes sistemas ainda não foram testados em operação contínua e em plantas de gaseificação de grande porte. A tecnologia de plasma apresenta baixo potencial de aplicação como tratamento primário do alcatrão devido aos custos de energia elétrica e ao grande volume de gás que necessita ser tratado.

2.7 CATALISADORES EMPREGADOS NA CONVERSÃO DO ALCATRÃO

Muitos catalisadores têm sido investigados quanto ao desempenho na conversão do alcatrão produzido pela gaseificação de biomassa. Os materiais considerados mais promissores podem ser divididos em três principais grupos: minerais, níquel e metais nobres.

2.7.1 Minerais

Dentre os minerais de ocorrência natural que vêm sendo empregados na conversão do alcatrão, destacam-se a dolomita e a olivina. Estes materiais estão disponíveis em grande quantidade, possuem baixo custo e são considerados

descartáveis, sendo estas importantes vantagens quando se considera o grande volume de gás a ser tratado. É possível empregá-los como catalisadores de tratamento primário, no próprio gaseificador (leito fluidizado) ou como tratamento secundário, em reator separado de leito fixo ou fluidizado.

A dolomita é um mineral de cálcio e magnésio, cuja fórmula química geral é $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (DAYTON, 2002). Sua composição e suas propriedades variam de acordo com a região de onde é extraída. Em média, a dolomita contém cerca de 20% de MgO, 30% de CaO e 45% de CO_2 em base mássica, além de impurezas minerais.

A dolomita carbonatada (não-calcinada) possui baixa atividade frente à decomposição do alcatrão. Imagina-se que o carbono depositado sobre a superfície catalítica seja um importante intermediário na reforma a vapor de hidrocarbonetos sobre a dolomita. Desta forma, a desativação do CaO devido à saturação pelo CO_2 seria causada pela incapacidade da superfície saturada adsorver o carbono e catalisar suas reações de gaseificação (SIMELL *et al.*, 1995).

A calcinação da dolomita envolve a decomposição do carbonato mineral, eliminando CO_2 para formar MgO-CaO. As condições para este processo podem ser previstas pelas curvas de equilíbrio de pressão de decomposição do MgCO_3 e do CaCO_3 , mostradas na Figura 2.10. Em pressões típicas da gaseificação, a calcinação da dolomita é geralmente realizada em temperaturas entre 800 e 900°C (DAYTON, 2002).

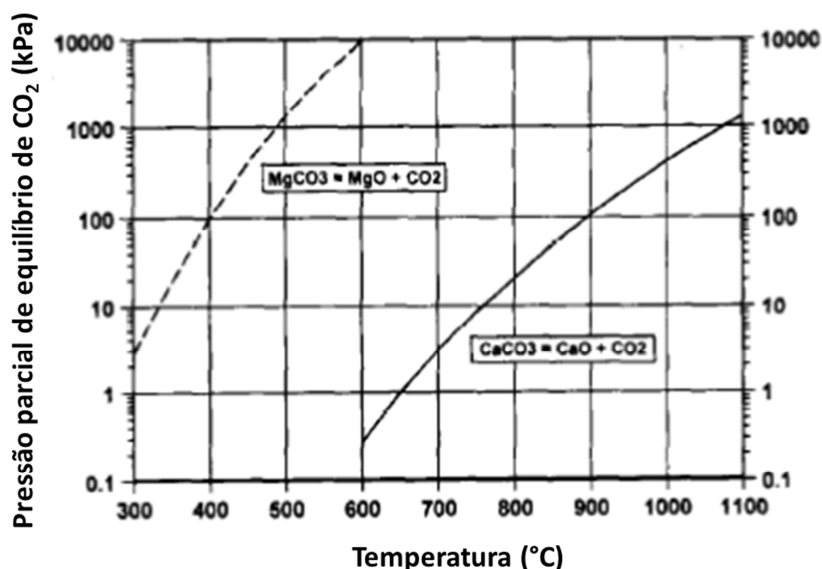


Figura 2.10 - Curvas de equilíbrio de pressão de decomposição do MgCO_3 e do CaCO_3 (adaptado de SIMELL *et al.*, 1995).

A dolomita calcinada perde sua atividade sob condições em que a pressão parcial de CO_2 é maior do que a pressão de decomposição de equilíbrio da dolomita. Este é um fator relevante quando se trata de gaseificação em leito pressurizado. Quanto maior a pressão de operação do gaseificador, maior a temperatura necessária para manter a dolomita no seu estado ativo (calcinada). A calcinação também reduz a área superficial da dolomita e a torna mais friável. A quebra das partículas do catalisador, com conseqüente produção de particulados finos, limita o uso da dolomita em reatores de leito fluidizado (DAYTON, 2002).

Por outro lado, foi reportado que a dolomita eleva a temperatura de amolecimento do leito durante a operação, evitando a potencial aglomeração do mesmo quando biomassas com elevados teores de potássio são processadas (AZNAR *et al.* (1997, 1999b). Isto pode reduzir significativamente as limitações de temperatura para gaseificação de biomassa de origem agrícola em reatores de leito fluidizado.

Estudos de gaseificação de biomassa realizados por AZNAR *et al.* (1997, 1999b) mostraram que a adição de 20 % m/m de dolomita calcinada ao leito do gaseificador permitiu reduzir o teor de alcatrão no gás produzido para valores inferiores a 2 g/Nm³. Entretanto, a adição contínua de 2-3 % m/m de dolomita à biomassa foi necessária para compensar a perda do leito por elutriação.

SIMELL *et al.* (1997) propuseram um modelo mecanístico para decomposição do benzeno sobre a dolomita, em temperaturas de 750 a 900 °C e pressão atmosférica. A equação cinética proposta considera a adsorção do CO_2 de forma não-dissociativa e indica a adsorção do benzeno em um único sítio como sendo a etapa limitante da reação.

Uma alternativa interessante à dolomita é a olivina, um ortossilicato de ferro e magnésio ocorrência natural, no qual o ferro está presente na estrutura $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ como Fe^{2+} . Assim como a dolomita, a olivina não-tratada apresenta baixa atividade na conversão do alcatrão. A calcinação no ar a 900 – 1600 °C leva à oxidação de parte do Fe^{2+} de sua estrutura com a formação de óxidos (Fe_2O_3 e o espinélio MgFe_2O_4) e outras fases, como SiO_2 e MgSiO_3 amorfos. A quantidade de ferro redutível na forma de óxidos de Fe^{3+} obtida depende da severidade da calcinação. A calcinação também resulta em maior resistência mecânica, desejável para uso da olivina como catalisador primário em gaseificadores de leito fluidizado.

FREDRIKSSON *et al.* (2013) mostraram que o tratamento subsequente da olivina oxidada em gases redutores resultou na conversão das fases ricas em Fe^{3+} em ferro metálico e, se o gás redutor contiver CO , em FeCx . Portanto, a olivina não é estável em condições típicas de gaseificação, já que mudanças na composição do gás resultantes das reações complexas envolvidas neste processo podem afetar rapidamente a natureza química deste material. Como o ferro é o elemento ativo na olivina e diferentes estados de oxidação do ferro catalisam diferentes reações, pode-se esperar que mudanças na atmosfera do gaseificador acarretem em modificações das propriedades catalíticas da olivina, levando a oscilações nos teores de alcatrão presente gás produzido, o que é indesejável para o processo.

A olivina pré-tratada possui atividade semelhante à da dolomita pré-calcinada tanto na gaseificação em leito fluidizado (FOSCOLO *et al.*, 2000) quanto em reator secundário (XU *et al.*, 2006). A principal vantagem da olivina em relação à dolomita é a elevada resistência mecânica (similar à da areia) que permite seu uso como na conversão primária do alcatrão em gaseificadores de leito fluidizado. Porém, tanto a olivina quanto a dolomita possuem baixa atividade na reforma catalítica de hidrocarbonetos leves como o metano (YUNG, 2009), o que seria um atributo desejável para a aplicação do gás na síntese de biocombustíveis em bioprodutos. Para superar esta limitação, diversos estudos vêm sendo realizados com adição de metais (como Ni e Fe) a estes minerais.

Catalisadores de Ni/olivina podem ser empregados no próprio gaseificador e apresentam maior eficiência na conversão do alcatrão e maior seletividade ao CO e ao H_2 do que a olivina pura em processos de gaseificação com vapor (RAUCH *et al.*, 2002; RAPAGNÀ *et al.*, 2002). Ademais, elevadas taxas de conversão do metano nas reações de reforma a seco e a vapor foram reportadas com o uso destes (COURSON *et al.*, 2000 e 2002). No entanto, testes de maior duração são necessários para confirmar a resistência à sinterização e à desativação por deposição de coque.

COURSON *et al.* (2000) reportaram elevadas taxas de conversão do metano através das reações de reforma a seco e a vapor sobre catalisadores de olivina impregnados com níquel. Estes pesquisadores realizaram diversos estudos empregando catalisadores de Ni/olivina em reações de reforma a vapor (COURSON *et al.*, 2000; KIENNEMANN *et al.*, 2006) e a seco (COURSON *et al.*, 2000 e 2002) do metano e reforma a vapor do tolueno (KIENNEMANN *et al.*, 2006; COURSON *et al.*, 2008). Resultados importantes destes estudos indicam que a calcinação ou as reações de reforma sobre Ni/olivina levam à formação de ligas Fe-Ni e de soluções

sólidas de NiO-MgO que são supostamente responsáveis pela elevada resistência destes catalisadores à desativação por coque. Os pesquisadores também mostraram que, quando menor quantidade de Ni é adicionada ao suporte de olivina que contém naturalmente Fe, a desativação é mais severa por causa da formação de óxidos de ferro livres que promovem a reação reversa de deslocamento gás-água, a qual por sua vez oxida o níquel para formar o NiO, não-ativo (COURSON *et al.*, 2002). Considerando reação de ordem zero para o vapor e primeira ordem em relação ao tolueno, os seguintes parâmetros cinéticos aparentes foram estimados para a reforma do tolueno: energia de ativação = 196 kJ/mol, constante de reação @ 800°C = 1896 m³/(kg_{cat}.h) e fator pré-exponencial = 3,14 x 10¹³ m³/(kg_{cat}.h). Segundo os autores, estes valores são compatíveis com os obtidos para reforma a vapor de benzeno ou alcatrões com catalisadores comerciais à base de níquel (COURSON *et al.*, 2008).

ZHANG *et al.* (2007) investigaram as atividades de catalisadores de Ni/olivina e Ni/CeO₂/olivina frente à reforma a vapor do benzeno e tolueno. Segundo estes pesquisadores, o ferro presente na olivina ajuda a estabilizar o níquel na estrutura do suporte. A céria aceleraria a reação do vapor com as espécies gasosas absorvidas na superfície do níquel, de forma que o carbono que chegasse à superfície fosse convertido rapidamente, evitando seu acúmulo. As conversões obtidas para o tolueno foram maiores do que para o benzeno, confirmando que o último é mais estável. O catalisador de Ni/olivina dopado com CeO₂ obteve maior atividade do que os de Ni (3%)/olivina e Ni(6%)/olivina nas temperaturas de 700, 750 e 800 °C, porém a 830 °C não houve diferença significativa. O teor de carbono depositado na superfície do catalisador de Ni/olivina/CeO₂ foi de 3% m/m, muito inferior ao obtido com os de Ni/olivina (15% m/m).

GRUBER *et al.* (2013) avaliaram o desempenho de olivina pré-calcinada e do catalisador 3,9% m/m Ni/olivina na reforma a vapor do metil-naftaleno na faixa de temperatura de 600-900 °C. Os resultados mostraram que a conversão de carbono foi muito mais elevada com a Ni/olivina do que com a olivina pré-calcinada. O pré-tratamento com 1,7 % v/v de vapor a 900°C por 20 min resultou em melhora significativa da atividade da Ni/olivina permitindo obter conversões superiores a 75%. Este efeito foi atribuído ao armazenamento de água, levando a um excesso de água na superfície do catalisador quando comparado com o teor de água na carga, o que poderia levar à maior produção de gás de síntese. Entretanto, em todos os testes, o catalisador Ni/olivina sofreu desativação após o tempo máximo de 60 min de reação por deposição de carbono devido à desidrogenação do metil-naftaleno.

Outro metal que vem sendo empregado como aditivo aos catalisadores minerais é o ferro. A impregnação da olivina natural com ferro parece ser uma forma interessante de produção de catalisadores primários, tanto do ponto de vista econômico como ambiental. O ferro apresenta baixo custo quando comparado ao níquel e aos metais nobres. Além disso, as partículas finas separadas do gás podem ser descartadas mais facilmente, pois o ferro não apresenta efeito carcinogênico.

Estudos de RAPAGNÀ *et al.* (2011) compararam o desempenho do catalisador 10 % m/m Fe/olivina com o da olivina pré-tratada na gaseificação de biomassa em leito fluidizado. Os resultados mostraram que, além de elevar a conversão de alcatrão e de metano, o uso de 10% Fe/olivina elevou a produção de gás e a razão H₂/CO. Os autores sugeriram que a Fe/olivina possui efeito duplo na destruição do alcatrão, agindo como catalisador e como carreador de oxigênio, que transfere o oxigênio do combustor para o gaseificador, permitindo que parte do oxigênio seja empregada na queima de compostos voláteis. Baseados em seus resultados, eles propuseram que a conversão do alcatrão sobre a Fe/olivina é otimizada na presença de ferro metálico.

Uma grande desvantagem do uso de Fe/olivina foi a obtenção do dobro da quantidade de particulados devido à elevada friabilidade deste material (BARISANO *et al.*, 2012).

A olivina também apresenta melhora em sua atividade na gaseificação com vapor na presença de óxido de cálcio. O CaO é um conhecido adsorvente de CO₂, portanto ele favorece o deslocamento do equilíbrio da reação de *water-gas shift* no sentido de formação de H₂. A captura de CO₂ na reforma do alcatrão é uma estratégia conveniente não somente para deslocar o equilíbrio na direção de formação de H₂, mas também para reduzir a emissão de gases de efeito estufa.

Entretanto, o CaO perde a estabilidade de adsorção após alguns ciclos de adsorção-dessorção, porque as partículas se aglomeram após a calcinação. Para resolver este problema, CAI *et al.* (2005) prepararam uma fase mista de CaO-Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (CaO-CaAl) e testaram diferentes razões CaO/CaAl. Eles observaram que maiores teores de Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (maienita) conduziram a maiores estabilidades entre ciclos, mas resultaram em menor capacidade de adsorção devido ao menor teor de CaO. Eles propuseram que a composição ótima em termos de estabilidade e capacidade de adsorção seria 25 % m/m CaAl / 75 % m/m CaO.

2.7.2 Níquel

Os catalisadores à base de níquel, especialmente catalisadores comerciais de reforma a vapor, são os mais aplicados para destruir o alcatrão. Além de possuírem elevada atividade na conversão do alcatrão, comprovada comercialmente, estes catalisadores são capazes de reformar o metano, promovem a reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift*), permitindo o ajuste da relação H₂/CO em patamares mais próximos aos requeridos pelas aplicações de síntese, e decompõem a amônia (DAYTON, 2002).

No entanto, apresentam baixa resistência mecânica, tendo sido projetados para emprego em reatores de leito fixo. Além disso, sofrem envenenamento por enxofre, cloro e metais alcalinos, compostos presentes no gás produzido na gaseificação.

A principal limitação destes catalisadores é a desativação pela deposição de coque na superfície catalítica, que é substancial quando o teor de alcatrão no gás é elevado, pois neste caso a taxa de formação de coque na superfície do catalisador é maior do que a taxa de destruição deste coque pelas reações de craqueamento e/ou reforma. O coque pode ser removido regenerando-se o catalisador. Porém, sucessivas exposições do catalisador a temperaturas elevadas (para regeneração) levam a problemas de sinterização, transformação de fases e volatilização do níquel. Repetidas operações de descarte destes catalisadores não são economicamente viáveis e representam um risco ambiental devido à toxicidade do níquel. Por isso, diversos estudos (ARAUZO *et al.*, 1997; BANGALA *et al.*, 1998; GARCÍA *et al.*, 2000; TOMISHIGE *et al.*, 2004b) têm focado no aumento da vida útil dos catalisadores de níquel, através da adição de promotores e de novas formulações.

Os promotores mais estudados são metais como lantânio, potássio, cobre, cobalto e cromo (CZERNIK *et al.*, 2000; JUAN-JUAN *et al.*, 2006; GARCÍA *et al.*, 2008), além de óxidos metálicos como CeO₂, ZrO₂, MgO, TiO₂, La₂O₃ e WO₃ (BANGALA *et al.*, 1998; TOMISHIGE *et al.*, 2007). Foi verificado que a promoção por metais alcalinos, como o potássio, aumenta a estabilidade dos catalisadores, provavelmente pela intensificação do *spillover* do vapor adsorvido (ROSTRUP-NIELSEN *et al.*, 2002).

LI *et al.* (2007) avaliaram o efeito da adição de Ru ao catalisador de Ni suportado em Mg(Al)O sobre a reforma a vapor do metano. Os resultados de TPR e EXAFS sugeriram a formação de liga Ru-Ni sobre a superfície de partículas finas de

níquel. Traços de Ru foram suficientes para estabilizar a atividade quanto à reforma e a redutibilidade das espécies de níquel. Os autores propuseram que o *spillover* de hidrogênio através do Ru ou da liga Ru-Ni ajuda a manter o níquel em sua forma reduzida, ativa.

CHEN *et al.* (2010) estudaram a reforma a vapor de hidrocarboneto líquido (Norpar 13), dopado ou não com 350 ppmw de enxofre, sobre catalisadores mono- e bi-metálicos de Rh e Ni suportados em $\text{Ce}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas de 550 e 800 °C. Os resultados mostraram que ambos os catalisadores mono-metálicos se desativaram rapidamente a 550 °C na presença de enxofre. Entretanto, a elevação da temperatura para 800 °C aumentou bastante a resistência do catalisador à base de Rh ao enxofre. Para o catalisador à base de Ni, esta medida foi ineficaz. Os autores propuseram que a maior resistência do catalisador de Rh ao enxofre esteja associada à sua capacidade de oxidação deste contaminante. Embora o catalisador bi-metálico de Rh-Ni tenha exibido melhor resistência ao enxofre a 550 °C quando comparado com os mono-metálicos, seu desempenho foi inferior ao do catalisador de Rh/ $\text{Ce}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ a 800 °C, provavelmente devido à deposição significativa de coque sobre a superfície do primeiro.

A reforma associada à adsorção também tem se mostrado como uma estratégia interessante para melhorar o desempenho de catalisadores à base de níquel (LI *et al.*, 2009)

Suportes com propriedades redox resultantes de elevada capacidade de transferência e armazenamento de oxigênio podem desempenhar um papel importante na reforma a vapor de alcatrão com catalisadores à base de níquel. Estudos recentes vêm sendo realizados com o emprego de $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ e perovskitas.

MUKAI *et al.*(2013) prepararam catalisadores de $\text{Ni}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{AlO}_{3-\delta}$ calcinados em diferentes temperaturas e os testaram na reforma a vapor do toluene a 600°C. Os catalisadores calcinados na menor temperatura (800°C) apresentaram a maior atividade (conversão de carbono igual a 72,9%). Os autores concluíram que a interface entre o níquel e a perovskita tem uma forte influência sobre a atividade e a remoção de coque pelo oxigênio presente na rede cristalina da perovskita.

2.7.3 Metais nobres

Os metais nobres são os catalisadores mais eficientes para conversão do alcatrão, em termos de atividade e estabilidade. Especialmente, os catalisadores à base de ródio permitem a obtenção de concentrações muito baixas de alcatrão e são tolerantes à presença de enxofre. No entanto, seu elevado custo tem limitado sua aplicação em escala industrial.

TOMISHIGE *et al.* (2004) compararam as taxas de conversão do alcatrão em processos de oxidação parcial, reforma a vapor e pirogaseificação de madeira empregando catalisadores de $M/CeO_2/SiO_2$, onde $M=(Rh, Pd, Pt, Ru, Ni)$ e temperaturas entre 550 e 650 °C. Foi obtida a seguinte ordem de atividade a 550 °C: $Rh > Pd > Pt > Ru=Ni$. O catalisador de $Rh/CeO_2/SiO_2$ exibiu elevada atividade (> 97% a 600 °C) e estabilidade durante o tempo de operação. No entanto, quando testado na gaseificação de palha de arroz, foi observada desativação, supostamente devido à deposição de coque e ao envenenamento por contaminantes (como Cl e S) presentes em maiores teores nesta biomassa. Os autores sugeriram que a céria desempenha um importante papel como promotor da atividade catalítica nas reações de oxidação e reforma.

Em outro estudo, os mesmos pesquisadores compararam o desempenho de vários catalisadores de metais nobres na gaseificação de madeira com ar em um reator de leito fluidizado com alimentação contínua, em temperaturas entre 550 e 650 °C. Os melhores resultados foram obtidos com $Rh/CeO_2/SiO_2$, que permitiu reduzir a concentração de alcatrão para valores negligenciáveis, calculados indiretamente pela conversão de carbono. Neste estudo, embora a área superficial do catalisador tenha sido reduzida, a desativação após cerca de 20 experimentos de 20 min não foi considerada severa. Segundo os autores, o aumento da concentração de CeO_2 no suporte de SiO_2 para 60% foi suficiente para manter a atividade catalítica (TOMISHIGE *et al.*, 2004b).

SIMELL *et al.* (2006, 2009) realizaram diversos estudos empregando zircônia (ZrO_2) como fase ativa, promotor ou suporte de catalisadores de conversão de compostos modelo de alcatrão. Os resultados indicaram que a zircônia apresenta elevada atividade e boa seletividade à oxidação de amônia e de tolueno em temperatura inferior a 600 °C. Em temperaturas mais altas, começa a haver competição com a oxidação do CO e do H_2 . No entanto, a adição de alumina à zircônia eleva sua seletividade à conversão de tolueno em temperatura acima de 700 °C

(SIMELL *et al.*, 2006). Os autores também verificaram que a acidez não seria uma característica desejável a um catalisador à base de zircônia para limpeza do gás produzido na gaseificação mas, por outro lado, a basicidade seria uma característica essencial. Além da basicidade, propriedades redox adequadas seriam necessárias para aplicação destes catalisadores na conversão do alcatrão (VIINIKAINEN *et al.*, 2009). A adição de 100 ppm de enxofre ao gás produzido simulado apresentou efeito positivo na conversão de mistura de naftaleno e tolueno (composto modelo do alcatrão) sobre catalisadores de $Y_2O_3-ZrO_2$ e ZrO_2 a 600 e 700 °C. O efeito do enxofre tornou-se mais pronunciado com o aumento da basicidade de Lewis. Os pesquisadores sugeriram que o efeito do enxofre estivesse ligado à formação de diferentes sítios ativos e/ou à melhoria das características redox dos catalisadores (RONKONNEN *et al.*, 2009).

Mais recentemente, RONKKONEN *et al.* (2011a) compararam as atividades de Rh, Ru, Pt e Pd suportados em uma zircônia comercial modificada (m- ZrO_2) com a de um catalisador de Ni / m- ZrO_2 (referência) na remoção de alcatrão, amônia e metano de um gás de síntese simulado, em temperaturas entre 600 e 800°C, na presença de 100 ppm de H_2S . Os resultados mostraram que a atividade de todos os catalisadores testados frente à decomposição decresceu na ordem hidrocarbonetos aromáticos > etileno > metano > amônia. A decomposição dos hidrocarbonetos sobre os catalisadores à base de Rh, Ni e Ru ocorreu principalmente a 800-900 °C através de reações de reforma e desalquilação. A decomposição dos hidrocarbonetos aromáticos sobre os catalisadores à base de Pt e Pd ocorreu entre 600 e 800 °C através de reações de oxidação, enquanto a 900 °C as reações de reforma e dealquilação também foram dominantes sobre estes catalisadores. Nos testes de maior duração (10 h) a 800 °C, a atividade do catalisador de Rh/m- ZrO_2 declinou na presença de H_2S devido ao envenenamento por enxofre, formação de coque e aumento do tamanho de partícula. Ainda assim, este catalisador teve melhor desempenho do que o de Ni/m- ZrO_2 tanto na decomposição do naftaleno quanto na de hidrocarbonetos aromáticos totais. Apenas os catalisadores de Ni/m- ZrO_2 e Ru/m- ZrO_2 foram capazes de decompor a amônia na presença de enxofre. Os autores concluíram que, dos materiais avaliados, o catalisador de Rh/m- ZrO_2 é o mais promissor para a limpeza do gás produzido na gaseificação.

De posse destes resultados, os pesquisadores investigaram o efeito do teor de Rh em catalisadores de Rh, Pt e Rh-Pt suportados em m- ZrO_2 sobre a conversão de amônia, metano e alcatrão presentes em um gás formulado, na ausência e na presença de 100 ppm de enxofre (H_2S e COS), em temperaturas entre 600 e 900 °C.

Os resultados mostraram que o aumento do teor de Rh de 0,5 a 5% não afetou significativamente o desempenho dos catalisadores na presença de enxofre. O catalisador bimetálico apresentou desempenho inferior ao 0,5% Rh/m-ZrO₂. Ademais, o catalisador 0,5% Rh/m-ZrO₂ recuperou sua atividade a 800 °C após a interrupção da presença de enxofre, mesmo após exposição a níveis elevados (500-1000 ppm) deste contaminante. Os autores sugeriram que, na presença de enxofre, os sítios ativos responsáveis pelas reações de reforma são envenenados, mas os responsáveis pelas reações de oxidação, não. Além disso, propuseram que o catalisador de 0,5% Rh/m-ZrO₂ poderia ser aplicado à limpeza do gás produzido na gaseificação de biomassa em temperatura superior a 800°C, na presença de concentrações superiores a 50 ppm de enxofre), utilizando velocidade espacial de 3400 L/h (RONKKONEN *et al.*, 2011b).

2.8 CARBETOS

Os carbetos são ligas intersticiais produzidas através da dissolução de átomos de carbono na rede cristalina dos metais de transição dos grupos 4 a 6. Estes compostos apresentam propriedades físicas e químicas únicas, as quais combinam características de materiais cerâmicos e de metais. Assim, os carbetos são empregados em diversas aplicações que requerem materiais com elevada dureza, refratários e resistentes à corrosão, como os materiais cerâmicos. Ao mesmo tempo, seus valores de condutividade elétrica, susceptibilidade magnética e capacidade térmica estão na faixa dos metais.

As estruturas dos carbetos e dos nitretos de metais de transição são determinadas por dois fatores intimamente ligados: geométrico e eletrônico (OYAMA, 1992). O fator geométrico se baseia na regra empírica de Hägg, que afirma que compostos intersticiais adotarão estruturas simples (fcc – cúbico de face centrada, hcp – hexagonal empacotada, hex – hexagonal simples, etc.) quando a razão entre os raios das esferas rígidas do não-metal e do metal for inferior a 0,59, o que é facilmente verificado em carbetos dos metais dos grupos 4 a 6. De acordo com a teoria de Engel-Brewer, a estrutura do metal ou de uma liga substitucional depende da contagem de elétrons s-p externos (BREWER, 1968). Qualitativamente, conforme esta contagem aumenta, a estrutura se transforma de bcc para hcp, e de hcp para fcc. No caso dos carbetos e nitretos, a mistura / re-hibridização dos orbitais s-p dos não-metais com os orbitais s-p-d dos metais aumenta a contagem de elétrons s-p no composto. A contagem de elétrons s-p resultante seguiria a ordem de metal de base < carbeto <

nitreto, resultando nas transformações estruturais de Mo (bcc), Mo₂C (hcp) e Mo₂N (fcc) (CHEN, 1996).

Embora os carbetos de metais de transição apresentem estruturas simples, estas são tipicamente diferentes das dos metais de base. As diferenças entre as estruturas são explicadas pelo fator eletrônico. A formação dos carbetos modifica a natureza da banda d do metal de base, o que por sua vez resulta em propriedades catalíticas que são diferentes das do metal de base, mas semelhantes às dos metais nobres do grupo 8 (OYAMA, 1992). Uma possível explicação é que, na formação dos compostos intersticiais, a rede cristalina se expande, conduzindo a um aumento das distâncias metal-metal e resultando em uma contração da banda d do metal, a qual se estima que seja proporcional ao inverso da quinta potência da distância metal-metal (HEINE, 1967). Acredita-se que a contração da banda d resulte em uma maior densidade de estados (DOS) próximo ao nível de Fermi, comparando-se com o metal de base.

Do ponto de vista da catálise, sabe-se que os carbetos de metais de transição apresentam atividades semelhantes às dos metais nobres do grupo da platina (Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt). Assim, os carbetos apresentam excelente atividade catalítica em diversas reações, tais como síntese e decomposição da amônia, hidrogenólise, isomerização, metanação, hidroprocessamento e reforma. Particularmente, em reações que envolvem a transformação de ligações C-H de hidrocarbonetos, como hidrogenação, desidrogenação e hidrogenólise, o desempenho catalítico dos carbetos de metais de transição é equivalente ou superior ao dos metais nobres supracitados (OYAMA *et al.*, 1992 e 1996; CHEN, 1996). Outras vantagens da aplicação catalítica de carbetos são sua natureza refratária, que os torna resistentes ao atrito e à sinterização, sua tolerância ao envenenamento por baixas concentrações de enxofre (McCREA *et al.*, 1997; DARUJATI *et al.*, 2003), sua resistência à formação de coque (CLARIDGE *et al.*, 1998) e seu baixo custo.

A Tabela 2.7 apresenta uma comparação entre as atividades de carbetos e as de catalisadores de referência em diversas reações. Observa-se que os carbetos podem apresentar atividades superiores às dos catalisadores à base de metais nobres nas reações de síntese da amônia, hidrogenação do CO e reforma catalítica do n-hexano.

Tabela 2.7 - Comparação das atividades de carbetos com as de catalisador de referência em diversas reações.

Reação	Catalisador	T, K	P, kPa	TOR, s ⁻¹	Outras informações	Referência
Síntese da amônia	β -Mo ₂ C	673	Atmosférica	6,5	Eficiência: 0,1; razão	BOUDART, 1980
Síntese da amônia	5% Ru/Al ₂ O ₃	674	Atmosférica	0,81	H ₂ /N ₂ : estequiométrica	BOUDART, 1980
Hidrogenólise do n-butano	β -Mo ₂ C	510	Atmosférica	0,16	Excesso de hidrogênio	LEE, 1990
Hidrogenólise do n-butano	Ru/Al ₂ O ₃	510	Atmosférica	0,82		LEE, 1990
Hidrogenação do CO	α -MoC _{1-x}	570	101	4,6 x 10 ⁻²	Conversão de CO = 1,5%; H ₂ /CO = 3	LEE, 1993
Hidrogenação do CO	Ru/Al ₂ O ₃	570	53	3,0 x 10 ⁻²		LEE, 1993
Reforma catalítica do n-hexano	β -W ₂ C	670	Atmosférica	5,2 x 10 ⁻³	Excesso de hidrogênio; conversão < 12%	LEE, 1993
Reforma catalítica do n-hexano	Pt/SiO ₂	671	Atmosférica	3,9 x 10 ⁻⁴		LEE, 1993
HDN de <i>tert</i> -pentilamina	Mo ₂ C	500	3100	2,0 x 10 ⁻⁴	Condições de fase líquida	SILVA, 2000
HDN de <i>tert</i> -pentilamina	MoS ₂ /SiO ₂	500	3100	2,5 x 10 ⁻⁴		SILVA, 2000

Onde: Eficiência = conversão / (conversão no equilíbrio); HDN = hidrogenitrogenação.

A atividade dos carbetos de metais de transição em reações de reforma a seco e reforma a vapor do metano e de compostos modelo do diesel e da gasolina também foi confirmada em estudos mais recentes. LaMONT e THOMSON (2004) estudaram o efeito das condições de transferência de massa sobre a estabilidade do Mo₂C na reação de reforma a seco do metano, em temperaturas de até 1000 °C e pressões de até 8,3 bar. Os autores concluíram que a estabilidade do Mo₂C na reação em questão é independente da GHSV. Além disso, a estabilidade em pressões de operação mais elevadas não seria devida ao aumento da atividade intrínseca do catalisador, nem ao favorecimento das reações de carburação em relação às de oxidação. Os autores explicaram o aumento da estabilidade pelo decréscimo das taxas de transferência de massa acarretado pelo aumento da pressão de operação, o que garantia a presença de quantidade suficiente de produtos de reação na camada limite do catalisador, protegendo-o contra a oxidação. Assim, os pesquisadores concluíram que o reator de reforma deve operar em baixas vazões mássicas ou em temperaturas mais elevadas ou com recirculação dos produtos de reação, para garantir a estabilidade do catalisador.

CHEEKATAMARLA *et al.* (2006) investigaram a atividade do Mo₂C mássico nas reações de reforma a vapor e reforma oxidativa do hexadecano (composto modelo do diesel). Foram avaliados os efeitos da adição de enxofre (benzotiofeno) e de compostos mono e di-aromáticos (di-etil-benzeno e metil-naftaleno) sobre a atividade e a estabilidade do catalisador. Os resultados dos ensaios de reforma a vapor, empregando razão molar vapor/carbono (S/C) igual a 1,3 e GHSV igual a 5500 h⁻¹, à pressão atmosférica, mostraram que o catalisador apresenta elevada atividade e estabilidade em temperaturas superiores a 960°C. Os experimentos realizados em S/C > 1,4 resultaram em uma lenta degradação devido à oxidação, verificada pela análise por difração de raios-X. Em GHSV > 6000 h⁻¹ houve desativação do catalisador. Os

autores atribuíram esta desativação ao efeito adverso do aumento da velocidade mássica, conforme reportado por LAMONT e THOMSON (2004). A adição dos compostos aromáticos acima mencionados não apresentou influência sobre a estabilidade do catalisador na reação de reforma a vapor, visto que não foi verificada a ocorrência de coqueamento nem de oxidação. Na presença de benzotiofeno, em concentrações entre 125 e 500 ppmw, houve perda de atividade do catalisador, sendo a taxa de desativação proporcional à concentração do composto sulfurado. Contudo, a regeneração total do catalisador se mostrou viável através de tratamento térmico a 900°C, por 1 h, na presença de hélio.

FLORES e HA (2008) investigaram a influência da velocidade espacial (WHSV), na faixa de 0,5 a 1,8 h⁻¹ e da razão molar vapor / carbono (S/C), entre 0,8 e 1,3, sobre o desempenho do carbetto de molibdênio na reforma a vapor do iso-octano (composto modelo da gasolina) a 850°C. Os resultados indicaram um bom desempenho do catalisador (medido pelo rendimento em hidrogênio) em WHSV inferior a 1,8 h⁻¹ e S/C em torno de 1,0. No entanto, cabe ressaltar que a área específica do catalisador empregado era muito baixa (0,3 m²/g), o que torna os resultados pouco conclusivos.

Uma característica fundamental para o bom desempenho da maioria dos catalisadores é elevada área superficial específica. Além disso, para os carbetos a ausência de carbono ou oxigênio livre na superfície é importante para se evitar o bloqueio de sítios ativos e a inibição das reações que envolvem transferência de hidrogênio. O método e as condições de preparação destes catalisadores devem ser cuidadosamente selecionados para garantir estas propriedades.

Os carbetos são usualmente preparados através da carburação com programação de temperatura (TPC) de um precursor contendo o metal de transição. Três principais precursores foram testados para a obtenção de carbetto de molibdênio mássico: o próprio metal (SAITO *et al.*, 1980; RANHOTRA *et al.*, 1987), Mo₂N e MoO₃ (VOLPE, 1985; LEE *et al.*, 1997 e 1990). Segundo LEE *et al.* (1990), a redução do MoO₃ suportado em alumina ocorre em dois estágios, sendo o segundo predominantemente através da reação com metano. Assim, a adoção de uma mistura de 20% CH₄/H₂ facilita a redução total do óxido, permitindo que a mesma ocorra em menor temperatura do que a necessária empregando-se H₂ puro. Devido às elevadas temperaturas envolvidas na preparação, é difícil obter um carbetto com elevada área superficial específica. A pré-nitretação do MoO₃ com amônia e posterior carburação do

Mo₂N obtido permite obter carbetos mássicos com área superficial específica muito superior à obtida através da carburação do metal ou do óxido (VOLPE, 1985).

As variáveis da técnica de TPC que exercem maior influência sobre as propriedades do carbetos obtido são a velocidade espacial, a taxa de aquecimento, a temperatura e o tempo de permanência nas condições operacionais. O emprego de elevada velocidade espacial e baixa taxa de aquecimento é importante para a obtenção de um material com elevada área superficial específica. A severidade (temperatura e tempo de permanência nas condições da reação) de redução / carburação deve ser ajustada de modo a permitir a obtenção de um carbetos suportado puro e que não apresente carbono ou oxigênio livre em sua superfície. Em severidade muito baixa (ex.: 500 °C, 3 h), a carburação não ocorre, provavelmente devido às interações entre o óxido e o suporte e à baixa difusividade do carbono na temperatura (LEE *et al.*, 1990). Severidade muito elevada (ex.: 900 °C, 3 h) favorece a formação de carbono livre (grafítico) sobre a superfície do suporte, com consequente bloqueio dos sítios ativos e redução da área superficial específica (LEE *et al.*, 1997).

Um método bastante empregado para se obter um catalisador de elevada área superficial específica é o uso de um suporte que apresente esta característica. Além desta vantagem, o emprego de um suporte pode permitir obter um material com melhor resistência mecânica e menor custo.

Dentre os diferentes suportes que vêm sendo testados, a γ -Al₂O₃ tem sido apontada como o que confere o melhor desempenho ao Mo₂C na reação de reforma a seco do metano, em termos de atividade e estabilidade, devido à sua elevada área superficial e à sua estabilidade térmica (DARUJATI e THOMSON, 2005, CLARIDGE *et al.*, 2000).

A impregnação do óxido metálico ao suporte e posterior carburação deste precursor é o método mais simples e direto para obtenção de carbetos suportado (OYAMA, 1997). A preparação do β -Mo₂C/ α -Al₂O₃ através deste método foi alvo de muitos estudos, destacando-se os de LEE *et al.* (1990), OYAMA *et al.* (1997) e SOUSA (2009). Devido à área superficial do suporte ser predominante em relação à do carbetos, a taxa de aquecimento e a velocidade espacial não exercem grande influência sobre o desempenho catalítico do carbetos suportado, diferentemente do que ocorre com o mássico. No entanto, a otimização da temperatura de carburação é fundamental para garantir a obtenção do carbetos sem deposição de carbono livre sobre a superfície.

3 Materiais e Métodos

3.1 MATERIAIS

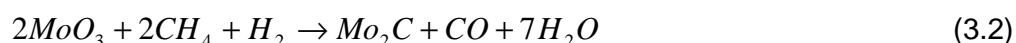
Os seguintes materiais foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho:

- Gama alumina (pellets, Basf Al 3996 E 1,5 x 3,5 mm)
- Heptamolibdato de amônio tetrahidratado (pureza $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich)
- Benzeno (99,5%, VETEC)
- Água deionizada
- Hélio (99,9995 % de pureza, Air Products)
- Argônio (99,999 % de pureza, Air Products)
- Nitrogênio (99,999 % de pureza, Air Products)
- Hidrogênio (99,999 % de pureza, Air Products)
- Metano (99,99 % de pureza, Air Products)
- Mistura 0,5% (v/v) O₂/N₂ (99,992%, Linde Gás)

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparo do catalisador

O preparo do catalisador 10% β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ consistiu na impregnação de uma solução contendo heptamolibdato de amônio sobre o suporte de gama-alumina, calcinação deste material para obtenção do precursor óxido (MoO₃/Al₂O₃) e posterior carburação do precursor, obtendo-se o carbetto. As equações que descrevem este processo são apresentadas a seguir:



A Tabela 3.1 apresenta a quantidade de sal calculada para a obtenção do catalisador com 10% (m/m) de carbetto de molibdênio, utilizando como base uma massa de 1 g de catalisador.

Tabela 3.1 - Massas utilizadas para o preparo de 1 g do catalisador 10% β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃

	Al ₂ O ₃	Mo ₂ C	MoO ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O
MM, g/mol	101,96	203,93	143,94	1235,86
Massa, g	0,9000	0,1000	0,1412	0,1731

3.2.1.1 Preparo do precursor

O preparo do precursor óxido se iniciou com o tratamento do suporte, realizado por meio de moagem e peneiramento dos pellets de gama-alumina visando à obtenção de um pó com diâmetro médio de partícula inferior a 200 mesh, e posterior aquecimento em estufa a 110 °C por 20 h para remoção da umidade.

A solução aquosa de heptamolibdato de amônio tetrahidratado foi preparada dissolvendo-se o sal no menor volume possível de água. Em seguida, a mesma foi incorporada à gama-alumina tratada através do método de impregnação ao ponto úmido, que consiste resumidamente em realizar sucessivas adições (por gotejamento) do líquido ao suporte, intercaladas com a secagem parcial da amostra em estufa a 110 °C por 40 min. Terminada a solução do sal, a amostra foi submetida à secagem final em estufa a 110 °C por 20 h, seguida de calcinação em mufla a 500 °C por 5 h, com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, resultando na obtenção do precursor 13,56% (m/m) MoO₃/ γ -Al₂O₃.

3.2.1.2 Síntese do catalisador

O catalisador 10% β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃ foi sintetizado através do método de carburação com programação de temperatura (TPC), baseando-se no procedimento descrito por VOLPE e BOUDART (1985). As condições de síntese foram definidas com base nos trabalhos de LEE et al. (1987) e SOUSA (2013), de forma a permitir a carburação completa do precursor e minimizar a presença de carbono polimérico sobre a superfície do catalisador.

O óxido precursor foi pesado e colocado em um reator de quartzo, o qual foi aquecido a uma taxa de 2,5 °C.min⁻¹ sob corrente de 20% (v/v) CH₄/H₂ à vazão de 100 NmL. min⁻¹, até a temperatura de 650 °C. A amostra foi mantida nesta temperatura por 2 h e, em seguida, resfriada até a temperatura ambiente sob corrente de hélio à vazão de 100 NmL. min⁻¹.

3.2.2 Caracterização do suporte, do precursor e do catalisador

A Tabela 3.2 apresenta um resumo das técnicas empregadas para caracterização dos diferentes tipos de amostra deste trabalho.

Tabela 3.2 - Técnicas de caracterização aplicadas às amostras deste trabalho

Técnica	Suporte	Precursor	Catalisador virgem	Catalisador pós-reação
Fisissorção de N ₂	<i>ex situ</i>	<i>ex situ</i>	<i>in situ</i>	<i>ex situ</i>
Difração de Raios X	<i>ex situ</i>	<i>ex situ</i>	<i>ex situ</i>	<i>ex situ</i>
Fluorescência de Raios X		<i>ex situ</i>		
Carburação com Programação de Temperatura		<i>ex situ</i>		
Quimissorção de CO			<i>in situ</i>	
Dessorção de CO com Programação de Temperatura			<i>in situ</i>	
Determinação de teor de carbono				<i>ex situ</i>
Espectroscopia Raman	<i>ex situ</i>	<i>ex situ</i>		<i>ex situ</i>

Devido ao fato dos carbetos de metais de transição serem materiais pirofóricos, foi necessário realizar a passivação das amostras de catalisador antes de sua exposição à atmosfera para caracterização *ex situ*. O procedimento empregado consistiu na exposição da amostra a uma mistura de 0,5% O₂/N₂, à vazão de 30 mL min⁻¹, por um período mínimo de 16 h.

Algumas técnicas de caracterização, entretanto, foram aplicadas *in situ*, sintetizando-se o catalisador no próprio equipamento, conforme procedimento descrito na Seção 3.2.1.2.

A seguir são detalhados os métodos e parâmetros utilizados na caracterização das amostras.

3.2.2.1 Fisissorção de N₂

A técnica de fisissorção de nitrogênio a -196 °C (77 K) foi empregada para determinação das propriedades texturais (área específica, volume de poros, diâmetro

médio de poros e distribuição de volume de poros) de todos os tipos de amostras deste trabalho.

As análises do suporte, do precursor e do catalisador pós-reação foram realizadas no equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020, do fabricante Micromeritics®. As amostras foram previamente submetidas a um pré-tratamento, sob vácuo de 1×10^{-6} mmHg, à temperatura de 300 °C por 6 h para eliminação de água e gases fisissorvidos. A área específica dos materiais foi obtida pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller). O volume de microporos e a área específica de microporos foram determinados pelo método t-plot e o diâmetro médio de poros, pelo método B.J.H. (Barret, Joyner e Halenda) a partir da isoterma de adsorção.

. A determinação da área específica do catalisador virgem foi realizada *in situ*, conforme procedimento proposto por TEIXEIRA DA SILVA (1994). O equipamento utilizado foi uma unidade multipropósito, dotada de reator de quartzo do tipo tubo em U inserido em uma fornalha elétrica bipartida, controladores/programadores de temperatura (Therma, modelo TH 2031P) e medidores/controladores de vazão mássica de gás (MKS, modelo 1179A12CS1AV) ligado a um painel de controle (MKS, modelo Type 247). A unidade também dispõe de um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) instalado em linha, com aquisição de dados computadorizada, através do qual é realizado o monitoramento contínuo dos gases efluentes do reator.

A síntese do catalisador foi conduzida a partir de 100 mg do precursor, empregando-se o mesmo método descrito na Seção 3.2.1.2. O catalisador virgem foi, então, resfriado sob corrente de hélio ($50 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$) até a temperatura ambiente. Para calibração, foi alinhada uma mistura de 30% (v/v) N_2/He ($50 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$) para o *by-pass* do reator e, após a estabilização dos sinais dos íons $m/z = 28$ (N_2) e $m/z = 4$ (He), foram injetados manualmente três pulsos de N_2 puro com volume igual a 2,4 mL e duração de 1,5 min. Após este procedimento, o reator foi submerso em um frasco de Dewar contendo nitrogênio líquido à temperatura de -196 °C. A mistura gasosa foi, então, alinhada para o reator e um cronômetro foi acionado, permitindo controlar um intervalo de 7 min de fisissorção. Logo em seguida, o reator foi retirado do frasco de Dewar e o cronômetro foi novamente acionado para controlar um intervalo de 7 min de dessorção. Os procedimentos de fisissorção e dessorção foram realizados em triplicata.

O número de mols de N_2 adsorvido foi quantificado através da relação entre a área média dos pulsos de dessorção da amostra e a área média dos pulsos de calibração (cuja quantidade de N_2 é conhecida), através da Equação 3.3.

$$V_{des} = \frac{A_{des} \cdot V_{cal}}{A_{cal}} \quad (3.3)$$

Em seguida, a área específica foi calculada através da Equação 3.4.

$$S_g (m^2 \cdot g^{-1}) = \frac{V_{des} N_A A_{N_2}}{m_{cat}} \left(1 - \frac{p}{p_0} \right) \quad (3.4)$$

onde S_g é a área específica; V_{des} é o número de mols de N_2 fisissorvido (calculado pela Equação 3.1); N_A é o número de Avogadro; A_{N_2} é a área de cobertura de uma molécula de $N_2 = 16 \times 10^{-20} m^2$; m_{cat} é a massa de catalisador, em g; e p/p_0 é a pressão parcial de N_2 na mistura de 30% (v/v) N_2/He (igual a 0,3).

3.2.2.2 Carburacão com Programação de Temperatura (TPC)

A técnica de Carburacão com Programação de Temperatura foi empregada para determinar o perfil de carburacão do precursor e validar a transformação do mesmo em carbetto.

Para a análise, foi utilizada a mesma unidade multipropósito descrita na Seção 3.2.2.1. A amostra foi inicialmente pesada (300 mg), carregada no reator e aquecida à taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sob corrente de hélio ($100 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$), sendo mantida nesta temperatura por 2 h, para remoção da umidade.

Em seguida, o gás alinhado para o reator foi substituído pela mistura 20% (v/v) CH_4/H_2 à vazão de $100 \text{ NmL} \cdot \text{min}^{-1}$ e a amostra foi aquecida à taxa de $2,5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até a temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Os perfis de formação de água e de monóxido de carbono foram obtidos através do monitoramento contínuo dos sinais relativos aos íons $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 18$ (H_2O), provenientes do espectrômetro de massas instalado em linha na unidade.

3.2.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi empregada para identificar as fases cristalinas presentes no suporte, no precursor, no catalisador virgem e no catalisador gasto.

As análises foram realizadas *ex situ* em um equipamento Rigaku, modelo Miniflex, com aquisição de dados computadorizada, operado a 30 kV e 15 mA. A radiação incidente na amostra foi oriunda de um tubo de cobre (λ Cu $K\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) e os difratogramas foram registrados variando-se o ângulo de incidência (2θ) entre 10 e 90° a uma velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. A identificação dos materiais foi realizada por comparação dos difratogramas obtidos com os padrões de DRX da base de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), utilizando-se o software Jade 5[®].

3.2.2.4 Fluorescência de Raios X (FRX)

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X foi empregada para a determinação do teor real de trióxido de molibdênio (MoO_3) no precursor.

A análise foi realizada em um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, utilizando a radiação proveniente de um tubo de ródio (λ Rh $K\alpha = 0,6147 \text{ \AA}$).

3.2.2.5 Quimissorção de CO

Para a determinação do número de sítios ativos dos carbetos de metais de transição, a técnica de quimissorção de CO é a mais recomendada. A quimissorção de H_2 não é indicada, pois nestes materiais ocorre o fenômeno de derramamento de hidrogênio (*hydrogen spillover*) e, sendo assim, o consumo de hidrogênio medido seria superior ao valor real (LEE *et al.*, 1987). Para os carbetos, assume-se que o monóxido de carbono sofre adsorção do tipo linear (NAGAI *et al.*, 2000).

A análise foi realizada à temperatura ambiente, *in situ*, na unidade multipropósito descrita na Seção 3.2.2.1. Após a síntese do catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na própria unidade, conforme procedimento descrito na Seção 3.2.1.2, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente à vazão de $100 \text{ NmL}.\text{min}^{-1}$ de hélio. Em seguida, foram injetados manualmente pulsos de uma mistura 20 % (v/v) CO/He à corrente de He que passava pelo reator, monitorando-se continuamente o sinal do íon $m/z=28$ (CO) através do espectrômetro de massas. Entre os pulsos, aguardava-se o retorno deste sinal à linha de base. Os pulsos foram repetidos até que os três últimos apresentassem a mesma intensidade, indicando que não havia mais incremento na quimissorção de CO.

A quantidade de CO quimissorvida foi calculada através da Equação 3.5.

$$CO_{Total} (\mu mol) = v_{pulso} \sum_{i=1}^{N_{inj}} 1 - \frac{A_i}{A_{cte}} \quad (3.5)$$

onde v_{pulso} é o volume de CO em cada pulso = 21,4 μ mol; A_i é a área de cada um dos pulsos injetados; A_{cte} é a área média dos três últimos pulsos (em que não ocorreu consumo de CO) e N_{inj} é o número total de injeções.

3.2.2.6 Dessorção de CO com Programação de Temperatura (TPD de CO)

Para verificar a existência de sítios catalíticos de diferentes naturezas e/ou forças, foi empregada a técnica de TPD de CO.

A análise foi realizada imediatamente após a análise de Quimissorção de CO, descrita na seção anterior. Após o último pulso, a mistura de 20 % (v/v) CO/He foi substituída por He (100 mL min⁻¹), para remoção do CO não quimissorvido e limpeza da linha, mantendo-se esta condição por 30 min. Em seguida, foram monitorados através do espectrômetro de massas os sinais dos íons relativos aos compostos formados no TPD, $m/z = 28$ (CO) e $m/z = 44$ (CO₂). Depois que todos os sinais atingiram o menor valor possível, iniciou-se o aquecimento do reator da temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 20 °C min⁻¹, ainda sob corrente de hélio, mantendo-se a temperatura final por 40 min. Ao final deste procedimento, os sinais dos íons correspondentes aos compostos formados retornaram à linha de base.

3.2.2.7 Determinação do teor de carbono

A determinação do teor de carbono nas amostras de catalisador pós-reação foi realizada através do método de combustão direta em um analisador LECO modelo CS-230, usando um cadinho de cerâmica contendo de 0,25000 a 0,30000 g de amostra, 1,673 g de fundente (mistura 50% m/m estanho e tungstênio, Lecocel) e 0,794 g de acelerador de combustão (limalhas de ferro).

O equipamento é dotado de sistema supervisorio que executa de forma automatizada a sequência de etapas relativas à análise e o cálculo do teor de carbono na amostra a partir da quantidade de CO₂ no gás exausto.

3.2.2.8 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para caracterizar os materiais carbonosos presentes na superfície das amostras de catalisador pós-reação. Esta técnica também foi aplicada para validação da presença do óxido de molibdênio na amostra de precursor, comparando seu espectro com o da amostra do suporte.

As análises foram realizadas à temperatura ambiente em um espectrômetro Jobin Yvon, modelo HR-UV 800, com resolução de $1 \mu\text{m}^3$, equipado com um detector CCD (*charge coupled device*) resfriado a $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ e microscópio Olympus BX41. Foi utilizada objetiva de 100x e tamanho de “spot” de $100 \mu\text{m}$. As amostras foram submetidas a um laser de He-Ne com comprimento de onda de excitação igual a 632 nm e potência mínima aplicada igual a 3 mW. A faixa espectrográfica analisada para a caracterização dos materiais carbonosos foi de 900 a 1800 cm^{-1} . Para a verificação das bandas relativas ao óxido de molibdênio, foi empregada a faixa de 100 a 1200 cm^{-1} .

3.2.3 Experimentos para avaliação catalítica

3.2.3.1 Aparato experimental

Os experimentos de reforma a vapor do benzeno foram realizados em uma unidade de bancada, representada esquematicamente na Figura 3.1.

O aparato experimental é composto por um reator de quartzo tubular, em “U”, inserido em uma fornalha elétrica bipartida que permite seu aquecimento até a temperatura de 1000°C . A temperatura interna da fornalha é medida através de um termopar tipo K instalado junto à parede do reator, e controlada através de um controlador/programador de temperatura Therma, modelo TH 90 DP 201-000.

As vazões dos gases utilizados no processo são controladas através de um controlador mássico multicanais (Bronkhorst E-7500-13-RDD Digital Readout/Control Unit) e medidas através de um fluxímetro de vidro (bolhômetro) instalado na linha de saída da unidade para o *vent*.

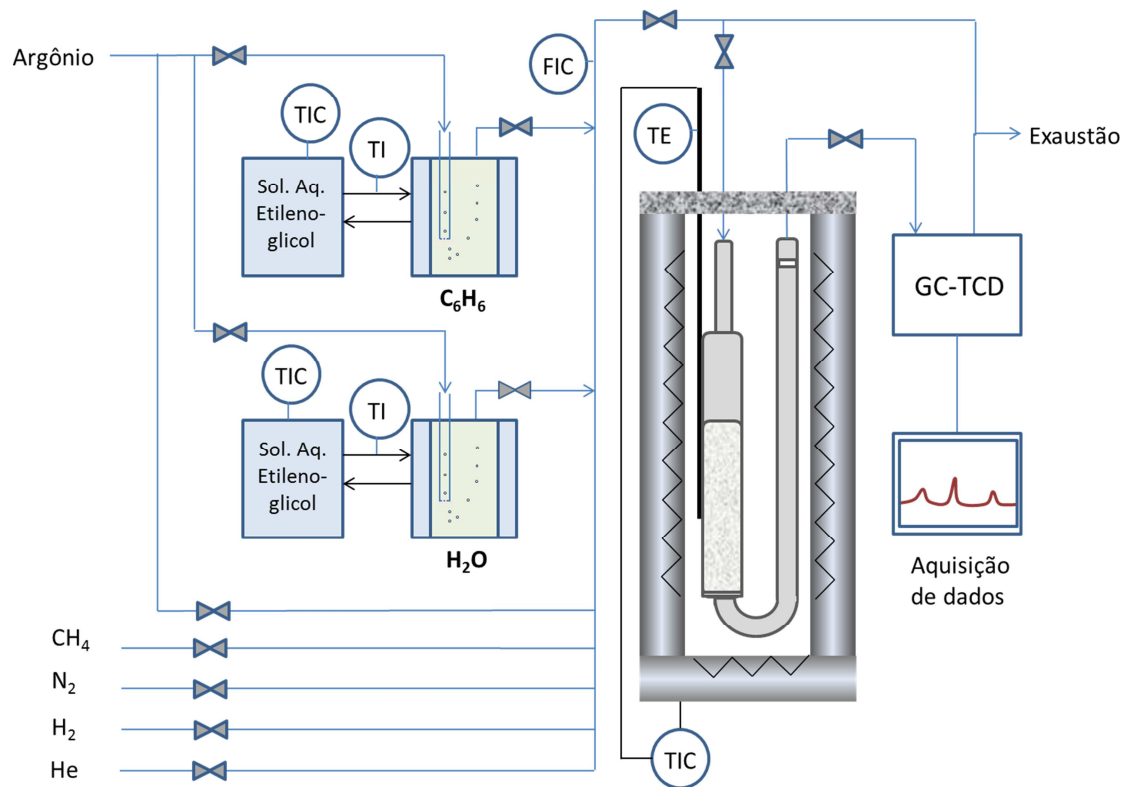


Figura 3.1 - Representação esquemática da unidade para testes de avaliação catalítica.

Os reagentes, água e benzeno, são alimentados ao reator por meio de saturadores, empregando-se argônio como gás de arraste. Os saturadores são imersos em banhos termostatizados em que o fluido térmico é uma solução aquosa 50% v/v de etilenoglicol. A vazão de cada reagente é controlada indiretamente pelo ajuste da temperatura do banho e da vazão de gás de arraste para o respectivo saturador, de acordo com a Equação de Antoine (Equação 3.6).

$$T = \frac{B}{A - \log_{10} p} - C \quad (3.6)$$

onde T é a temperatura, em °C; p é a pressão parcial, em mm Hg; A, B e C são as constantes para cada composto.

A Tabela 3.3 (DDB, 2014) apresenta os valores das constantes da equação de Antoine para os compostos água e benzeno, bem como os limites de temperatura para os quais estes valores se aplicam.

Tabela 3.3 - Constantes da equação de Antoine para água e benzeno

	Benzeno	Água
A	6,87987	8,07131
B	1196,76	1730,63
C	219,161	233,426
T_{\min} , °C	8,0	1,0
T_{\max} , °C	80	100

A composição do gás efluente do reator é determinada através de um cromatógrafo a gás instalado em linha com o reator.

Para evitar a condensação de vapor, as linhas de entrada e saída do reator, a linha de *by-pass* e as válvulas instaladas nas mesmas são aquecidas através de resistências elétricas e sua temperatura é mantida em torno de 160 °C por controladores/programadores de temperatura Therma, modelo TH 90 DP 201-000.

3.2.3.2 Análises cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo a gás (Shimadzu, modelo GC-2014), equipado com dois detectores de condutividade térmica (TCD). Para quantificar adequadamente todos os componentes da mistura gasosa, foi necessário utilizar para cada detector um diferente gás de arraste. A análise dos componentes H₂O, CO₂ e C₆H₆ foi realizada empregando-se hélio como gás de arraste, em uma coluna Porapak Q com comprimento igual a 30 m e diâmetro interno de 0,32 mm. Para a análise de N₂, H₂, CH₄ e CO, foi utilizado argônio como gás de arraste, já que o hélio possui condutividade térmica muito próxima à do hidrogênio, o que acarretaria perda de sensibilidade do sinal. Estes componentes foram separados em uma coluna do tipo peneira molecular (5A) com comprimento igual a 30 m e diâmetro interno de 0,53 mm. A programação de temperatura adotada para garantir uma boa separação entre os picos consistiu em manter as colunas à temperatura de 40°C durante 10 min, aquecê-las em seguida à taxa de 10°C.min⁻¹ até a temperatura de 65°C, elevar a taxa de aquecimento para 20°C.min⁻¹ até atingir a temperatura de 250°C e manter esta temperatura por 44 min.

A conversão de benzeno foi calculada utilizando nitrogênio como padrão interno, através da Equação 3.7.

$$X_{bz} = \frac{C_{bz,in} - C_{bz,out}}{C_{bz,in}} = \frac{C_{N_2,in} \cdot f - C_{bz,out}}{C_{N_2,in} \cdot f} \quad (3.7)$$

onde $C_{bz,in}$ é a concentração molar de benzeno na entrada do reator; $C_{bz,out}$ é a concentração molar de benzeno na saída do reator; $C_{N_2,in}$ é a concentração molar de nitrogênio na entrada do reator e f é a razão $C_{bz,in} / C_{bz,out}$.

3.2.3.3 Procedimento dos testes de reforma a vapor do benzeno

Cada teste de reforma a vapor foi composto de quatro principais etapas, sendo elas o condicionamento da unidade, a síntese do catalisador *in situ*, a estabilização da carga para a reação e a reação propriamente dita.

O condicionamento da unidade consistiu na verificação da ausência de vazamentos, na restituição dos níveis de água e benzeno dos saturadores, na reposição do fluido térmico dos banhos termostatizados e na drenagem do líquido contido no condensador.

Para a síntese do catalisador, o precursor óxido foi carregado no reator, conforme o desenho esquemático apresentado na Figura 3.2.

O reator utilizado em todos os experimentos possui diâmetro interno de 4 mm e diâmetro do bulbo igual a 10 mm. Para sustentar o leito de catalisador, foi colocada uma camada de lã de quartzo na parte inferior do bulbo. Em seguida, cerca de 300 mg de precursor foram adicionados ao reator, resultando em uma altura de leito de cerca de 60 mm. Finalmente, uma camada de lã de quartzo foi colocada próximo à saída do reator, para evitar o arraste de partículas do leito pelo gás.

Após o carregamento do reator, o mesmo foi instalado na fornalha e esta foi fechada e isolada termicamente com a aplicação manual de fibras de lã de quartzo. Em seguida, deu-se início à síntese do catalisador $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, seguindo o procedimento descrito na Seção 3.2.1.2. Entretanto, ao invés de resfriar o catalisador ao final carburação, a temperatura da fornalha foi ajustada no valor desejado para a reação e a mistura carburante (20% v/v CH_4/H_2), substituída por argônio.

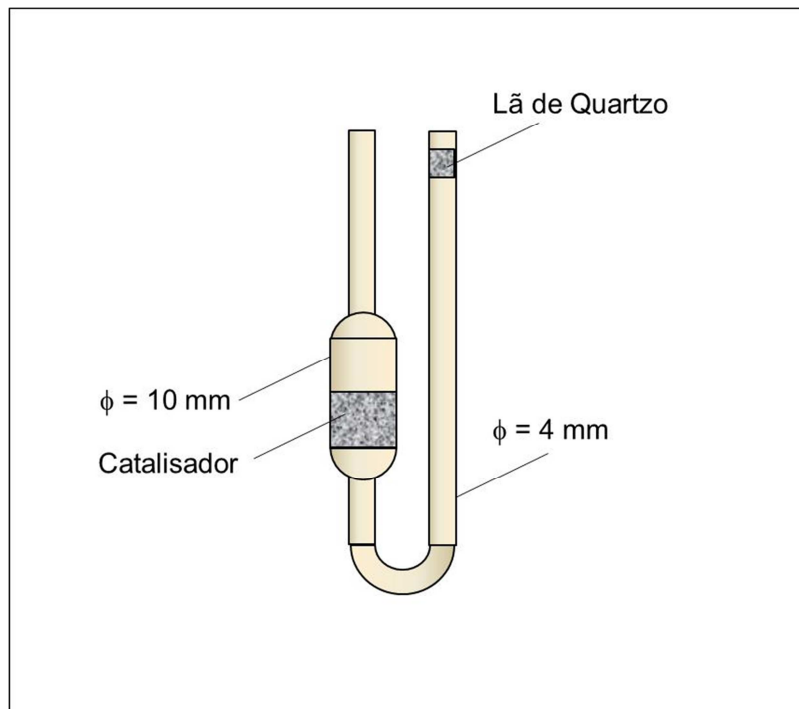


Figura 3.2 - Desenho esquemático do carregamento do reator

Ao atingir a temperatura desejada para a reação, o reator foi bloqueado e o gás, alinhado para a linha de by-pass. Deu-se, então, início à etapa de estabilização da composição da carga, ajustando-se as temperaturas dos banhos termostáticos dos saturadores de água e benzeno. Com os saturadores ainda bloqueados, procedeu-se o ajuste das vazões de argônio para cada saturador e da vazão de nitrogênio, empregado como padrão interno na análise cromatográfica. Após o ajuste das vazões de gases, os saturadores foram alinhados e a vazão total de gás, registrada. Neste momento, iniciou-se o monitoramento da composição da carga, através de sucessivas análises cromatográficas, até que fossem obtidos valores de área semelhantes (dentro do erro do método) para o pico de benzeno em três análises consecutivas.

Após a estabilização da composição da carga, a mesma foi alinhada para o reator e o horário, registrado (início da reação). O monitoramento da composição do gás efluente do reator foi iniciado após cerca de 30 min de reação e mantido até o final de cada teste, com intervalos de 1,5 h entre as análises. Os testes tiveram duração mínima de 20 h.

Após o término do teste, os saturadores foram bloqueados e o aquecimento do reator, interrompido. A vazão de argônio para o reator foi ajustada em 100 NmL/min e aguardou-se o resfriamento do reator sob atmosfera inerte até a temperatura ambiente.

Ao final, alinhou-se o gás inerte para a linha de *by-pass* durante 20 min, com o objetivo de purga.

3.2.3.4 *Planejamento experimental*

Com base na revisão bibliográfica, as variáveis operacionais selecionadas para o estudo da reação de reforma a vapor do benzeno foram a temperatura (T), a razão molar vapor/carbono (S/C) e a velocidade espacial (GHSV). Para avaliar o efeito destas variáveis sobre a conversão do benzeno e a razão molar H₂/CO no produto da reação, foi realizado um plano fatorial completo, com 3 variáveis, 2 níveis e 3 réplicas no ponto central, totalizando 11 experimentos (2³ x 3 = 11). A Tabela 3.4 apresenta o plano experimental com os níveis adotados para cada variável.

Tabela 3.4 - Plano experimental dos testes de reforma a vapor do benzeno

T, °C	GHSV, min ⁻¹	S/C, mol.mol ⁻¹
650	232,0	1
650	403,0	1
650	232,0	3
650	403,0	3
750	317,5	2
750	317,5	2
750	317,5	2
850	232,0	1
850	403,0	1
850	232,0	3
850	403,0	3

3.2.3.5 *Simulações termodinâmicas*

A reação de reforma a vapor pode ser considerada como o resultado líquido de uma série de reações elementares, algumas delas muito sensíveis à presença de um catalisador. Sendo assim, considera-se oportuna a estimação da composição de equilíbrio do produto através da minimização da energia livre de Gibbs, pois este

método não demanda conhecimento sobre as etapas elementares que compõem o mecanismo da reação.

Para o cálculo das composições no equilíbrio químico, foram realizadas simulações termodinâmicas utilizando o software SimSci PRO/II 9.3.1 / 2014. Os dados de temperatura e composição de entrada empregados são apresentados no Apêndice A. A pressão do sistema foi igual a $1,013 \times 10^5$ Pa (pressão atmosférica). O modelo empregado foi o de reator de Gibbs, que se baseia na minimização da energia livre de Gibbs do sistema, sujeita ao balanço de átomos. Os compostos considerados na saída do reator foram H_2 , CO e CO_2 . A equação de estado empregada foi a de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976), representada pelas Equações 3.8 a 3.12.

$$p = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a\alpha}{v_m^2 + 2bv_m - b^2} \quad (3.8)$$

$$a = \frac{0,457235.R^2.T_c^2}{p_c} \quad (3.9)$$

$$b = \frac{0,077796.R.T_c}{p_c} \quad (3.10)$$

$$\alpha = [C_1 + C_2(1 - T_r^{C_3})]^2 \quad (3.11)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3.12)$$

onde p é a pressão; T é a temperatura absoluta; R é a constante universal dos gases; v_m é o volume molar; T_c é a temperatura crítica; p_c é a pressão crítica; T_r é a temperatura reduzida; a , b e α são parâmetros; C_1 , C_2 e C_3 são constantes para cada composto.

A equação de Peng-Robinson pode ser apresentada em função do fator de compressibilidade (Z) conforme as Equações 3.13, 3.14 e 3.15.

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.13)$$

$$A = \frac{\alpha a P}{R^2 T^2} \quad (3.14)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.15)$$

As regras de mistura são calculadas pelas Equações 3.16 e 3.17.

$$b = \sum_i y_i b_i \quad (3.16)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.17)$$

onde y_i é a fração molar do componente i na mistura e k_{ij} é o fator de interação binária.

A Tabela 3.5 apresenta os valores de pressão crítica, temperatura crítica e fator de compressibilidade, bem como os das constantes C_1 , C_2 e C_3 para cada composto, utilizados nas simulações.

Tabela 3.5 – Constantes empregadas nas simulações de equilíbrio termodinâmico.

Composto	T_c (K)	P_c (kPa)	Z	C_1	C_2	C_3
C_6H_6	562,16	4898	0,271	0,08421	0,873152	3,44961
CO_2	304,21	7383	0,274	1,23414	1,32676	0,649862
CO	132,92	3499	0,299	0,207918	0,860685	1,71882
H_2O	647,13	22055	0,229	0,384637	0,869994	1,96372
H_2	33,19	1313	0,305	0,926659	4,23244	0,12

4 Resultados e Discussões

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE, DO PRECURSOR E DO CATALISADOR VIRGEM

4.1.1 Fisissorção de N₂

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as isotermas de fisissorção de N₂ do suporte (γ -Al₂O₃) e do precursor (MoO₃/ γ -Al₂O₃), que são do tipo IV de acordo com a classificação de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT), com curvas de histerese H1, de acordo com a União Internacional de Química Aplicada – IUPAC (SING *et al.*, 1985). Este tipo de isoterma é característico de materiais mesoporosos. A presença de histerese está associada ao processo de condensação capilar (SING *et al.*, 2001).

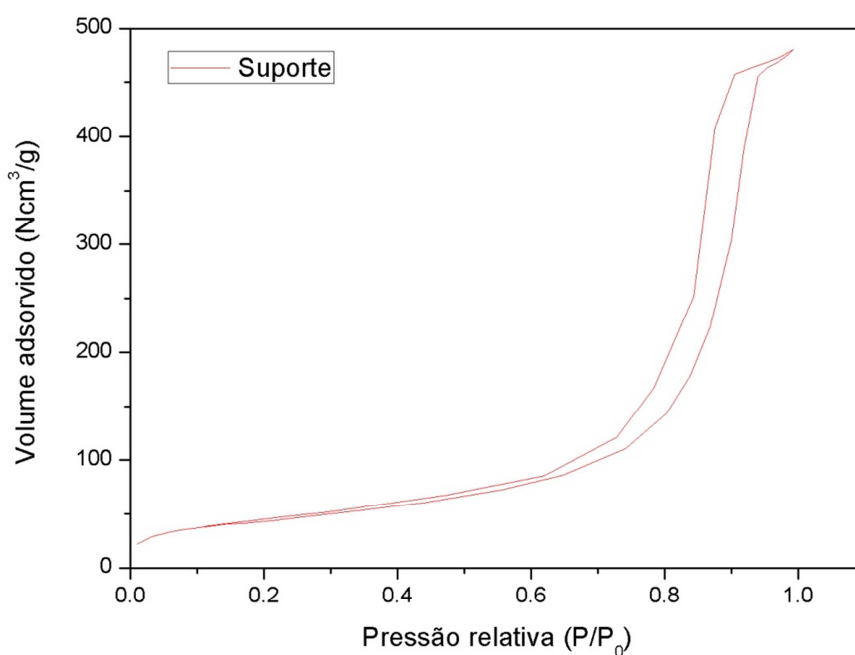


Figura 4.1 - Isoterma de fisissorção de N₂ do suporte.

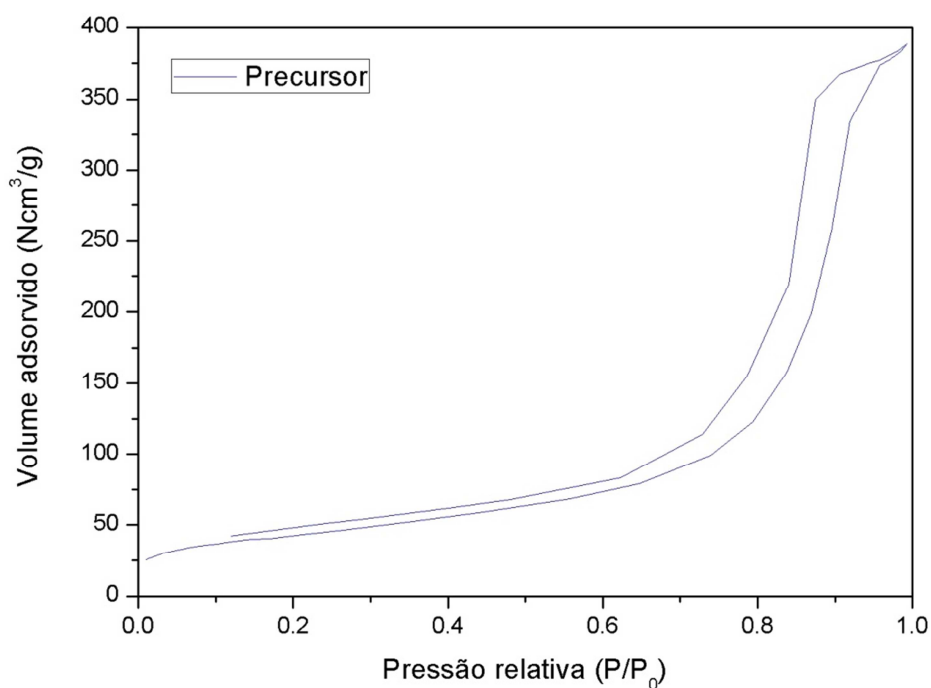


Figura 4.2 - Isoterma de fisissorção de N₂ do precursor.

A Tabela 4.1 apresenta as características texturais das amostras de suporte, precursor e catalisador virgem.

Analisando os dados da tabela, verifica-se que não há diferença significativa entre as áreas específicas dos três materiais. Entretanto, há redução mensurável no volume e diâmetro médio de poros, indicando alguma restrição dos poros da alumina pela incorporação do óxido de molibdênio. Porém, há também que se considerar que a diminuição dos valores específicos (por unidade de massa) poderia ser parcialmente explicada pela introdução de um componente mássico (MoO₃) ao suporte.

A distribuição de diâmetro de poros (Figura 4.3) permite afirmar que são estruturas com mesoporos (2 a 50 nm) e confirma que a incorporação do óxido precursor causou alguma restrição nos mesoporos do suporte.

Tabela 4.1 - Características texturais do suporte, do precursor e do catalisador virgem

Amostra	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (Å)
γ -Al ₂ O ₃	154	0,73	155
13,56% MoO ₃ / γ -Al ₂ O ₃	151	0,59	144
10% β -Mo ₂ C/ γ -Al ₂ O ₃	159 (*)	-	-

(*) determinação *in situ* (Seção 3.2.1.1)

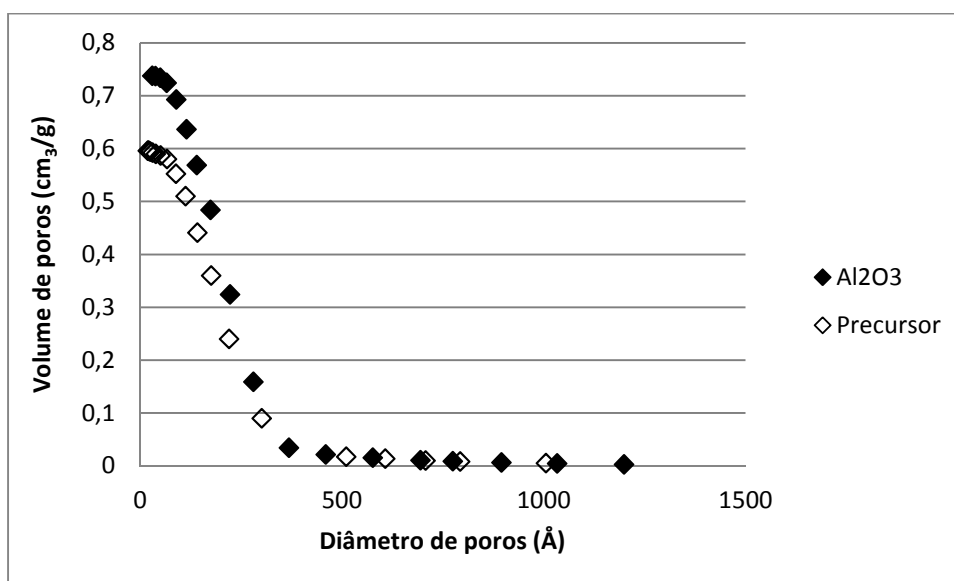


Figura 4.3 - Distribuição de diâmetro de poros no suporte e no precursor.

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas do suporte, do precursor e do catalisador virgem.

Comparando-se os difratogramas obtidos com os padrões de DRX da base de dados do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), foi possível identificar em todas as amostras as difrações relativas à γ -Al₂O₃ (JCPDS 10-0425), com picos de maior intensidade relativa em $2\theta = 37,2^\circ$ (3 1 1), $2\theta = 45,6^\circ$ (4 0 0) e $2\theta = 66,9^\circ$ (4 4 0) (ICDD, 1998). Na amostra de precursor, também são verificadas

difrações relativas ao MoO_3 (JCPDS 47-1320), com picos de maior intensidade relativa em $2\theta = 23,6^\circ$ (1 0 1) e $27,4^\circ$ (0 1 1).

O fato de não terem sido observadas as difrações relativas ao carbeto de molibdênio se deve provavelmente a um elevado grau de dispersão das partículas sobre o suporte, resultando em tamanhos de cristalitas muito pequenos, conforme reportado na literatura para teores semelhantes de $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (LEE *et al.*, 1991; McCREA *et al.*, 1997; LEE *et al.*, 1997).

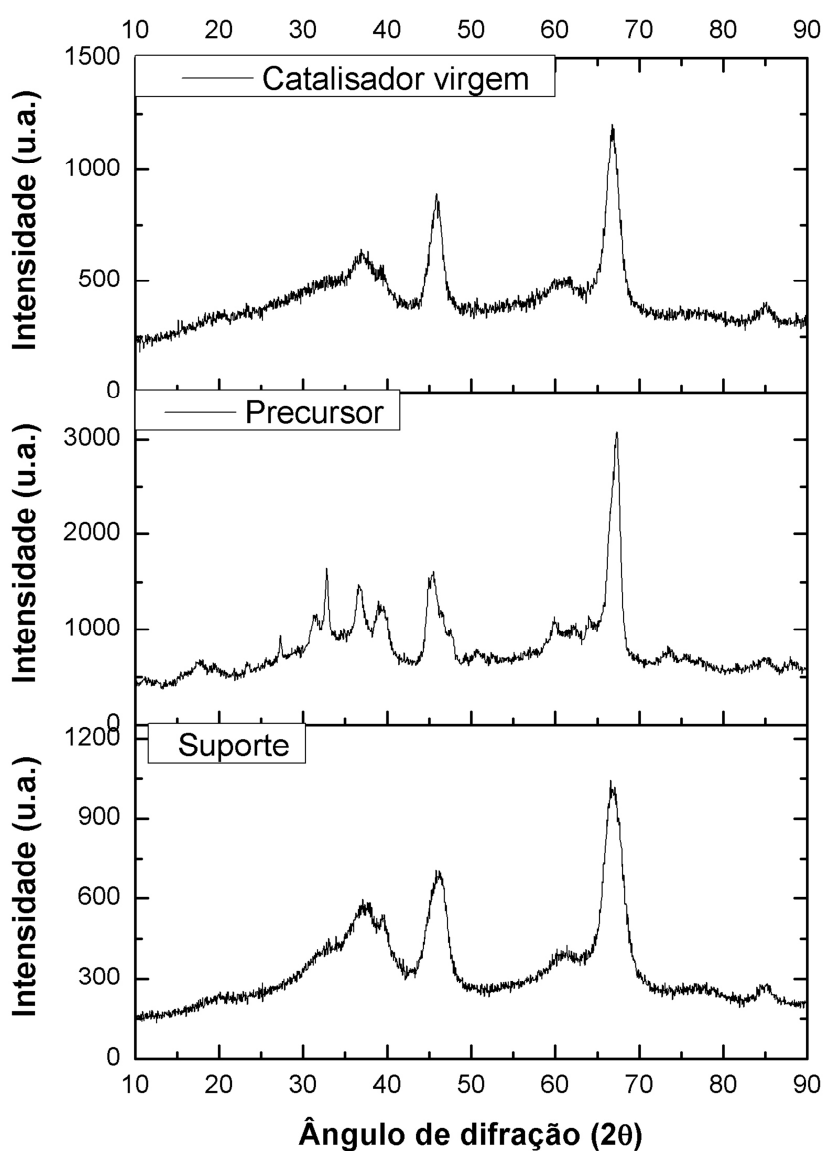


Figura 4.4 - Difratomogramas do suporte, do precursor e do catalisador virgem.

4.1.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 4.2 apresenta a composição química da amostra de precursor obtida por FRX. Verifica-se que o teor de óxido obtido foi muito próximo ao nominal requerido para a síntese do catalisador 10% β -Mo₂C/Al₂O₃, indicando que o preparo do precursor foi realizado corretamente.

Tabela 4.2 - Composição química da amostra de precursor

Composto	% m/m
MoO ₃	14,0
Al ₂ O ₃	86,0

4.1.4 Espectroscopia Raman

A Figura 4.5 apresenta o espectro Raman da amostra do precursor 13,56% MoO₃/Al₂O₃. O espectro relativo à alumina foi incluído para comparação. Foram observadas, no precursor, as bandas relativas ao óxido de molibdênio em cerca de 360 cm⁻¹ (tesoura O-M-O) e 996 cm⁻¹ (estiramento M= O), comprovando a síntese do precursor a partir do sal metálico.

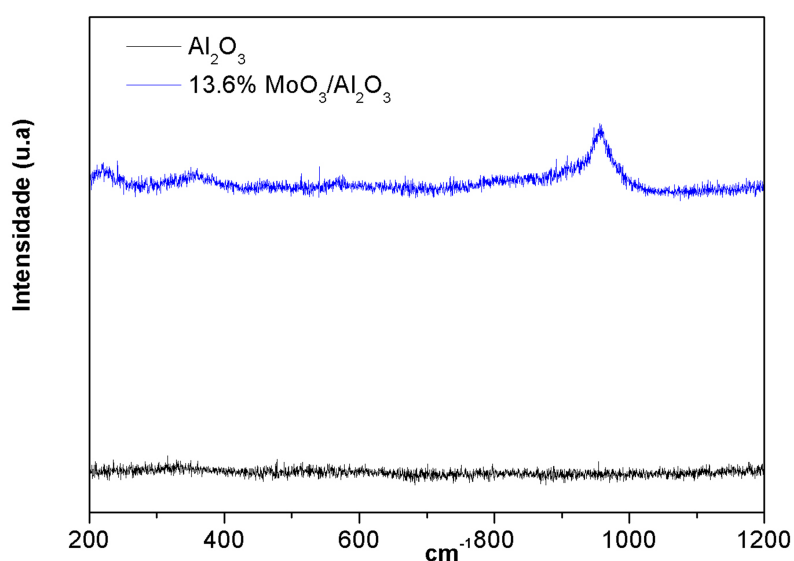


Figura 4.5 - Espectro Raman das amostras do suporte e do precursor.

4.1.5 Carburação com Programação de Temperatura (TPC)

Conforme pode ser observado na Figura 4.6, o perfil de formação de água obtido durante o TPC do precursor $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é caracterizado pela presença de dois picos, com intensidade máxima em cerca de 350 °C e 580 °C. O primeiro pico de formação de H_2O é relativo à redução do óxido MoO_3 , que apresenta uma interação mais fraca com o suporte (BALDANZA, 1997). O segundo pico de formação de H_2O (~580°C) está associado ao pico de formação de CO (~700 °C), indicando a ocorrência de reações simultâneas de redução e carburação, levando à transformação $\text{MoO}_2 \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (DJÉGA-MARIADASSOU et al., 2000). O segundo pico de formação de CO (~996 °C) é relativo à formação de eteno, conforme relatado por GOMES (2003).

Desta forma, os resultados obtidos empregando a técnica de TPC indicam que houve a carburação do precursor óxido, conforme esperado.

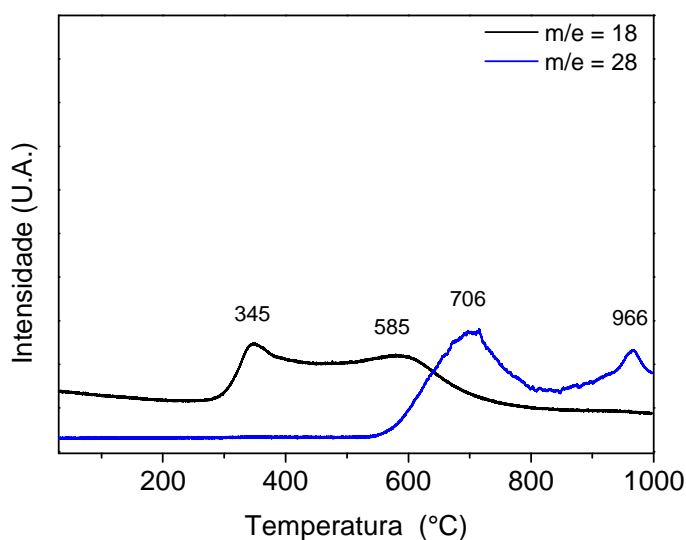


Figura 4.6 - Perfis de formação de H_2O ($m/e = 18$) e CO ($m/e = 28$) obtidos durante o TPC do precursor ($\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

4.1.6 Quimissorção de CO

A análise de quimissorção de CO do catalisador 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ virgem apresentou como resultado o valor de $92 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Este valor pode ser considerado alto quando comparado com os apresentados na literatura, que são da ordem de 70

$\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ (AEGERTER, 1996; McCREA, 1997). Isto indica uma elevada dispersão do carbeto sobre a superfície da alumina, em consonância com o resultado de DRX.

4.1.7 Dessorção de CO com Programação de Temperatura (TPD de CO)

Analisando-se o perfil de dessorção do CO, apresentado na Figura 4.7, observa-se a presença de dois principais picos, com pontos de máximo às temperaturas de 185 °C e 1000 °C, além de diversos ombros em temperaturas entre 500 e 900°C. O primeiro pico está associado à dessorção do CO quimissorvido nos sítios do carbeto, conforme relatado por SOUSA (2013). Como este pico possui base bastante larga, indo de 100 a 350 °C, é provável que o mesmo represente dois picos, o que caracterizaria a existência de dois sítios ativos distintos no catalisador 10% Mo₂C/ β -Al₂O₃. Sabendo que a quimissorção de CO é bastante seletiva, permitindo identificar os sítios de molibdênio que apresentam comportamento semelhante ao de metal nobre (DJÉGA-MARIADASSOU *et al.*, 2000), é razoável assumir os sítios ativos identificados através do TPD de CO apresentem atividade na reforma a vapor do benzeno, já que esta reação é catalisada por metais nobres.

O pico observado com ponto de máximo em 1000 °C e os ombros identificados em temperaturas entre 500 e 900°C não são relativos à dessorção do CO quimissorvido. De acordo com a literatura (SOUSA, 2013; CHEN e HWU, 2005), estes picos estão provavelmente associados à reação do oxigênio presente na rede na forma de oxicarbeto ou nela dissolvido com o carbono carbídico.

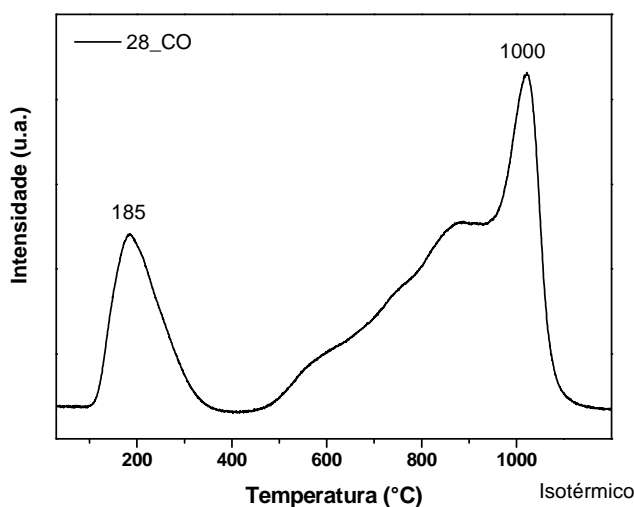


Figura 4.7 - Perfil de dessorção de CO da amostra 10% Mo₂C/ β -Al₂O₃.

4.2 SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS

Empregando o software SimSci PRO/II 9.3.1 / 2014, foram realizadas simulações termodinâmicas para determinação da composição de equilíbrio do gás produzido nas temperaturas a serem empregadas nos testes de avaliação catalítica, conforme planejamento experimental apresentado na Tabela 3.4. Em cada temperatura, foram realizadas simulações variando-se a razão molar vapor/carbono na carga entre 0,5 e 5,5, à pressão atmosférica. Os resultados de conversão do benzeno e razão H_2/CO são apresentados na forma gráfica na Figura 4.8. Os resultados completos das simulações são apresentados no Apêndice A.

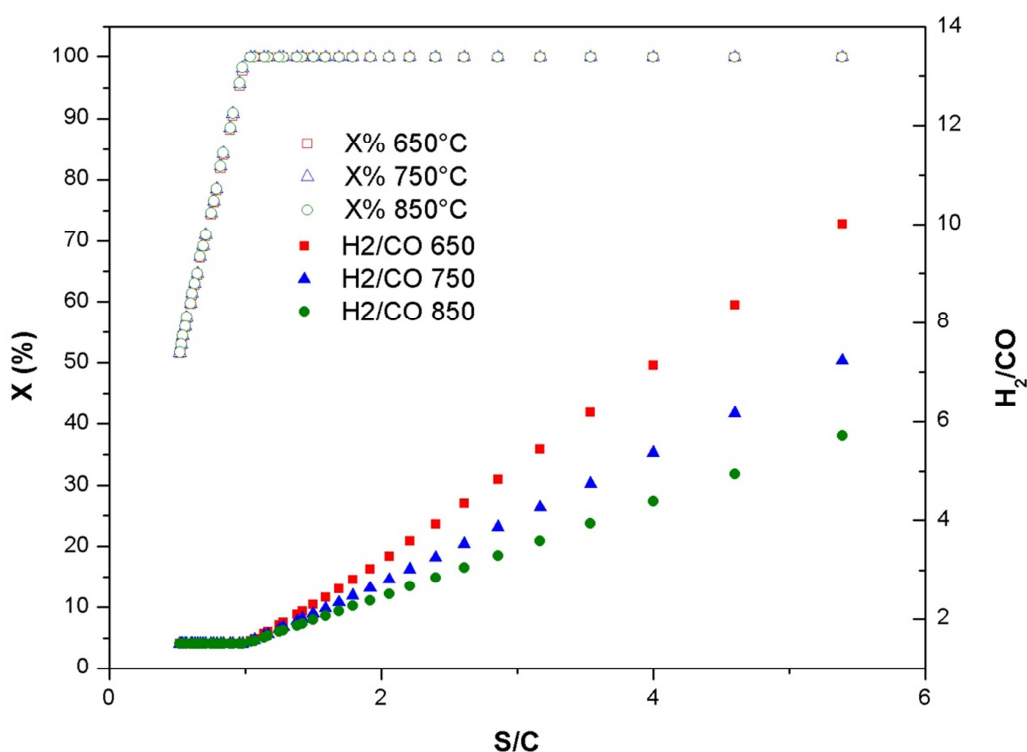
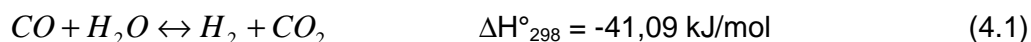


Figura 4.8 - Conversão de benzeno e razão H_2/CO obtidas no equilíbrio termodinâmico na faixa de temperatura do planejamento experimental.

Analisando-se a figura, pode-se verificar que, independentemente da temperatura, em razões vapor/carbono inferiores a 1 a conversão do benzeno cresce linearmente com a razão S/C e a razão H_2/CO é constante e igual a 1,5. Este comportamento está de acordo com o equilíbrio da reação de reforma a vapor do benzeno, já que nesta reação a razão estequiométrica vapor/carbono (reagentes) é igual a 1 e a razão estequiométrica H_2/CO (produtos) é igual a 1,5.

Em razões S/C ≥ 1 , a conversão do benzeno no equilíbrio é de 100% em toda a faixa de temperatura do planejamento experimental. A razão H₂/CO aumenta linearmente com o aumento da razão S/C e decresce com o aumento da temperatura. Isto está de acordo com o equilíbrio da reação de deslocamento gás-água (ou *water-gas shift* ou WGS), representada pela equação:



De fato, o aumento da razão S/C representa uma elevação da fração molar de vapor, deslocando o equilíbrio da reação de WGS na direção da formação dos produtos, com conseqüente aumento da razão H₂/CO. Esta reação é reversível e moderadamente exotérmica. Sendo assim, apesar da taxa de reação crescer com o aumento da temperatura, a conversão dos produtos nos reagentes fica menos favorecida. Pode-se considerar que a constante de equilíbrio da reação de WGS varia com a temperatura de acordo com a equação (Moe, 1962):

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right) \quad (4.2)$$

onde K_{eq} é a constante de equilíbrio a pressão constante e T é a temperatura, em K.

Portanto, a constante de equilíbrio da reação WGS decresce com o aumento da temperatura, fazendo com que o equilíbrio seja deslocado no sentido de formação dos reagentes, o que resulta em menor razão H₂/CO.

4.3 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

4.3.1 Comparação da atividade do catalisador com a de um leito inerte

Para permitir a avaliação do desempenho do catalisador, foi realizado inicialmente um teste em branco, empregando como material do leito carbetto de silício (carborundum – material inerte), em condição de elevada severidade (850 °C; S/C = 3; GHSV = 282 min⁻¹). O resultado é apresentado na Figura 4.9 juntamente com o do teste realizado com o catalisador 10% β-Mo₂C/γ-Al₂O₃ nas mesmas condições experimentais, para efeito de comparação.

Analisando-se os gráficos, verifica-se que a conversão média do benzeno no teste em branco foi de cerca de 30% e no teste com catalisador, 55%. Ademais, a

razão H_2/CO obtida no teste com catalisador foi muito superior à obtida no teste em branco.

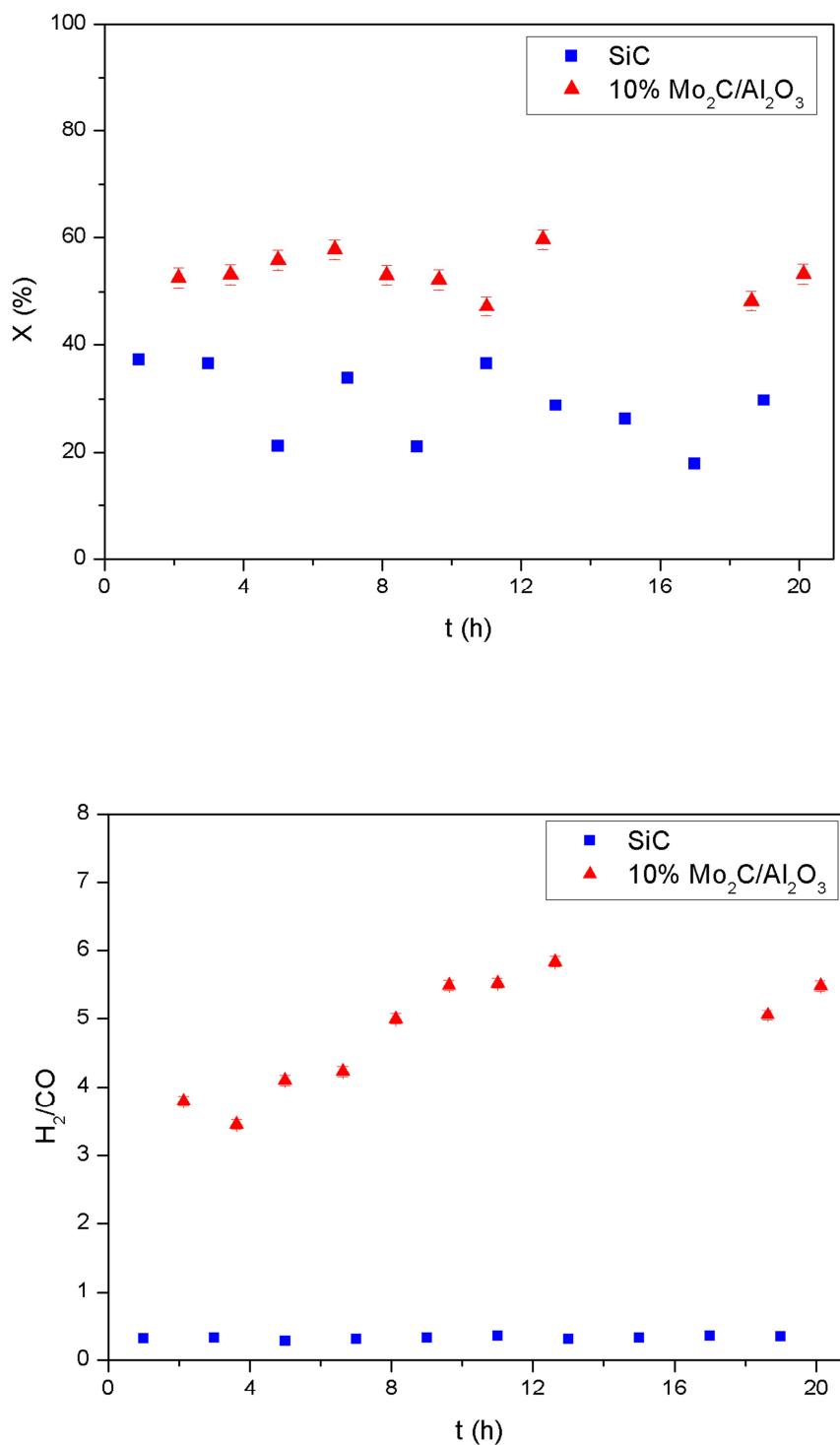


Figura 4.9 - Comparação entre os resultados do teste em branco e os do teste com o catalisador, nas mesmas condições experimentais.

Comparando-se os resultados obtidos nos testes em branco e com catalisador com aqueles resultantes do equilíbrio termodinâmico nas mesmas condições experimentais (Figura 4.8), verifica-se que em nenhum dos testes foi atingido o equilíbrio e que a conversão e a razão H_2/CO obtidas no teste em branco estão mais distantes do equilíbrio do que as obtidas no teste com catalisador.

Sendo assim, pode-se concluir que o catalisador possui atividade na conversão do benzeno e favorece a produção de H_2 em detrimento à de CO nesta condição experimental.

A presença de CO_2 foi observada somente no teste com catalisador, o que indica a ocorrência da reação de deslocamento gás-água. Com efeito, sabe-se da literatura (PATT *et al.*, 2000) que o carbeto de molibdênio catalisa esta reação. Além deste composto, foi verificada a presença de metano no produto do teste com catalisador, que pode ser devida ao craqueamento térmico ou à hidrogenação do benzeno, já que ambas as reações são termodinamicamente viáveis nesta temperatura (LEACH, 2015).

O teste com SiC resultou em elevado teor de CO no gás e, conseqüentemente, baixa razão H_2/CO (~0,33). Além destes compostos, foi observada na cromatografia gasosa com detector de ionização de chamas (FID) a presença de pequenas concentrações de hidrocarbonetos (etano, butano e outros não identificados) no gás produzido, provavelmente relacionada à pirólise do benzeno devido à alta temperatura.

4.3.2 Testes de reforma a vapor do benzeno

Tendo sido observado o afastamento da condição de equilíbrio termodinâmico e verificada a atividade do catalisador 10% $\beta-Mo_2C/\gamma-Al_2O_3$ na conversão do benzeno por comparação com o ensaio em branco, foram realizados os testes para avaliação do desempenho deste catalisador na reação de reforma a vapor do benzeno, de acordo com o plano fatorial apresentado na Tabela 3.4. Os resultados de conversão do benzeno e de razão H_2/CO obtidos ao longo do tempo em cada condição experimental são apresentados na Figura 4.10. Os resultados completos dos testes são apresentados no Apêndice B.

Para garantir uma análise mais consistente dos dados, foram expurgados dos gráficos os pontos (*outliers*) cujos valores se encontravam fora da região definida pela

média aritmética mais ou menos duas vezes o desvio padrão, o que significa assumir que os dados apresentam distribuição normal e adotar um limite de confiança de 95% (PINTO e SCHWAAB, 2007). Os erros apresentados nos gráficos são os erros-padrão das variáveis dependentes, obtidos a partir de todos os dados temporais.

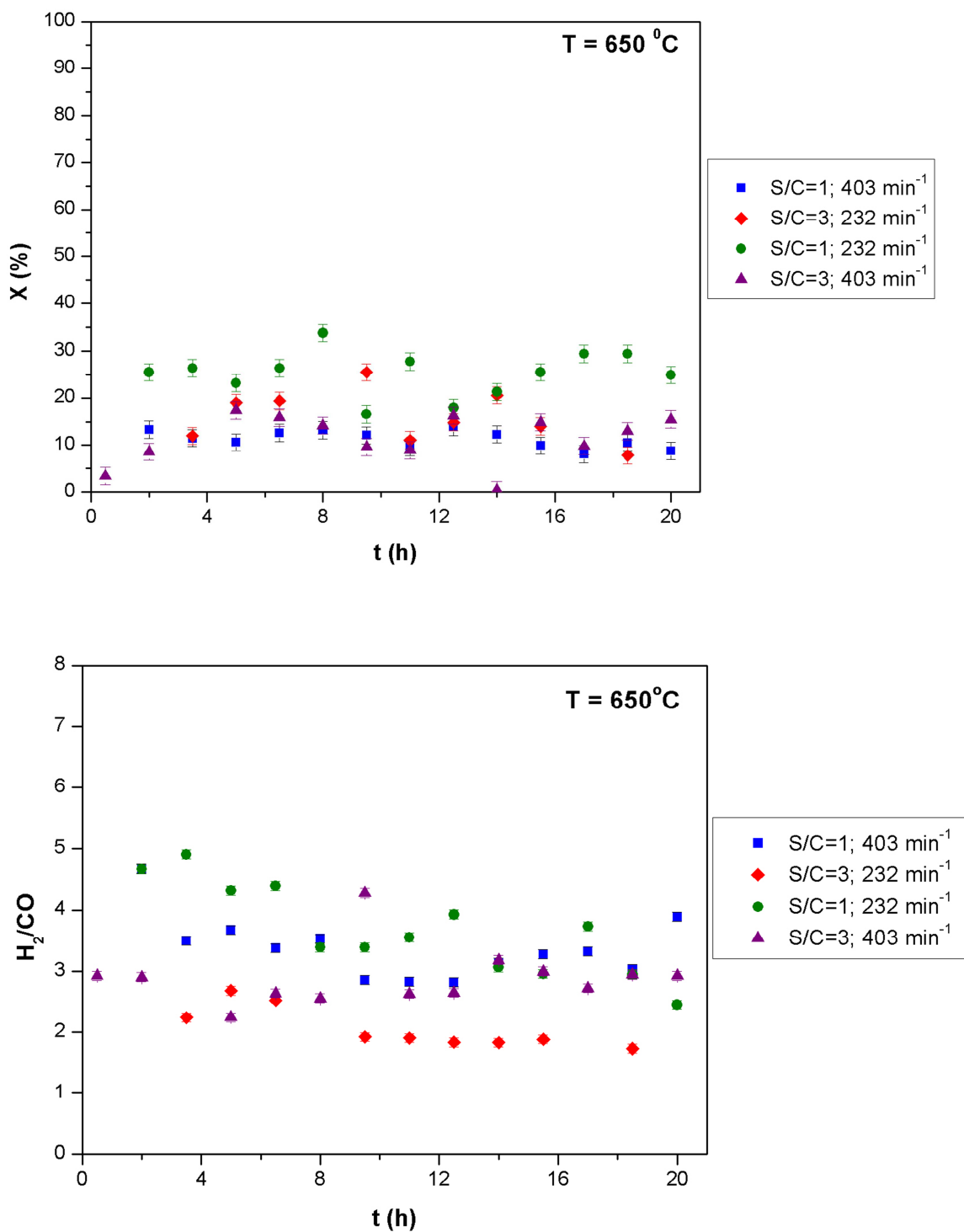


Figura 4.10 - Resultados dos testes de reforma a vapor do benzeno.

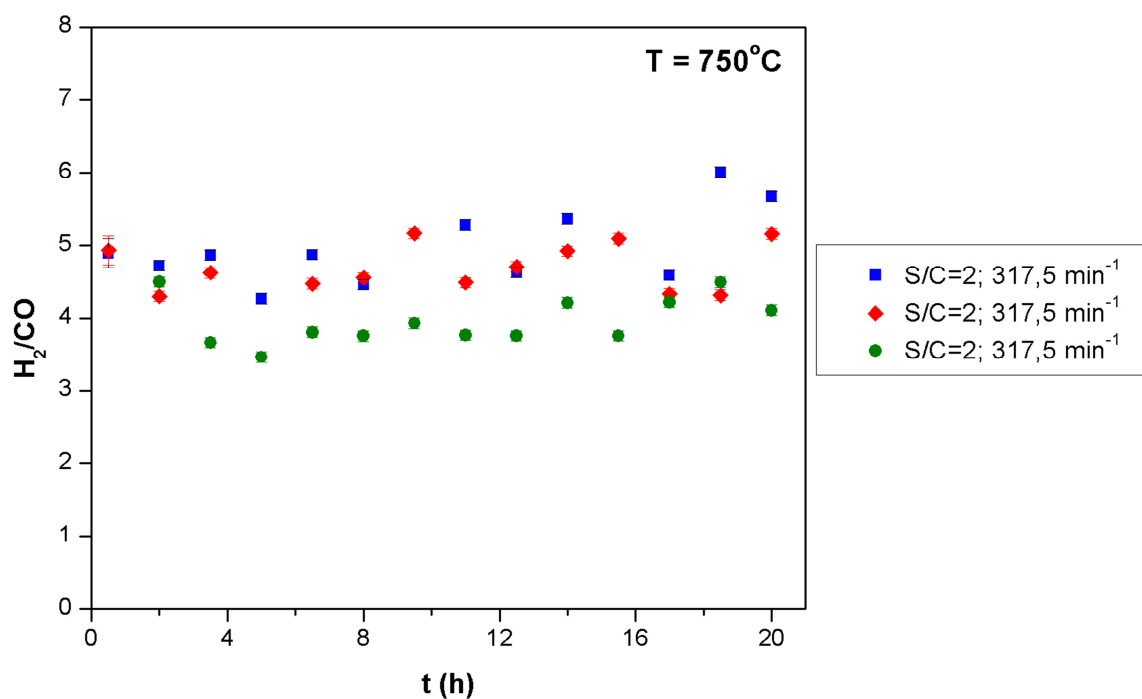
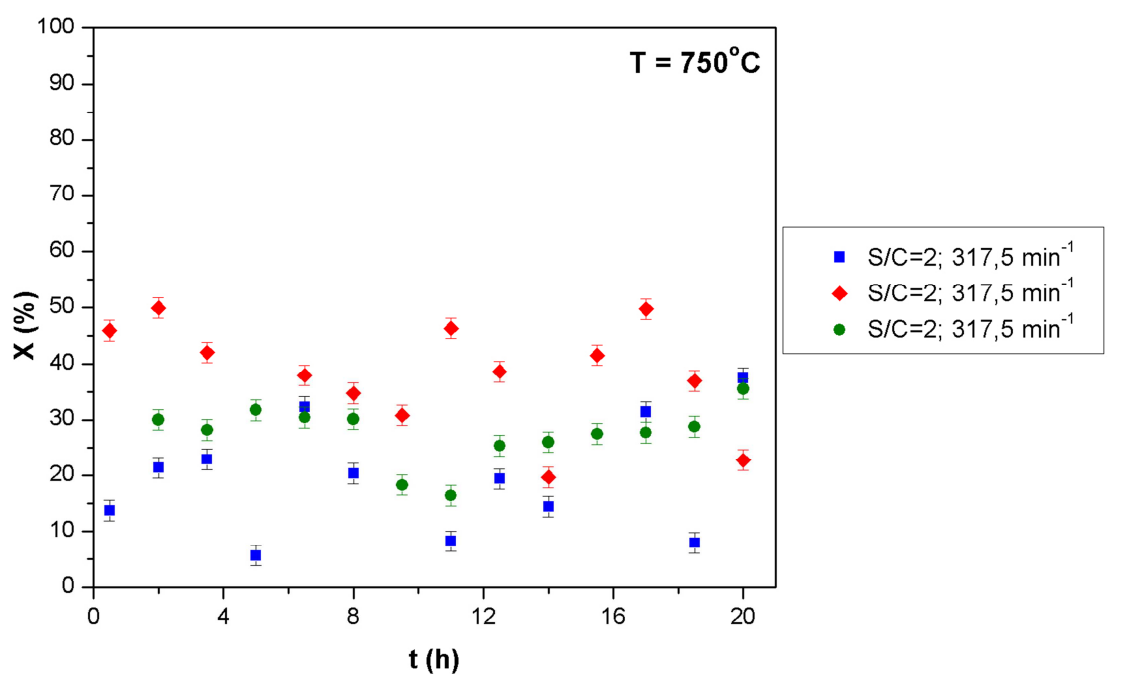


Figura 4.10 (cont.) - Resultados dos testes de reforma a vapor do benzeno.

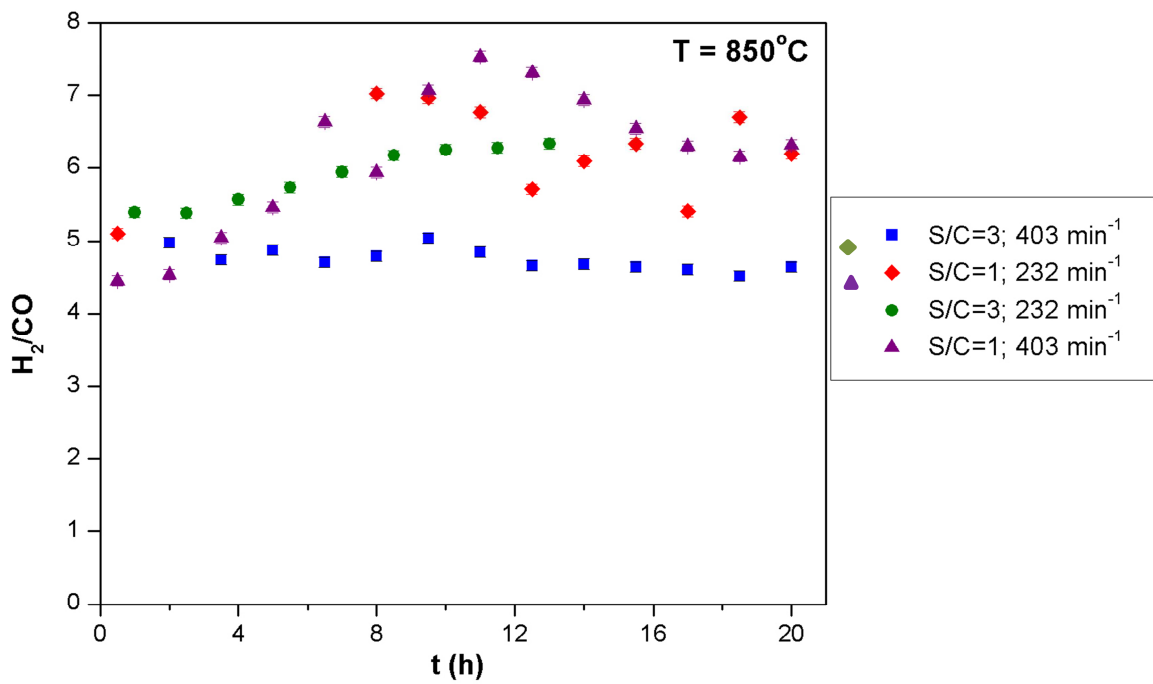
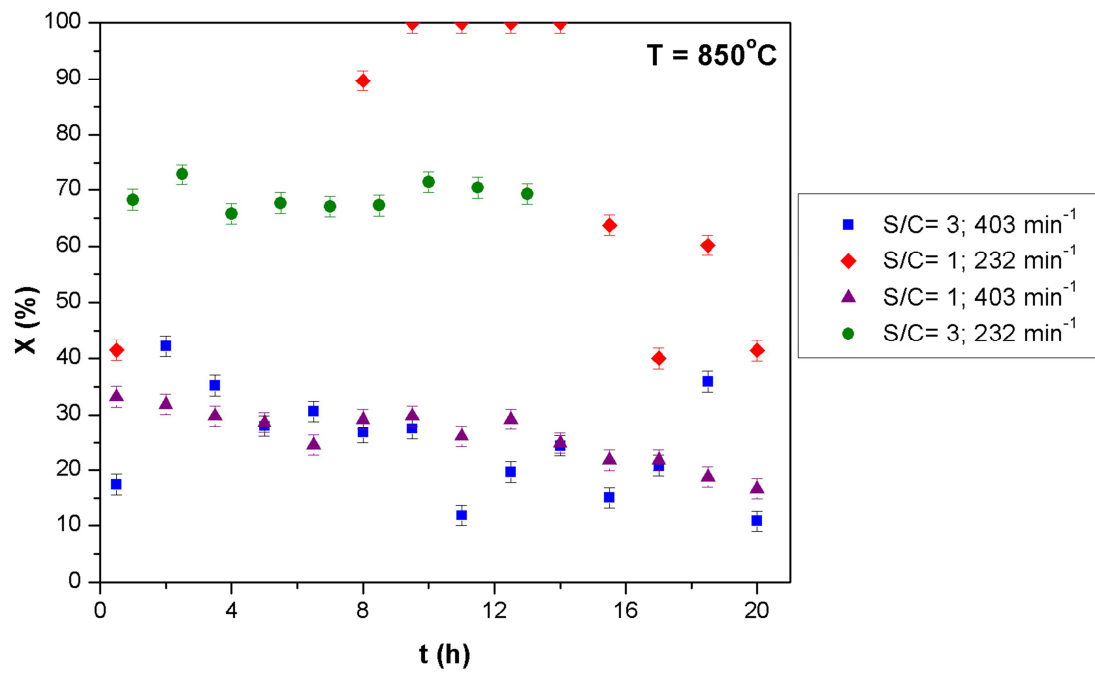


Figura 4. 10 (cont.) - Resultados dos testes de reforma a vapor do benzeno.

Analisando a Figura 4.10, observa-se em todos os experimentos um comportamento oscilatório da conversão e da razão H_2/CO ao longo das 20 h de teste. Este comportamento é semelhante ao encontrado na literatura em sistemas catalíticos não-lineares, que operam em condições muito distantes do equilíbrio termodinâmico e apresentam cinética auto-oscilatória, como as reações de oxidação do CO sobre Pt ou Pd (GORODETSKII *et al.*, 2003), redução de NO_x sobre Pt (TOL *et al.*, 1992) e de oxidação do H_2 (SLIN'KO e JAEGER, 1994).

As oscilações auto-sustentadas (ou auto-oscilações) são definidas como oscilações não-amortecidas que se desenvolvem em um sistema na ausência de forças periódicas externas. Em sistemas químicos, estas oscilações são resultantes de mecanismos de *feedback*, que levam à auto-aceleração ou à auto-inibição de uma reação ou processo (SLIN'KO e JAEGER, 1994). Diferentes tipos de processos de superfície podem dar origem a mecanismos de *feedback* em sistemas catalíticos heterogêneos. A mudança de estrutura cristalina, a formação de protruções superficiais e mecanismos de oxirredução podem causar alterações na atividade catalítica durante a reação, levando ao aparecimento de variações periódicas da taxa de reação (SLIN'KO e JAEGER, 1994).

Sendo assim, uma das possíveis causas do comportamento auto-oscilatório observado seria um mecanismo de oxirredução do carbetto de molibdênio, conforme já relatado em estudos de reforma a vapor e a seco do metano (CLARIDGE *et al.*, 1998, LAMONT e THOMSON, 2004). Com efeito, o processo de oxirredução foi relatado como sendo a principal força motriz das oscilações auto-sustentadas observadas em diversas reações, como, por exemplo, a de oxidação de hidrocarbonetos sobre níquel (KURTANJEK *et al.*, 1980, SLIN'KO e JAEGER, 1994). Outra causa potencial seria a mudança na fase cristalina da alumina, favorecida em alta temperatura (BAHLAWANE e WATANABE, 2000).

Observa-se também, na Figura 4.10, uma clara desativação do catalisador na condição de $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $GHSV = 403\text{ min}^{-1}$ e $S/C = 1$ após cerca de 12 h de reação.

O melhor desempenho do catalisador, em termos de conversão do benzeno e razão H_2/CO , foi obtido na condição de máxima temperatura ($850\text{ }^\circ\text{C}$), mínima velocidade espacial ($GHSV = 232\text{ min}^{-1}$) e máxima razão estequiométrica vapor/carbono ($S/C = 3$). Esta foi a condição de máxima severidade do plano experimental e resultou em uma conversão média do benzeno igual a 69% e razão H_2/CO próxima a 6, o que representa uma elevada seletividade a hidrogênio. Pelo equilíbrio termodinâmico (Figura 4.8), a razão H_2/CO obtida nesta condição seria de

3,5, o que indica que, além de promover a reação de reforma a vapor do benzeno, o catalisador é bastante ativo na reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift*), corroborando resultados encontrados na literatura (THOMPSON et al., 2003; PATT et al., 2000).

Nesta condição de máxima severidade, não foi possível completar 20 h de reação, visto que em todas as tentativas ocorreu aumento na pressão do reator após cerca de 15 h de reação. A vazão de vapor empregada nestes experimentos foi muito elevada e ficou próxima ao limite operacional da unidade. Sendo assim, para esta condição foram considerados os dados experimentais obtidos durante 15 h de reação.

4.3.3 Avaliação da existência de efeitos difusão interna e externa

Buscando avaliar a existência de efeitos de difusão externa e interna, foram calculados os critérios de Mears (MEARS, 1971) e de Weisz-Prater (WEISZ e PRATER, 1954), respectivamente, conforme as Equações 4.3 e 4.4.

$$C_{WP} = \frac{-r_A(\text{obs}) \cdot \rho_c \cdot R^2}{D_e \cdot C_{As}} \ll 1 \quad (4.3)$$

$$C_{Mears} = \frac{-r_A(\text{obs}) \cdot \rho_b \cdot R \cdot n}{k_c \cdot C_{Ab}} < 0,15 \quad (4.4)$$

onde - $r_A(\text{obs})$ é a taxa de reação observada, em $\text{kmol.kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; ρ_c é a massa específica do catalisador, em kg.m^{-3} ; R é o raio da partícula de catalisador, em m ; D_e é a difusividade efetiva, em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; e C_{AS} é a concentração do reagente A na superfície da partícula de catalisador, em kmol.m^{-3} ; ρ_b é a densidade bulk do catalisador, em kg.m^{-3} ; n é a ordem de reação; k_c é o coeficiente de transferência de massa, em m.s^{-1} ; e C_{Ab} é a concentração de A *bulk*.

Os cálculos, apresentados no Apêndice C, resultaram nos valores de $3,00 \times 10^{-2}$ (C_{WP}) e $3,22 \times 10^{-3}$ (C_{Mears}), satisfazendo, portanto, os dois critérios. Assim, verificou-se que os efeitos de difusão interna e externa não foram predominantes, tendo sido os experimentos realizados sob regime cinético.

4.3.4 Fisissorção de N₂ e DRX das amostras pós-reação

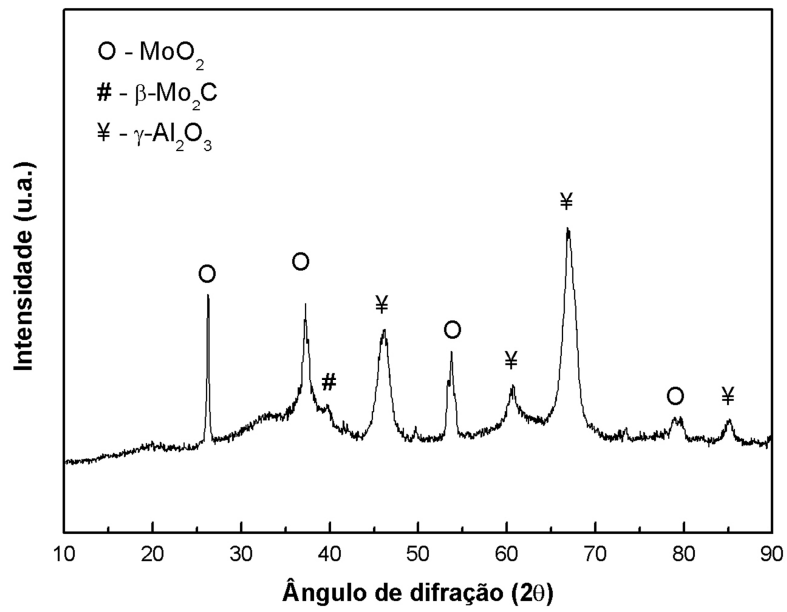
Para auxiliar a interpretação dos resultados dos testes catalíticos, foram realizadas análises para caracterização de amostras de catalisador pós-reação em diferentes condições experimentais. Comparando-se os resultados das análises de fisissorção de N₂ realizadas nos catalisadores pós-reação, apresentados na Tabela 4.3, com os do catalisador virgem ($S_g = 159 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), pode-se constatar que houve queda significativa na área específica do catalisador pós-reação. Verifica-se também o efeito da temperatura de reação sobre a redução de área específica, tendendo a estabilizar a partir de 750 °C.

Como a área do catalisador advém predominantemente da área do suporte, devido ao baixo teor de carvão empregado, a queda de área do catalisador poderia ser causada pelo crescimento dos cristais de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e sua possível transformação de fase, favorecidos especialmente nas condições mais severas de temperatura e concentração de vapor. Outra razão potencial para a redução da área específica seria a deposição de carbono na superfície do catalisador, acarretando no bloqueio de poros do mesmo, conforme reportado por OYAMA, 1997.

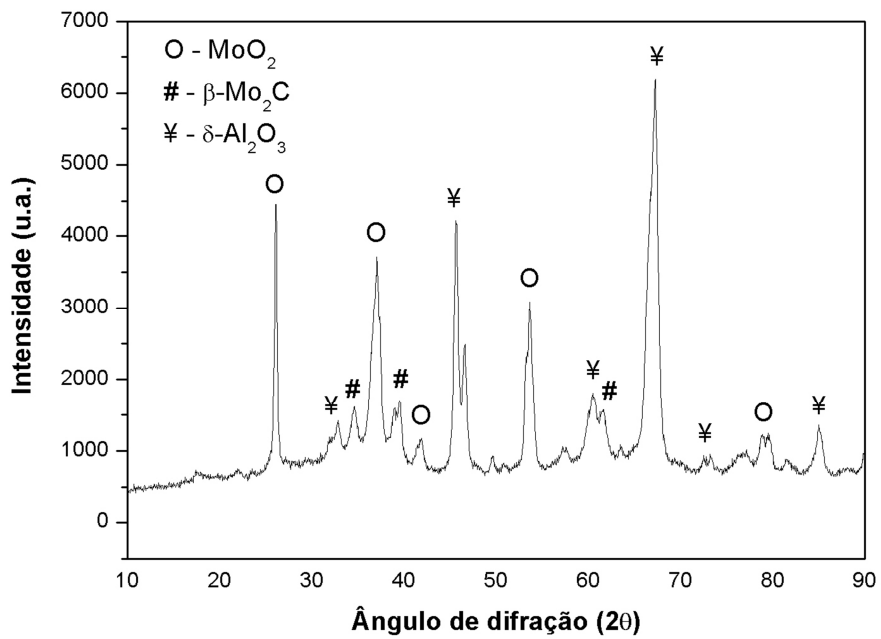
Tabela 4.3 - Valores de área específica dos catalisadores pós-reação

T, °C	S/C, mol.mol ⁻¹	GHSV, min ⁻¹	Área específica (m ² .g ⁻¹)
650	3	232	69
750	2	318	55
850	3	232	52

Para verificar as fases cristalinas presentes no catalisador pós-reação, foram realizadas análises por DRX nas amostras obtidas nas condições de (a) 650 °C; GHSV = 232 min⁻¹; S/C = 3, (b) 750 °C; GHSV = 317,5 min⁻¹; S/C = 2 e (c) 850 °C; GHSV = 232 min⁻¹; S/C = 3. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 4.11.

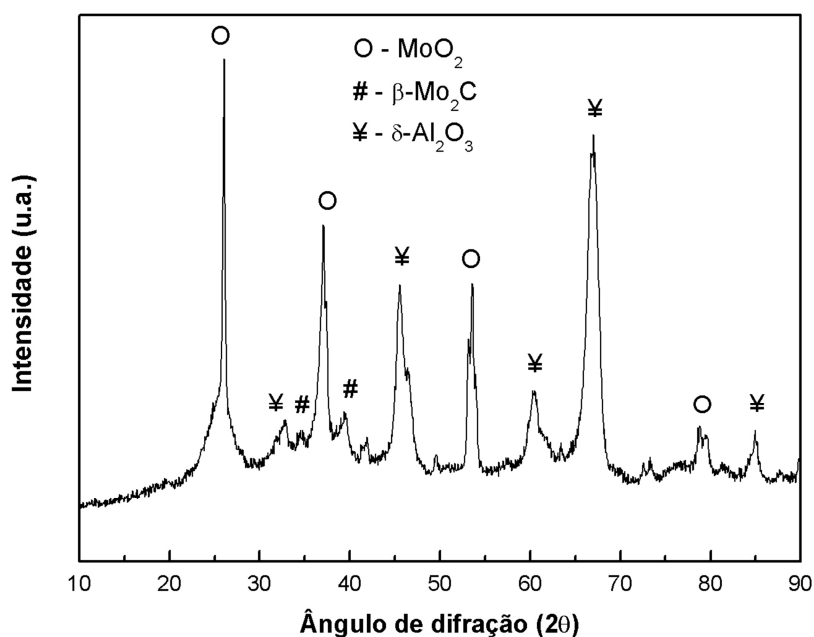


650°C; GHSV=232 min⁻¹; S/C=3 (a)



750°C; GHSV= 317,5 min⁻¹; S/C=2 (b)

Figura 4.11 - Difratogramas dos catalisadores pós-reação.



850°C; GHSV=232 min⁻¹; S/C=3 (c)

Figura 4.11 (cont.) - Difratomogramas dos catalisadores pós-reação.

Analisando os difratogramas, verifica-se em todas as amostras de catalisador pós-reação a presença das difrações relativas ao MoO₂ (JCPDS 32-0671), com picos de maior intensidade relativa em $2\theta = 26,0^\circ$ (0 1 1), $36,9^\circ$ (1 1 1) e $53,3^\circ$ (1 1 2). Na amostra pós-reação a 650°C (Figura 4.11 a), são verificadas as difrações relativas à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 10-0425). Entretanto, nesta amostra somente um pico de formato alargado relativo ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (JCPDS 79-0744) pode ser observado em $2\theta = 39,6^\circ$ (plano 1 0 1). Nas amostras pós-reação a 750°C e a 850°C (Figura 4.11 b e c), as difrações relativas à alumina observadas se ajustam ao padrão da $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS 04-0877), com pico de maior intensidade relativa em $2\theta = 67,6^\circ$, indicando que houve mudança na fase cristalina do suporte. Com efeito, sabe-se da literatura que a alumina apresenta diferentes fases metaestáveis e que sua estrutura muda em função da temperatura, conforme apresentado na Figura 4.12. Assim, os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, visto que a mudança de fase da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ é favorecida na faixa de temperatura entre 700 e 900°C .

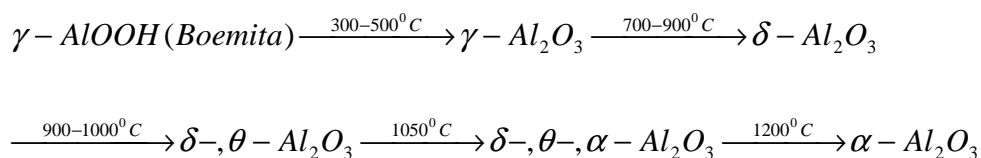


Figura 4.12 - Mudança de estrutura da alumina em função da temperatura (adaptado de BAHLOWANE e WATANABE, 2000).

As difrações relativas ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ (JCPDS 79-0744) podem ser melhor identificadas nas amostras pós-reação a 750°C e a 850°C , apresentando picos de maior intensidade relativa em $2\theta = 34^\circ$ (1 0 0) e $39,6^\circ$ (1 0 1), embora estes picos sejam menos intensos do que os do MoO_2 .

A presença dos picos relativos ao $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ em todas as amostras de catalisador pós-reação é um indicativo da ocorrência de sinterização das partículas de catalisador, visto que na amostra de catalisador virgem não foi observada a difração característica do carbeto provavelmente devido ao pequeno tamanho dos cristalitos.

Já a presença das difrações relativas ao MoO_2 pode ser devida à carburação incompleta do MoO_3 ou à oxidação do Mo_2C . De fato, o MoO_2 foi identificado como intermediário na síntese do $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ utilizando mistura carburante 20% (v/v) CH_4/H_2 em estudo realizado por LEE et al. (1987). Entretanto, DJÉGA-MARIADASSOU et al. (2000) verificaram experimentalmente que a temperatura final de carburação de 650°C permite a carburação completa do MoO_3 , empregando misturas de 10% e 20% (v/v) CH_4/H_2 , resultando na obtenção de um catalisador praticamente isento de oxigênio livre na superfície.

Por outro lado, diversos estudos de reforma a seco e a vapor do metano (CLARIDGE et al., 1998; DARUJATI e THOMSON, 2005) mostraram que o Mo_2C pode sofrer desativação por oxidação, resultando na formação de MoO_2 , em atmosferas predominantemente oxidantes. Sendo assim, é mais provável que a presença de MoO_2 no catalisador pós-reação seja devida à oxidação do carbeto de molibdênio pela água (reagente) e/ou pelo CO_2 produzido pela reação de deslocamento gás-água. Porém, analisando os resultados dos testes de avaliação catalítica (Figura 4.10), não se evidencia a desativação do catalisador na maioria das condições experimentais, o que gera dúvida sobre qual seria a atividade do MoO_2 na reação estudada.

4.3.5 Avaliação da atividade do MoO₂

Para verificar a atividade do MoO₂ na reação de reforma a vapor do benzeno, foi realizado um experimento utilizando o mesmo precursor do carbeto, ou seja, MoO₃/γ-Al₂O₃, porém substituindo o procedimento de carburação “in situ” por um procedimento de redução “in situ”, que consistiu no aquecimento do reator à taxa de 2,5 °C.min⁻¹ até a temperatura de 650 °C, sob vazão de 100 NmL.min⁻¹ de H₂, mantendo-se esta temperatura por 2 h. O MoO₂/γ-Al₂O₃ obtido desta forma foi avaliado na reação de reforma a vapor do benzeno à temperatura de 650 °C, razão S/C = 1 e GHSV = 331 min⁻¹. A Figura 4.13 apresenta a comparação entre os resultados obtidos neste teste com aqueles obtidos com a utilização do catalisador β-Mo₂C/γ-Al₂O₃ nas mesmas condições experimentais.

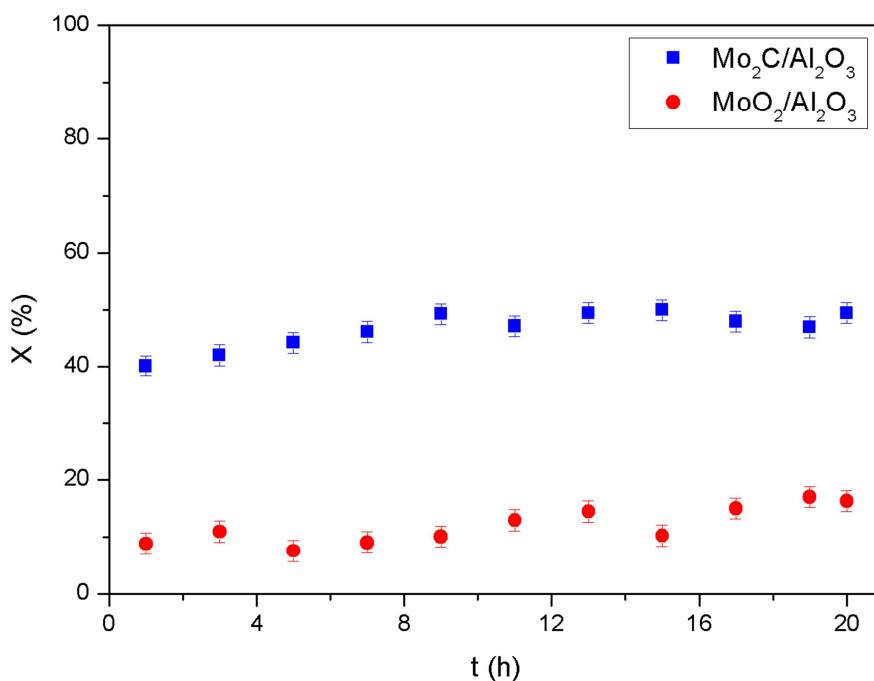


Figura 4.13 - Resultados dos testes catalíticos com MoO₂/Al₂O₃ e Mo₂C/Al₂O₃.

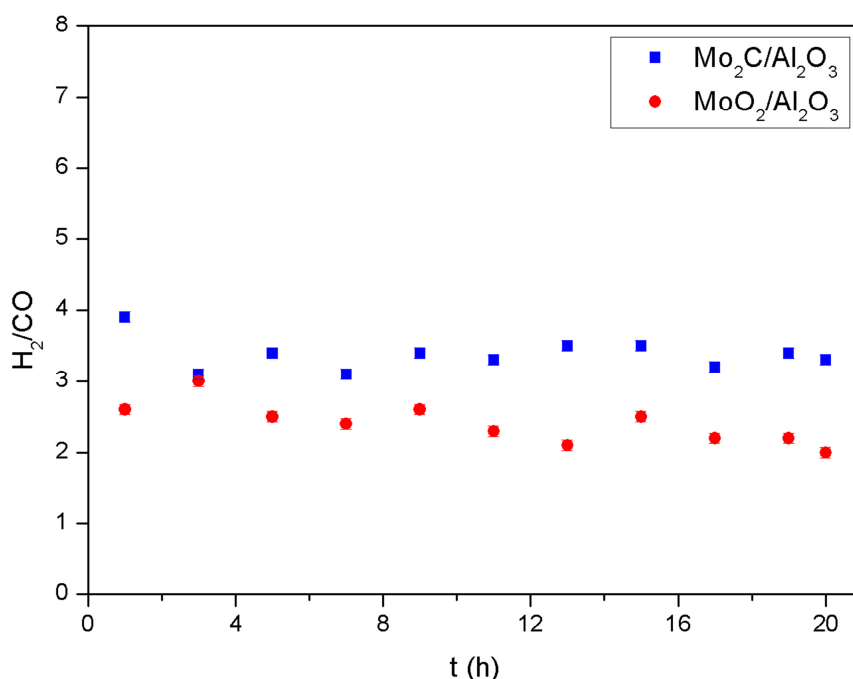
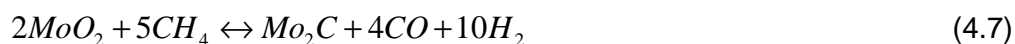
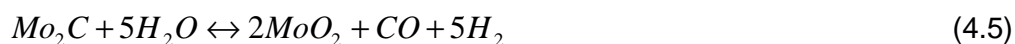


Figura 4.13 (cont.) - Resultados dos testes catalíticos com MoO₂/Al₂O₃ e Mo₂C/Al₂O₃.

Observa-se que o MoO₂/Al₂O₃ apresentou atividade muito inferior à do β-Mo₂C/γ-Al₂O₃. A razão H₂/CO obtida com o óxido foi inferior à obtida com o carbetto, porém superior à obtida no teste em branco (com SiC – Figura 4.9) e à que seria obtida no equilíbrio termodinâmico (Figura 4.8). Ademais, os produtos obtidos na reação com o óxido foram somente H₂ e CO. O CO₂ só foi obtido na reação com o carbetto, indicando que a reação de deslocamento não ocorreu na presença do MoO₂.

Com base nestes resultados, é razoável supor que uma possível causa da oscilação da conversão do benzeno e da razão H₂/CO com o tempo, observada na Figura 4.10, seja a ocorrência de um processo de oxirredução do carbetto de molibdênio, uma vez que o óxido possui atividade muito inferior à do carbetto na reação em questão. Esta hipótese pode ser representada pelas Equações 4.5, 4.6 e 4.7 apresentadas a seguir:



A reação 4.5 foi proposta por THOMSON *et al.* (2003) para explicar a oxidação do carbeto nas reações de reforma a vapor. De acordo com estes autores, esta reação é iniciada a 600 °C. De fato, os resultados de caracterização do catalisador pós-reação a 650 °C mostram a presença do óxido, indicando a potencial ocorrência desta reação.

As Equações 4.6 e 4.7 foram propostas por CLARIDGE *et al.* (1998) para representar um mecanismo de oxirredução do Mo₂C na reação de reforma do metano com CO₂. De acordo com estes autores, a oxidação do carbeto pelo CO₂ é um processo mais rápido do que a recarburização do óxido pelo metano. Portanto, em velocidades espaciais mais elevadas o carbeto se desativaria por oxidação.

De fato, nos testes realizados, foi observada a desativação do catalisador na condição de T = 850 °C e GHSV = 403 min⁻¹. Porém, esta desativação pode ter sido influenciada pela mudança na fase cristalina da γ -Al₂O₃ para δ -Al₂O₃, verificada nas temperaturas de 750 °C e 850 °C pelas análises de DRX. Este processo pode ter resultado na sinterização das partículas do suporte e recobrimento de sítios ativos presentes na superfície.

4.3.6 Efeito das condições experimentais sobre a estrutura cristalina do suporte

Para avaliar se a desativação do catalisador foi causada pela mudança na fase cristalina do suporte e se esta mudança ocorreu por exposição à temperatura e à concentração de vapor elevadas, foi realizado um tratamento na γ -Al₂O₃ empregada nos testes de reforma a vapor, submetendo-a às mesmas condições experimentais do teste a 850 °C; S/C = 3 e GHSV = 232 min⁻¹, porém sem alimentação de benzeno, durante 20 h. Em seguida, foi realizado o preparo do precursor MoO₃ sobre este suporte de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.1.1, e realizou-se o experimento de reforma a vapor do benzeno, nas mesmas condições experimentais acima descritas, seguindo-se o procedimento descrito na Seção 3.2.3.3.

Foram também realizadas as caracterizações da alumina tratada (Al₂O₃ tratada), do precursor (13,56% MoO₃/Al₂O₃ tratada) e do catalisador (10% Mo₂C/Al₂O₃ tratada) preparados a partir da mesma, bem como do catalisador pós-reação, seguindo os mesmos procedimentos descritos na Seção 3.2.2. Da mesma forma aplicada ao catalisador preparado sobre γ -Al₂O₃, as análises de fisissorção de N₂, quimissorção de CO e TPD de CO no catalisador virgem foram realizadas “in situ”.

A Tabela 4.4 apresenta as características texturais da alumina tratada e do precursor, determinadas através da técnica de fisissorção de N₂. Estas análises foram realizadas no equipamento TriStar 3020 do fabricante Micromeritics, seguindo procedimento semelhante ao descrito na Seção 3.2.2.1.

Tabela 4.4 - Características texturais da alumina tratada, do precursor e do catalisador virgem sintetizados a partir da alumina tratada

Amostra	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (Å)
Al ₂ O ₃ tratada	104	0,57	242
13,56% MoO ₃ / Al ₂ O ₃ tratada	93	0,44	206
10% Mo ₂ C/ Al ₂ O ₃ tratada	118	-	-

“-“ = “não calculado”

Comparando-se estes resultados com os da γ -Al₂O₃, do precursor e do catalisador preparados com este suporte (vide Tabela 4.1), verifica-se que o tratamento hidrotérmico resultou na redução da área específica da alumina e, conseqüentemente, dos materiais sintetizados a partir da mesma. Isto se deu provavelmente devido ao crescimento dos cristais de alumina, o que é corroborado pelo significativo aumento do diâmetro médio de poros nas amostras obtidas após o tratamento, lembrando que os mesoporos da alumina são essencialmente resultantes do espaço intercrystalito. Note-se, porém, que a queda de área específica é bem menor do que aquela observada pós-reação (52 m².g⁻¹ - Tabela 4.3), o que indica um segundo fator para explicar a significativa redução de área durante a reação, que pode ser a deposição de coque.

Analisando o difratograma da amostra 13,56% MoO₃/Al₂O₃ tratada, apresentado na Figura 4.14, é possível identificar as difrações mais finas relativas à δ -Al₂O₃ (JCPDS 04-0877) e ao MoO₃ (JCPDS 47-1320), mostrando que o tratamento acarretou não apenas no aumento dos cristalitos de alumina mas também na mudança de fase cristalina do suporte.

NAMPI et al. (2011) determinaram experimentalmente a variação da área específica e do volume total de poros com a temperatura de calcinação da boemita. Os resultados obtidos por estes pesquisadores mostraram que na faixa de temperatura entre 400 e 1000 °C ocorre redução progressiva da área superficial e do volume de poros da alumina. Entretanto, as análises de DRX realizadas nas amostras

de catalisador pós-reação só evidenciaram a presença da δ - Al_2O_3 nas amostras submetidas às temperaturas de 750 e 850 °C. Sendo assim, é provável que a redução da área específica e do volume total de poros observada nas amostras de precursor e catalisador preparadas sobre a alumina tratada tenha sido causada pelo crescimento dos cristais da alumina, exacerbado na presença de vapor.

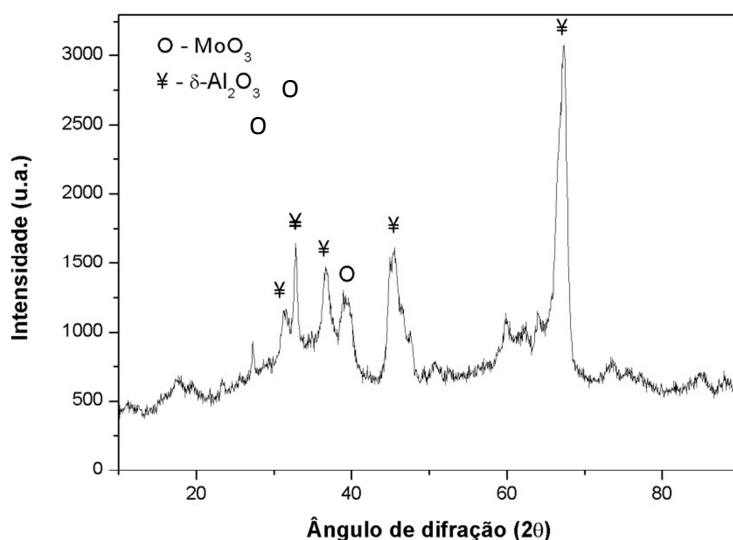


Figura 4.14 - Difratograma da amostra 13,56% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratada.

A análise de quimissorção de CO do catalisador 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratada apresentou como resultado o valor de 12 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Este valor foi muito inferior ao obtido com a amostra de catalisador 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (92 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). Isto pode indicar que a redução da área específica da alumina facilitou a sinterização da fase ativa do catalisador pela redução da dispersão do precursor. Outra hipótese seria o bloqueio dos microporos pela mudança de fase cristalina do suporte reduzindo o acesso aos sítios ativos. Este resultado justifica o uso da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ao invés da $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, como suporte.

A Figura 4.15 apresenta os resultados do teste de reforma a vapor do benzeno realizado com o catalisador 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratada, bem como os obtidos com o catalisador 10% $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na mesma condição experimental, para facilitar a comparação. Verifica-se que a atividade do catalisador sintetizado sobre a alumina tratada foi semelhante à obtida com o catalisador suportado sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entretanto, houve diferença significativa na razão H_2/CO obtida, indicando que pode ter ocorrido mudança no mecanismo de reação.

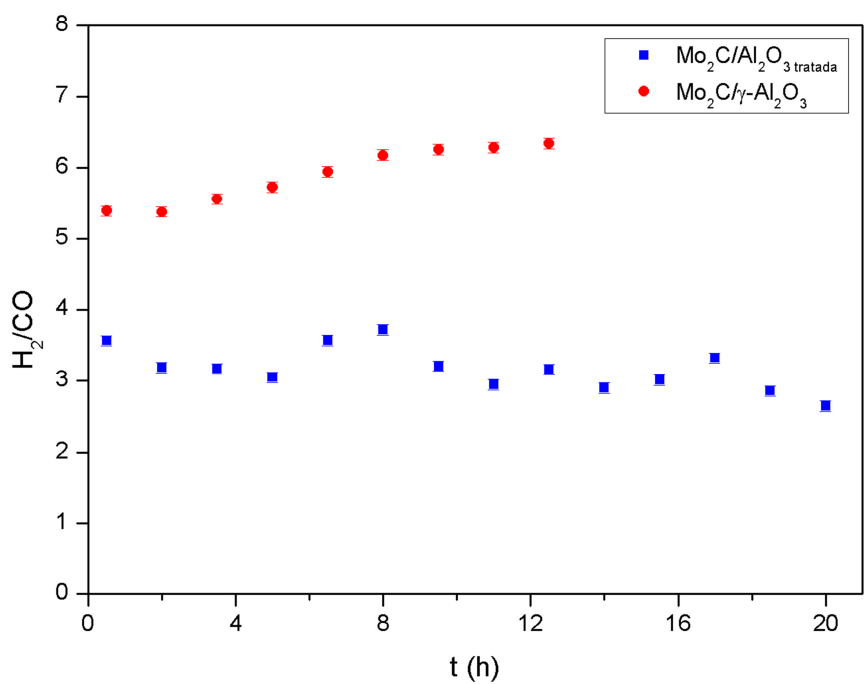
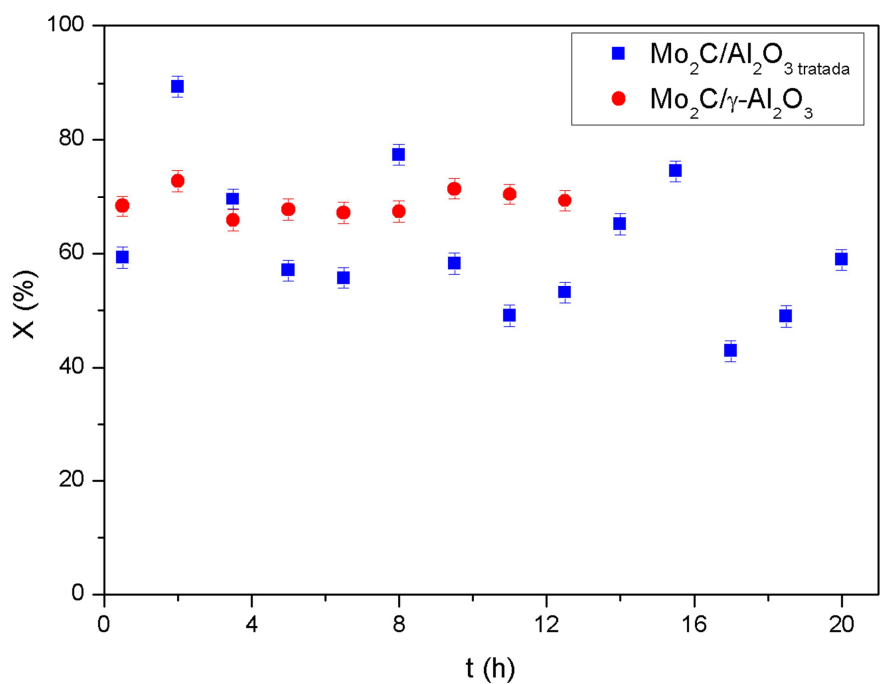


Figura 4.15 - Resultados dos testes de reforma a vapor do benzeno com os catalisadores 10% Mo₂C/Al₂O₃ tratada e 10% β-Mo₂C/γ-Al₂O₃.

No difratograma da amostra de catalisador pós-reação, apresentado na Figura 4.16, observam-se, além das difrações relativas à δ - Al_2O_3 , aquelas relativas ao MoO_2 (JCPDS 32-0671) e ao β - Mo_2C (JCPDS 79-0744). Este difratograma é muito semelhante ao obtido com a amostra do catalisador 10% β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma$ - Al_2O_3 pós-reação, o que significa que a mudança na fase cristalina observada nos experimentos foi de fato causada pela exposição do suporte à temperatura elevada na presença de vapor.

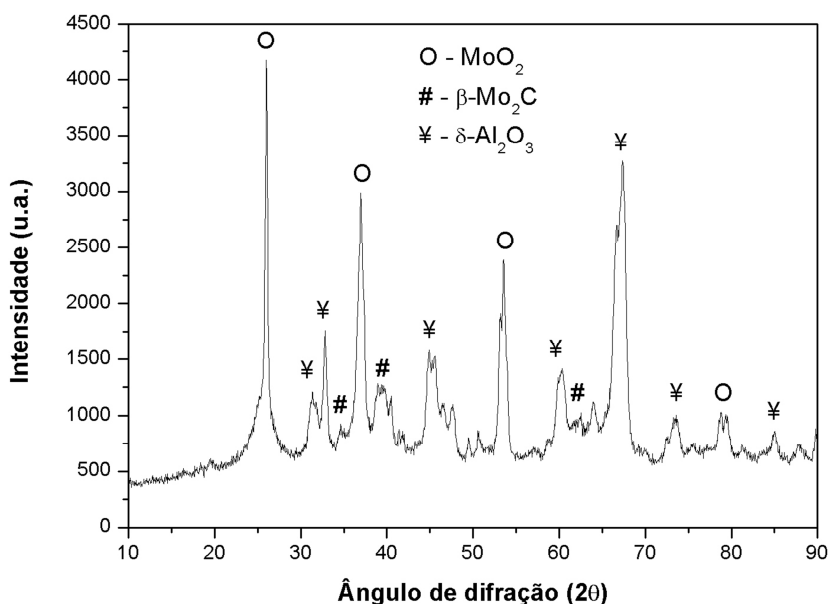


Figura 4.16 - Difratograma da amostra de catalisador 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tratada obtida após reação.

Analisando-se o perfil de dessorção do CO, apresentado na Figura 4.17, observa-se a presença de um pico, com ponto de máximo à temperatura de 124 °C, que está provavelmente associado à dessorção do CO quimissorvido nos sítios do carbeta. Conforme foi discutido na análise de TPD de CO da amostra 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma$ - Al_2O_3 , os demais picos e ombros observados em temperaturas entre 400 e 1000 °C podem estar associados à reação do oxigênio presente na rede na forma de oxicarbeto ou nela dissolvido com o carbono carbídico. A comparação entre as intensidades relativas destes picos com aqueles observados no TPD de CO da amostra 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma$ - Al_2O_3 em temperaturas entre 500 e 1000 °C sugere que haja maior quantidade de oxigênio presente na rede do catalisador depositado sobre a alumina tratada. Isto pode indicar que a carburação do precursor tenha sido incompleta sobre este suporte, o que pode ter contribuído para a menor razão H_2/CO observada com o catalisador suportado sobre a alumina tratada.

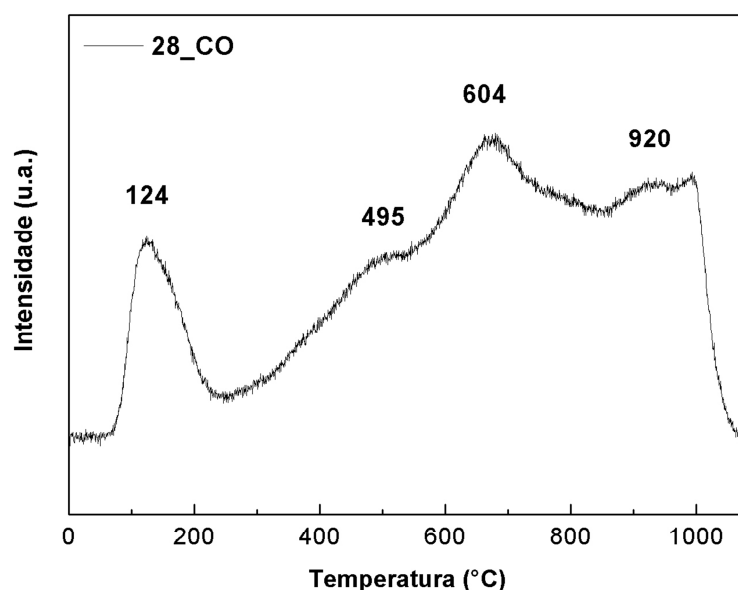


Figura 4.17 - Perfil de dessorção de CO da amostra 10% Mo₂C/ Al₂O₃ tratada.

Conforme verificado pela análise de fisissorção de N₂ (Tabela 4.4), a queda de área específica da γ -Al₂O₃ após o tratamento hidrotérmico foi bem menor do que aquela observada nas amostras de catalisador pós-reação (Tabela 4.3), o que requer a existência de outro fator contribuindo para a redução de área observada.

4.3.7 Análises de teor de carbono e espectroscopia Raman em amostras pós-reação

Para verificar se houve acúmulo de carbono sobre a superfície do catalisador, foram realizadas análises de teor de carbono em amostras de catalisador após reação sob diferentes condições operacionais. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5. Para dar suporte à análise, também foram calculadas as quantidades de carbono acumuladas no catalisador (C_{ac}) em massa e em quantidade de matéria, considerando a massa de 300 mg de amostra utilizada em cada teste. A razão molar entre a quantidade de carbono acumulada no catalisador e a quantidade presente na carga, exibida na última coluna da tabela, foi calculada considerando uma taxa de acúmulo constante ao longo de 20 h de teste, segundo a Equação 4.8.

$$\frac{\text{mol}C_{ac}}{\text{mol}C_{carga}} = \frac{C_{ac}, \text{mol}}{20 \times 6 \times N_{C_6H_6, in}} \quad (4.8)$$

onde 20 é o tempo de reação (h) e $N_{C_6H_6, in}$ é a vazão molar de benzeno na carga (mol/h).

Tabela 4.5 - Resultados da análise de teor de carbono no catalisador pós-reação

T, °C	S/C	GHSV, min ⁻¹	C, % m/m	C _{ac} , mg	C _{ac} , mol	mol C _{ac} /mol C _{carga} (*)
650	3	403	1,90	3,9	3,28E-04	1,07E-03
650	1	232	8,90	24,9	2,08E-03	6,44E-03
750	2	317	14,0	40,2	3,35E-03	1,09E-02
850	3	403	15,0	43,2	3,60E-03	1,56E-02
850	1	232	40,5	119,7	9,98E-03	3,25E-02

(*) Equação 4.8.

Sabendo-se que o catalisador 10% Mo₂C/γ-Al₂O₃ possui um teor nominal de carbono de aproximadamente 0,6 %m/m, verifica-se que houve acúmulo de carbono no catalisador pós-reação em todas as condições experimentais. Ademais, o aumento no teor de carbono foi maior quanto maior a severidade (maior temperatura e menor velocidade espacial).

Embora o percentual de acúmulo de carbono em relação à massa de catalisador tenha sido elevado, sobretudo nas condições mais severas, em relação à conversão do benzeno a formação de carbono foi pouco significativa, pois assumindo uma taxa constante de acúmulo, o percentual de carbono da carga convertido a “carbono livre” (acumulado na superfície) variou entre 0,644 e 3,25 % (última coluna da Tabela 4.5).

Os espectros Raman das amostras de catalisador pós-reação obtidas nas diferentes condições experimentais são apresentados na Figura 4.18. Observa-se, em todos eles, a presença de duas bandas largas com picos de maior intensidade em torno de 1330 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹, correspondentes às regiões das bandas D e G do grafite. Estes espectros são típicos de materiais carbonosos amorfos, que possuem um misto de ligações sp², sp³ e sp¹, podendo inclusive conter hidrogênio em sua estrutura.

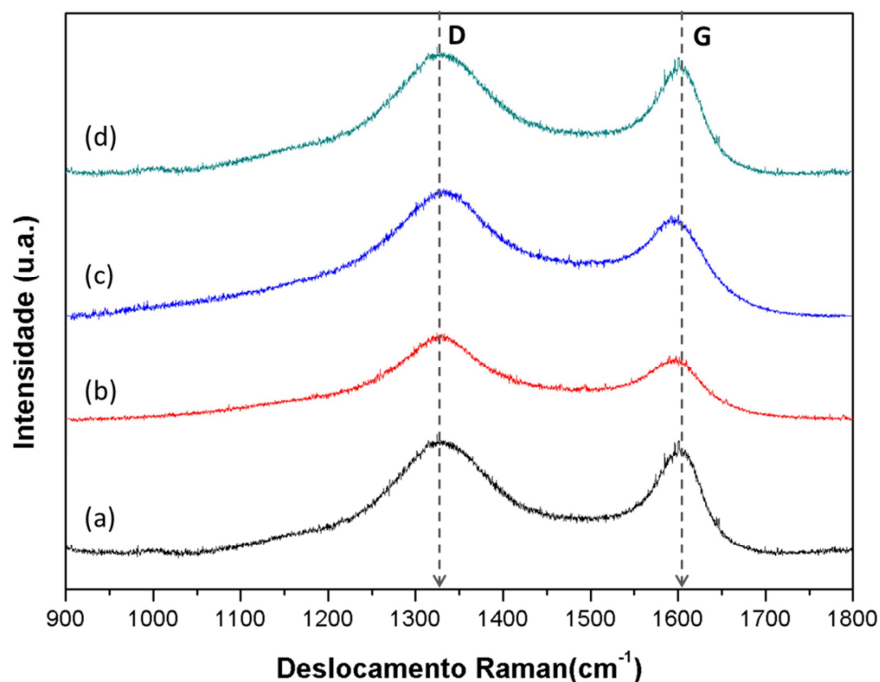


Figura 4.18 - Espectros Raman das amostras de catalisador pós-reação. (a) 850 °C; S/C=1; GHSV = 232 min⁻¹; (b) 850 °C; S/C=3; GHSV = 403 min⁻¹; (c) 750 °C; S/C=2; GHSV = 317,5 min⁻¹; (d) 650 °C; S/C=3; GHSV = 403 min⁻¹.

Em todos os espectros, verifica-se que a banda D possui maior intensidade do que a banda G, o que tem sido relacionado, na literatura, a um elevado grau de desordem estrutural (LOBO, 2005).

Comparando-se os espectros obtidos com os de outros trabalhos encontrados na literatura (LI et al., 2006; WANG et al., 2015; YANG et al., 2014), é possível deduzir que o material carbonoso encontrado nas amostras de catalisador pós-reação é do tipo pirolítico, semelhante ao carvão produzido pela gaseificação de coque. De acordo com os estudos de LI et al. (2006), a banda D representa sistemas de anéis aromáticos contendo 6 ou mais anéis e a banda G representa a vibração molecular da respiração (*breathing*) do anel aromático C=C. Desta forma, o decréscimo da razão entre as intensidades das bandas D e G, I_D/I_G , tem sido correlacionado com o crescimento do anel aromático, aproximando a composição da amostra da do grafite (YANG et al., 2014).

Analisando-se a Figura 4.18, é possível verificar qualitativamente que a razão I_D/I_G foi menor na amostra obtida após reação a 850 °C, S/C=1 e GHSV = 232 min⁻¹

(Figura 4.18 a) do que na amostra a 850 °C; S/C=3; GHSV = 403 min⁻¹ (Figura 4.18 b), indicando que o material carbonoso obtido na primeira apresenta maior número de anéis condensados. Nesta condição de elevada temperatura, a formação de coque é favorecida, podendo ser resultante da reação de desidrogenação do benzeno. Entretanto, a elevada razão molar vapor/carbono (S/C = 3) favorece a gaseificação do coque formado. Sabendo-se que os compostos aromáticos com maior número de anéis condensados são mais refratários à gaseificação do que os compostos com menor número de anéis condensados, é possível inferir que uma maior conversão do coque através da reação de gaseificação acarretaria na obtenção de menor quantidade (massa) de resíduo carbonoso (carvão) com maior número de anéis aromáticos condensados, sendo esta uma hipótese para a menor razão I_D/I_G observada.

Esta hipótese ganha força pelo fato da amostra obtida após reação a 850 °C, S/C=1 e GHSV = 232 min⁻¹ apresentar maior quantidade de carbono residual (vide Tabela 4.5) do que a amostra obtida após reação a 850 °C, S/C=3 e GHSV = 403 min⁻¹. Embora a temperatura seja a mesma (i.e. mesma tendência à formação de coque), a menor razão S/C pode ter levado a uma gaseificação mais lenta do coque, resultando em maior quantidade de resíduo com menor número de anéis aromáticos condensados.

De acordo com esta análise, seria razoável esperar que o teor de carbono acumulado na superfície do catalisador na condição de a 850 °C, S/C = 3 e GHSV = 232 min⁻¹ fosse da mesma ordem de grandeza do que foi medido experimentalmente na condição de 850 °C, S/C=3 e GHSV = 403 min⁻¹. Verifica-se na Tabela 4.5 que este teor foi de 15%, muito próximo ao obtido na amostra pós-reação a 750 °C. Comparando estes resultados com os de área específica, apresentados na Tabela 4.3, verifica-se que a estabilização na queda da área específica a partir de 750 °C coincide com a estabilização do teor de carbono acumulado na superfície do catalisador. Isto reforça a hipótese de que o acúmulo de carbono na superfície tenha grande contribuição para a queda na área específica do catalisador e deve ter sido uma importante causa da desativação do catalisador.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA E DESENVOLVIMENTO DE MODELOS

A análise estatística inicial dos dados foi realizada empregando-se todos os valores das variáveis de resposta obtidos ao longo do tempo de reação, conforme a planilha disponível no Apêndice B.

Utilizando os resultados das réplicas dos experimentos no ponto central, foram calculadas a média, a variância e o desvio padrão amostrais por meio do Software Statistica[®], empregando as Equações 4.9, 4.10 e 4.11. Os resultados são apresentados na Tabela 4.6. As variáveis H₂ %, CO %, CO₂ % e CH₄ % representam os teores (em % mol) destes componentes no produto, em base seca e livre de inertes e de benzeno.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{n=1}^N x_n}{N} \quad (4.9)$$

$$S_x^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (x_n - \bar{X})^2}{N-1} \quad (4.10)$$

$$S_x = \sqrt{S_x^2} \quad (4.11)$$

onde \bar{X} é a média amostral, S_x^2 é a variância amostral, S_x é o desvio padrão, x é a variável, n é o número do experimento e N é o total de experimentos.

Tabela 4.6 - Análise das médias e desvios no ponto central

Variável	\bar{X}	S_x^2	S_x
X %	28,6	128	11,3
H ₂ /CO	4,52	0,200	0,448
H ₂ %	71,4	4,62	2,15
CO %	16,0	3,06	1,75
CO ₂ %	12,0	3,60	1,90
CH ₄ %	0,679	0,30	0,361

Observa-se que o erro padrão da conversão de benzeno é elevado, correspondendo a cerca de 40% da média. Isto se deve ao comportamento oscilatório desta variável com o tempo, conforme discutido na Seção 4.3.2.

O cálculo da região de confiança através da distribuição t-Student pressupõe que os dados tenham distribuição normal (PINTO e SCHWAAB, 2007). Para verificar se esta hipótese é adequada, realizou-se o teste de Shapiro-Wilks (SHAPIRO e WILKS, 1965) para todas as variáveis de resposta. Os resultados, apresentados na Tabela 4.7, mostram que todas as variáveis de resposta podem ser representadas pela distribuição normal, exceto o teor de H₂ (H₂ %), que apresentou “valor de p” inferior a 0,05. Mesmo que provavelmente não apresente distribuição normal, esta variável de resposta será considerada na análise inicial dos dados experimentais.

Tabela 4.7 – Resultados do teste de Shapiro-Wilks

Variável	Valor de p
H ₂ %	0,0314
CO %	0,517
CO ₂ %	0,664
CH ₄ %	0,157
X %	0,830
H ₂ /CO	0,448

Assim, as regiões de confiança da média e da variância verdadeiras foram calculadas, empregando as distribuições t-Student e Chi-Quadrado (χ^2), conforme as Equações 4.12 e 4.13:

$$\bar{X} + t_1 \frac{S_x}{\sqrt{N}} < \mu_x < \bar{X} + t_2 \frac{S_x}{\sqrt{N}} \quad (4.12)$$

$$(N-1) \frac{S_x^2}{\chi_2^2} < \sigma_x^2 < (N-1) \frac{S_x^2}{\chi_1^2} \quad (4.13)$$

O número de graus de liberdade no ponto central foi de 37 (N - 1 = 38 - 1 = 37). Assim, adotando nível de confiança de 95%, os valores de t obtidos são: t₁ = -2,03 e t₂ = 2,03. Os valores de χ^2 obtidos a partir do software Statística[®] foram: $\chi_1^2 = 22,11$ e $\chi_2^2 = 55,67$. As regiões de confiança das médias e variâncias reais das variáveis de resposta são apresentadas nas Tabelas 4.8 e 4.9.

Tabela 4.8 - Regiões de confiança das médias reais no ponto central.

X %	24,9	$< \mu_x <$	32,3
H ₂ /CO	4,34	$< \mu_x <$	4,71
H ₂ %	70,7	$< \mu_x <$	72,1
CO %	15,4	$< \mu_x <$	16,5
CO ₂ %	11,3	$< \mu_x <$	12,6
CH ₄ %	0,560	$< \mu_x <$	0,798

Tabela 4.9 - Regiões de confiança das variâncias reais no ponto central.

X %	85,1	$< \sigma_x^2 <$	214
H ₂ /CO	0,133	$< \sigma_x^2 <$	0,335
H ₂ %	3,07	$< \sigma_x^2 <$	7,73
CO %	2,03	$< \sigma_x^2 <$	5,12
CO ₂ %	2,40	$< \sigma_x^2 <$	6,03
CH ₄ %	0,0866	$< \sigma_x^2 <$	0,218

Buscando comparar as médias obtidas no ponto central com as do plano experimental completo, foi utilizada a distribuição t-Student, conforme a Equação 4.12. Considerando que o plano completo apresenta 138 graus de liberdade, os valores de de t obtidos são: $t_1 = -1,98$ e $t_2 = 1,98$. As regiões de confiança das médias das variáveis de resposta no plano experimental completo são apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Regiões de confiança das médias reais no plano experimental completo.

X %	26,0	$< \mu_x <$	33,0
H ₂ /CO	4,23	$< \mu_x <$	4,79
H ₂ %	67,1	$< \mu_x <$	69,2
CO %	15,9	$< \mu_x <$	17,6
CO ₂ %	13,3	$< \mu_x <$	14,9
CH ₄ %	0,836	$< \mu_x <$	1,06

Comparando-se os valores apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.10, pode-se verificar que as regiões de confiança das médias das variáveis X%, H₂/CO e CO% no plano experimental e no ponto central apresentam sobreposição, o que significa que as mesmas são semelhantes. Entretanto, as regiões de confiança das variáveis H₂ %, CO₂ % e CH₄ % não apresentam sobreposição.

CO₂ % e CH₄ % no ponto central e no plano completo são diferentes. Portanto, as médias no ponto central e no plano experimental completo são diferentes, o que significa que elas não podem representar o mesmo conjunto de dados.

Para que seja possível afirmar que as condições experimentais empregadas apresentaram efeito sobre as variáveis de resposta, é importante verificar se as variâncias obtidas através das réplicas são estatisticamente diferentes das do plano experimental completo (PINTO e SCHWAAB, 2007). Para que esta hipótese seja verdadeira, para cada variável de resposta, deve ser verificada a ausência de interseção entre a região de confiança da variância no ponto central e no plano experimental completo.

A região de confiança de cada variável no plano experimental completo foi calculada, empregando-se a distribuição Chi-Quadrado (χ^2), conforme a Equação 4.13. Para 138 graus de liberdade e nível de confiança igual a 95%, os valores de χ^2 obtidos pelo software Statistica[®] foram: $\chi_1^2 = 107,37$ e $\chi_2^2 = 172,41$. Os resultados são apresentadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Regiões de confiança das variâncias reais no plano experimental completo.

X %	349	$< \sigma_x^2 <$	560
H ₂ /CO	1,31	$< \sigma_x^2 <$	2,11
H ₂ %	33,0	$< \sigma_x^2 <$	52,9
CO %	19,9	$< \sigma_x^2 <$	32,0
CO ₂ %	17,9	$< \sigma_x^2 <$	28,7
CH ₄ %	0,353	$< \sigma_x^2 <$	0,566

Comparando os dados da Tabela 4.9 com os da Tabela 4.11, verifica-se que não há sobreposição entre as regiões de confiança da variância real de cada variável de resposta obtidas no ponto central e no plano experimental completo e que as variâncias no plano completo são maiores do que as do ponto central. Esta análise permite afirmar que as variáveis de resposta variam no plano. Sendo assim, faz sentido modelar o efeito das variáveis independentes sobre cada variável de resposta.

Outra forma de avaliar se as variâncias são estatisticamente semelhantes é através da Análise de Variância (ANOVA), aplicando-se o teste F (PINTO e

SCHWAAB, 2007). De acordo com este teste, para que as variâncias de duas variáveis sejam consideradas iguais, no limite de confiança de 95%, o valor de F precisa satisfazer a desigualdade representada pela Equação 4.14:

$$F_1 < F = \frac{s_1^2}{s_2^2} < F_2 \quad (4.14)$$

onde F_1 e F_2 são os valores da distribuição F de Fisher nos intervalos de probabilidade acumulada definidos por $P_{AC}(F_1; \nu_1, \nu_2) = 0,025$ e $P_{AC}(F_2; \nu_1, \nu_2) = 0,975$ e ν_1 e ν_2 são os graus de liberdade das variáveis 1 e 2.

Assim, para este nível de confiança e números de graus de liberdade iguais a 37 no ponto central e 138 no plano completo, os valores de F obtidos pelo software Statística[®] foram: $F_1(0,025; 37; 138) = 0,57202$ e $F_2(0,975; 37; 138) = 1,616508$. A Tabela 4.12 apresenta as variâncias amostrais de cada variável de resposta no ponto central (s^2_{x1}) e no plano experimental completo (s^2_{x2}), bem como os valores de F calculados pela razão entre elas.

Tabela 4.12 - Resultados no teste F entre variâncias no ponto central e no plano completo

Variável	S_1^2	S_2^2	F
X %	128	435	0,294
H ₂ /CO	0,200	1,64	0,122
H ₂ %	4,62	41,2	0,112
CO %	3,06	24,9	0,123
CO ₂ %	3,60	22,3	0,162
CH ₄ %	0,130	0,441	0,296

Verifica-se que os valores de F obtidos para as variáveis de resposta não satisfazem a desigualdade apresentada na Equação 4.14, confirmando que as variâncias no ponto central e no plano fatorial completo são distintas.

Para identificar o grau de interdependência entre cada par de variáveis de resposta no plano completo, foram calculados por meio do software Statística[®] os coeficientes de correlação linear de Pearson, utilizando a Equação 4.15.

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})(y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2}} \quad (4.15)$$

onde r é o coeficiente de correlação linear, n é o número de pares das variáveis (no caso, o número de experimentos), x_i e y_i são o par de variáveis de resposta no experimento i , e \bar{X} e \bar{Y} são as médias amostrais das variáveis de resposta x e y . As correlações foram ca

Os resultados são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Matriz de correlações entre as variáveis de resposta

	X %	H ₂ /CO	H ₂ %	CO %	CO ₂ %	CH ₄ %
X %	1,000	0,476	0,123	-0,552	0,418	-0,012
H ₂ /CO	0,476	1,000	0,710	-0,907	-0,017	0,072
H ₂ %	0,123	0,710	1,000	-0,694	-0,633	0,058
CO %	-0,552	-0,907	-0,694	1,000	-0,109	-0,035
CO ₂ %	0,418	-0,017	-0,633	-0,109	1,000	-0,183
CH ₄ %	-0,012	0,072	0,058	-0,035	-0,183	1,000

As correlações consideradas significativas (módulo $\geq 0,7$) foram marcadas em negrito na Tabela 4.13. Observa-se que os teores de H₂ e CO no produto estão inversamente correlacionados, o que reforça a importância da reação de deslocamento gás-água.

Devido ao comportamento oscilatório da conversão do benzeno e da razão H₂/CO ao longo do tempo de reação (Figura 4.10), foram calculadas também as correlações entre os pares de variáveis em cada condição do plano experimental. Os resultados são apresentados de forma consolidada nas Tabelas 4.14 e 4.15, em que o valor +1 indica forte correlação direta e o valor -1 indica forte correlação inversa. Os resultados completos são apresentados no Apêndice D.

Verifica-se que, em quase todas as condições experimentais, a concentração de H₂ no gás produzido variou inversamente com a de CO₂, com elevado grau de correlação. Este resultado pode indicar que o catalisador sofre oxidação por reação com o CO₂ e redução pelo H₂. Com efeito, THOMSON et al. (2003) verificaram, em

estudos de reforma a seco do metano empregando Mo₂C mássico, que o CO₂ apresentou maior poder de oxidação do carvão do que o vapor.

T, °C	GHSV, min. ⁻¹	S/C	Correlação com t					Correlação com X		
			X	H ₂ CO	H ₂	CO	CH ₄	H ₂	CO	CO ₂
650	403	1								
650	232	1		-1	-1	1				
650	232	3		-1		1				
650	403	3								
750	2	317								
750	2	317								
750	2	317								
850	1	232					-1	-1		1
850	1	403	-1			-1				
850	3	232		1		-1	-1			
850	3	403				1	-1			

Tabela 4.14 - Correlações entre as variáveis de resposta – parte 1

T, °C	GHSV, min. ⁻¹	S/C	Correlação com H ₂ CO			Correlação com H ₂			Correlação com CH ₄	
			H ₂	CO	CH ₄	CO	CO ₂	CH ₄	CO	CO ₂
650	403	1	1	-1			-1			
650	232	1	1	-1		-1	-1			
650	232	3	1	-1		-1	-1			1
650	403	3	1	-1			-1			
750	2	317		-1			-1			
750	2	317		-1			-1			
750	2	317	1	-1			-1			
850	1	232	1	-1			-1	1		-1
850	1	403	1	-1		-1				
850	3	232		-1	-1		-1		1	
850	3	403		-1			-1		-1	

Tabela 4.15 - Correlações entre as variáveis de resposta – parte 2

A única corrida em que a correlação entre o H₂ e CO₂ não foi considerada significativa (módulo inferior a 0,7) foi a da condição 850 °C; S/C=1; 403 min⁻¹. Esta condição também é a única em que se observa uma correlação significativa (e inversa) da conversão do benzeno com o tempo de reação, o que indica que houve desativação. Este resultado pode indicar que nesta condição experimental o

catalisador foi oxidado pelo CO₂ e não foi reduzido pelo H₂, sendo a oxidação uma das causas da perda de atividade.

Cabe ressaltar, entretanto, que o fato de não terem sido verificadas correlações significativas entre duas variáveis não significa necessariamente que as mesmas não apresentem interdependência no plano, pois estão sendo avaliados apenas os coeficientes de correlação linear.

4.4.1 Modelo empírico de impacto das variáveis independentes sobre a conversão e sobre a razão H₂/CO

Para fins de modelagem e estimação de parâmetros, os dados experimentais utilizados foram as médias aritméticas dos valores das variáveis de resposta obtidos ao longo do tempo de reação. A única exceção foi a condição de T = 850 °C, S/C= 1 e GHSV = 403 min⁻¹, em que foi observada desativação do catalisador a partir de 12 h de reação. Nesta condição, foram consideradas as médias dos três valores finais de cada variável de resposta, obtidos nos tempos de reação iguais a 17; 18,5 e 20 h. A Tabela 4.16 apresenta os dados experimentais utilizados para modelagem e estimação de parâmetros.

Tabela 4.16 – Resultados experimentais consolidados

T, °C	GHSV, min ⁻¹	S/C	H ₂ %	CO %	CO ₂ %	CH ₄ %	X %	H ₂ /CO
650	232	1	66,3	19,1	14,4	0,25	25,2	3,55
650	403	1	62,5	19,6	17,3	0,59	11,2	3,24
650	232	3	55,2	27,7	15,9	1,14	15,4	2,02
650	403	3	64,6	22,6	11,5	1,35	11,4	2,89
750	318	2	70,6	14,8	13,8	0,77	37,0	4,70
750	318	2	70,1	17,8	11,8	0,35	27,4	3,96
750	318	2	73,4	14,9	10,7	1,03	19,6	4,97
850	232	1	67,4	9,69	22,2	0,66	63,4	7,27
850	403	1	74,3	11,9	13,3	0,60	19,1	6,16
850	232	3	72,6	12,4	13,3	1,77	68,9	5,90
850	403	3	69,8	14,7	13,4	2,09	24,8	4,74

A Tabela 4.17 apresenta os valores das médias, variâncias e desvio padrão obtidos através das réplicas no ponto central, empregando os dados da Tabela 4.16. Os valores foram calculados pelo software Statística[®] utilizando as Equações 4.9 e 4.10.

Tabela 4.17 - Médias e desvios das variáveis no ponto central utilizando os dados da Tabela 4.16

Variável	\bar{X}	s_x^2	s_x
X %	28,0	75,87	8,71
H ₂ /CO	4,54	0,120	0,350
H ₂ %	71,3	3,17	1,78
CO %	15,8	2,89	1,70
CO ₂ %	12,1	2,41	1,55
CH ₄ %	0,720	0,120	0,340

Para avaliar o efeito das variáveis operacionais (T, GHSV, S/C) sobre a conversão do benzeno (X %), optou-se por empregar inicialmente um modelo empírico, na forma da Equação 4.16, onde são considerados os efeitos lineares e de sinergia entre as diferentes variáveis independentes.

$$Y_n = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i x_i + \sum_{l=1}^N \sum_{j=1}^N b_{lj} x_l x_j \quad (4.16)$$

onde Y_n são as variáveis independentes, N é o número de variáveis dependentes (igual a 3), a_i são os parâmetros dos termos lineares, b_{ij} são os parâmetros dos termos não-lineares, x_i, x_j são as variáveis dependentes.

A estimação dos parâmetros foi realizada por meio do software Statística[®], empregando o método de Levenberg-Marquardt (LEVENBERG, 1944 e MARQUARDT, 1963) e a função objetivo de mínimos quadrados, descrita pela Equação 4.17.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^c)^2 \quad (4.17)$$

onde NE é o número de experimentos, y_i^e é o valor experimental da variável i e y_i^c é o valor da variável i calculado pelo modelo.

Assim, foram assumidas as seguintes hipóteses (PINTO e SCHWAAB, 2007):

- ✓ O modelo é perfeito, ou seja, os desvios encontrados entre os valores medidos experimentalmente e os calculados pelo modelo são devidos exclusivamente ao erro experimental;
- ✓ O experimento é bem feito, ou seja, os valores das variáveis de resposta obtidos experimentalmente são estatisticamente os mais prováveis;
- ✓ As variáveis independentes não são sujeitas a erros. Esta hipótese é considerada plausível, visto que a temperatura e as vazões dos reagentes foram controladas.

A cada estimação efetuada, foram eliminados os parâmetros que apresentavam o valor “zero” no intervalo de confiança, ou seja, aqueles que não apresentavam significância estatística, de forma a se obter o modelo mais simples que representasse bem os dados.

Desta forma, o modelo empírico obtido para a conversão do benzeno foi o apresentado na Equação 4.18.

$$X\% = a_0 + a_1 \cdot T - a_2 \cdot \text{GHSV} - b_{12} \cdot T \cdot \text{GHSV} \quad (4.18)$$

Este modelo apresentou correlação entre os valores calculados e experimentais igual a 0,97 e valor final da função objetivo igual a 229,7. Os parâmetros estimados são mostrados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Parâmetros estimados para o modelo de conversão do benzeno

	Valor estimado	Desvio padrão	LI (95%)	LS (95%)	Valor de p
a₀	29,73	1,73	25,65	33,82	0,000001
a₁	14,59	2,03	9,80	19,38	0,000177
a₂	-12,84	2,03	-17,62	-8,05	0,000390
b₁₂	-8,34	2,03	-13,13	-3,55	0,004471

Os valores de LI (95%) e LS (95%) representam os limites inferior e superior da região de confiança dos parâmetros com nível de confiança de 95%. O “valor de p” indica o grau de desconfiança do parâmetro. “Valores de p” inferiores a 0,05 indicam que o parâmetro apresenta significância estatística com nível de confiança de 95%.

Para que o modelo seja considerado bom, além de apresentar um bom grau de correlação entre os valores calculados e experimentais ($\geq 0,9$), os parâmetros estimados devem apresentar baixa correlação entre si (PINTO e SCHWAAB, 2007). Ou seja, quanto mais independentes forem os parâmetros, mais precisa será a identificação dos efeitos das variáveis operacionais através do modelo.

A ausência de correlação entre os parâmetros do modelo é assegurada pelo plano experimental empregado, que foi o plano fatorial (PINTO e SCHWAAB, 2007).

Outra característica fundamental de um bom modelo é sua capacidade de representar os erros experimentais de forma satisfatória (PINTO e SCHWAAB, 2007). Para que isso seja verdade, a variância de predição do modelo deve ser semelhante à variância experimental, o que pode ser verificado aplicando-se o teste F (Equação 4.14). Como foi empregada a função objetivo de mínimos quadrados, a variância do modelo foi calculada através da Equação 4.19, resultando no valor de 32,81.

$$s_1^2 = \frac{F_{obj}}{NE-NP} \quad (4.19)$$

A variância da variável X % no plano experimental obtida empregando-se as réplicas no ponto central foi apresentada na Tabela 4.17 e é igual a 75,87. Portanto:

$$\frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{32,81}{75,87} = 0,4325$$

Para o nível de confiança de 95% e graus de liberdade iguais a 2 (réplicas no ponto central) e 7 (modelo) os valores de F obtidos por meio do software Statistica[®] foram $F_1(0,025;7;2) = 0,1529$ e $F_2(0,975;7;2) = 39,36$. Desta forma, verifica-se que a razão entre as variâncias do modelo e do plano experimental satisfaz a desigualdade apresentada na Equação 4.14. Portanto, pode-se dizer que as variâncias do modelo e dos dados experimentais são semelhantes. Logo, o modelo é capaz de representar adequadamente os erros experimentais.

A Figura 4.19 apresenta a correlação entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo. As barras verticais representam o erro experimental e as barras horizontais, o erro de previsão do modelo. Cabe ressaltar que os erros experimentais foram considerados constantes (erro do ponto central), mas os erros do modelo variaram ao longo da região experimental, de acordo com os erros dos parâmetros, apresentados na Tabela 4.18.

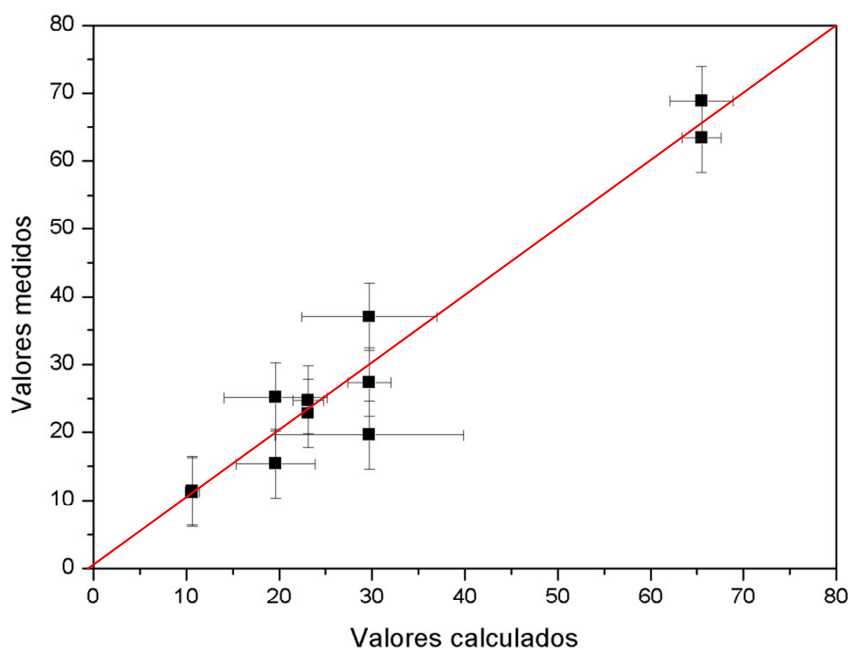


Figura 4.19 - Correlação entre os valores medidos e os calculados pelo modelo de conversão do benzeno.

Assim, verifica-se que o modelo apresenta bom desempenho, pois os pontos estão distribuídos uniformemente em torno da reta vermelha que representa o modelo ideal.

A diferença entre os valores medidos e os calculados pelo modelo é chamada de resíduo. Em um bom modelo, os resíduos devem apresentar o mesmo tipo de distribuição dos dados experimentais (PINTO e SCHWAAB, 2007). Neste caso, os resíduos devem apresentar distribuição normal.

A Figura 4.20 apresenta a curva de probabilidade normal dos resíduos, obtida empregando o software Statistica[®]. Assim, verifica-se que sob o ponto de vista dos resíduos o modelo também apresentou desempenho satisfatório, visto que os valores dos resíduos ficaram distribuídos de modo uniforme em torno da reta que representa os valores obtidos pela distribuição normal.

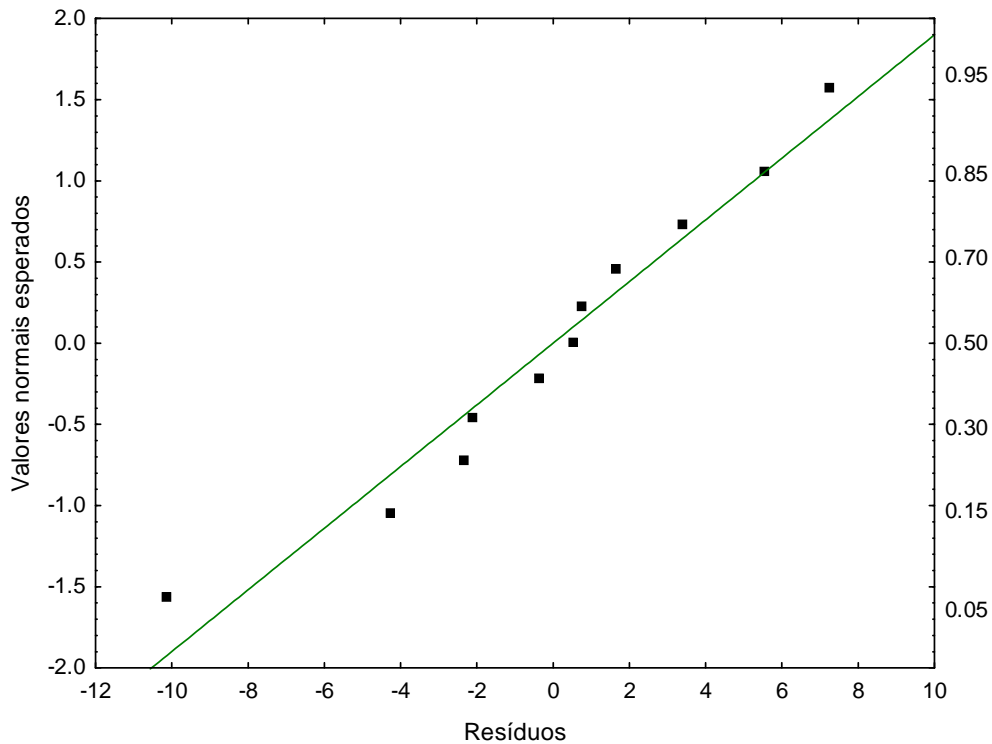


Figura 4.20 - Curva de probabilidade normal dos resíduos do modelo de conversão do benzeno.

De acordo com a análise apresentada, o modelo foi considerado bom e é apresentado na Equação 4.20.

$$X\% = (29,73 \pm 3,45) + (14,59 \pm 4,06)*T - (12,84 \pm 4,06)*GHSV - (8,34 \pm 4,06)*T*GHSV \quad (4.20)$$

Este modelo mostra que a conversão do benzeno cresce com o aumento da temperatura de reação e decresce com o aumento da velocidade espacial na faixa operacional empregada. Isto é consistente com o esperado no regime cinético, sendo a reação na superfície a etapa lenta da reação. De acordo com a equação de Arrhenius, a taxa de reação aumenta com o aumento da temperatura. Quanto à velocidade espacial, o aumento do seu valor está associado à redução do tempo de contato entre os reagentes e a fase ativa, com consequente diminuição das taxas de reação.

Adotando-se o mesmo método e o mesmo procedimento de estimação de parâmetros utilizado para obter o modelo de conversão do benzeno, foi obtido um modelo empírico para a razão H₂/CO no produto, o qual é apresentado na Equação 4.21.

$$H_2/CO = a_0 + a_1 * T + a_3 * S/C \quad (4.21)$$

Este modelo apresentou coeficiente de correlação igual a 0,96 e valor final da função objetivo igual a 1,185. Os parâmetros estimados são mostrados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19- Parâmetros estimados para o modelo de de H₂/CO

	Valor estimado	Desvio padrão	LI (95%)	LS (95%)	Valor de p
a ₀	3,52	0,116	3,25	3,78	0,000000
a ₁	1,25	0,136	0,935	1,56	0,000016
a ₃	-0,491	0,136	-0,805	-0,177	0,06883

A variância deste modelo, calculada de acordo com a Equação 4.19, foi igual a 0,148.

A variância da variável H₂/CO no plano experimental obtida empregando-se as réplicas no ponto central foi apresentada na Tabela 4.17 e é igual a 0,120. Logo, o valor de F deste modelo é de 1,23.

Este valor satisfaz a desigualdade apresentada na Equação 4.14, utilizando os valores de $F_1(0,025;8;2) = 0,165$ e $F_2(0,975;8;2) = 39,37$. Sendo assim, pode-se considerar que este modelo consegue representar bem os erros experimentais.

A Figura 4.21 apresenta a correlação entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo de H₂/CO, a partir da qual se verifica que o modelo apresenta boa capacidade de predição, pois os pontos estão distribuídos uniformemente em torno da reta vermelha que representa o modelo ideal.

A curva de probabilidade de distribuição normal dos resíduos deste modelo, obtida empregando o software Statistica[®], é apresentada na Figura 4.22, na qual se observa que sob o ponto de vista dos resíduos o modelo também apresentou desempenho satisfatório, visto que os resíduos estão distribuídos de modo uniforme em torno da reta que representa os valores obtidos pela distribuição normal.

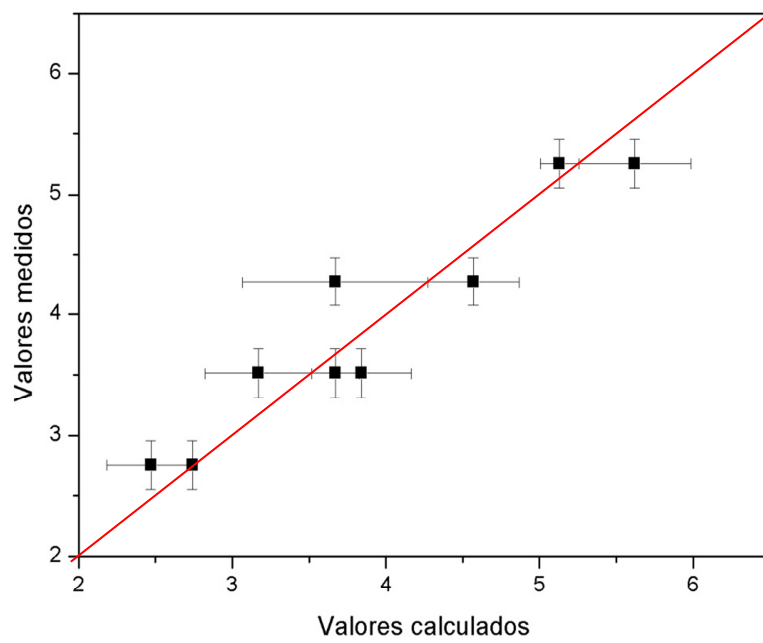


Figura 4.21 - Correlação entre os valores medidos e os calculados pelo modelo de H_2/CO .

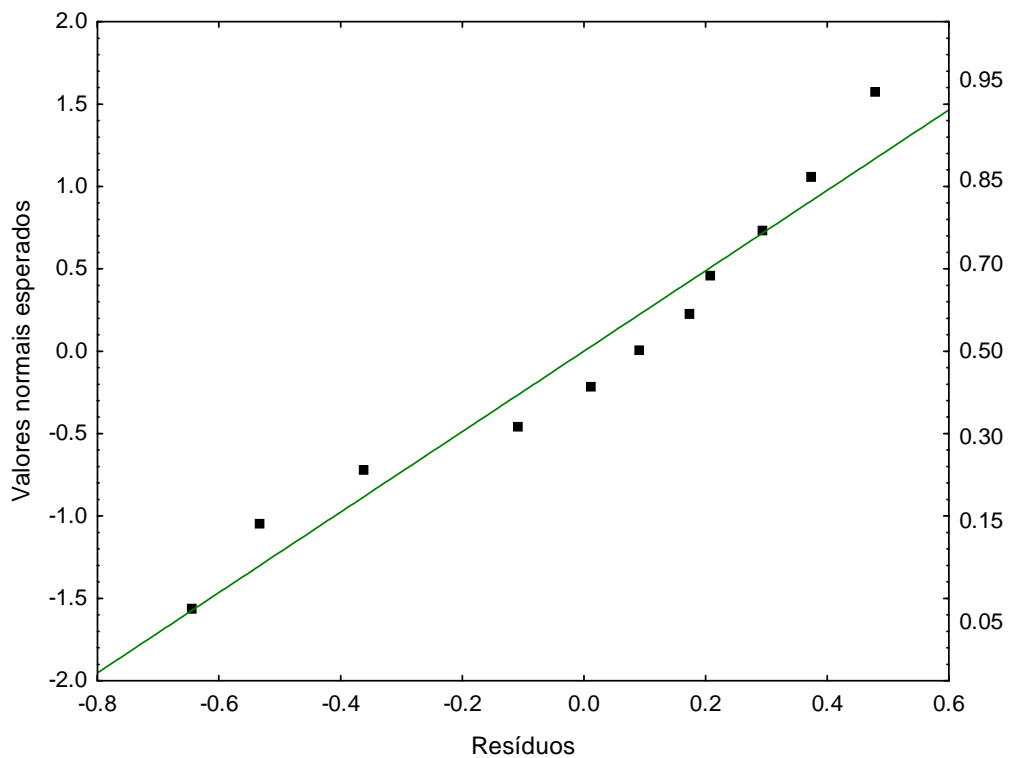


Figura 4.22 - Probabilidade de distribuição normal dos resíduos do modelo de H_2/CO .

Com base na análise apresentada, o modelo foi considerado bom e é apresentado na Equação 4.22:

$$H_2/CO = (3,52 \pm 0,232) + (1,25 \pm 0,272)*T - (0,491 \pm 0,272)*SC \quad (4.22)$$

Assim, de acordo com o modelo, a razão H_2/CO no produto aumenta linearmente com a temperatura e decresce com o aumento da razão vapor/carbono na carga. De fato, considerando que a razão H_2/CO esteja associada ao avanço das reações de reforma a vapor e de deslocamento gás-água, pode-se esperar que, no regime cinético, esta razão aumente com a elevação da temperatura, visto que as taxas de reação aumentam com a temperatura segundo a equação de Arrhenius.

Porém o efeito da razão S/C sobre a razão H_2/CO é oposto ao esperado, considerando-se que uma maior concentração de vapor favoreceria o deslocamento do equilíbrio da reação de WGS no sentido de formação de produtos, elevando a razão H_2/CO . Não foi identificada nenhuma evidência experimental que corrobore este efeito. Como a variável S/C tem ordem de grandeza muito inferior à variável T, o impacto da razão vapor/carbono será muito menor do que o impacto da temperatura sobre a razão H_2/CO .

4.4.2 Modelos de etapas reacionais

Tendo em vista os resultados dos testes de avaliação catalítica e de caracterização das diferentes amostras, apresentados na Seção 4.3, é razoável supor que a reação de conversão do benzeno ocorre através de um mecanismo complexo, envolvendo diversas etapas reacionais. A literatura apresenta diversos modelos cinéticos para a reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos empregando catalisadores minerais e metálicos, porém até o momento não foi encontrado na literatura nenhum estudo envolvendo a reação de reforma a vapor do benzeno com a utilização de carvão de metal de transição como catalisador.

Uma abordagem simples e bastante útil para identificação inicial das reações elementares que compõem um mecanismo complexo ou sobre o qual se dispõe de pouco conhecimento é a determinação do grau de avanço das reações. Sabe-se que o grau de avanço de uma reação representa a variação entre a quantidade de matéria de cada espécie química envolvida na reação dividida pelo seu respectivo coeficiente estequiométrico, conforme a Equação 4.23.

$$d\varepsilon = \frac{dN_i}{\nu_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.23)$$

onde ν_i é o coeficiente estequiométrico da espécie i e dN_i é a variação infinitesimal de quantidade molar de tal espécie.

Considerando que no estado inicial, o grau de avanço da reação é nulo e integrando a Equação 4.23 do estado inicial, onde $\varepsilon = 0$ e $N_i = N_{i0}$, até um estado alcançado arbitrariamente pela conversão (N_n, ε), obtém-se a Equação 4.24:

$$N_i = N_{i0} + \nu_i \varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.24)$$

Sabendo que a quantidade de matéria total (N) num dado momento é igual à soma das quantidades de matéria de cada espécie, obtém-se a correlação entre as frações molares (y_i) e o grau de avanço (ε):

$$y_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_{i0} + \nu_i \varepsilon}{N_0 + \nu \varepsilon} \quad (4.25)$$

Para um sistema com múltiplas reações, a expressão se torna:

$$y_i = \frac{N_{i0} + \sum_j \nu_{i,j} \varepsilon_j}{N_0 + \sum_j \nu_j \varepsilon_j} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.26)$$

onde ν_{ij} é igual ao coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j , ν_j é a soma dos coeficientes estequiométricos de todas as espécies na reação j e ε_j é o grau de avanço da reação j .

A Tabela 4.20 apresenta as constantes termodinâmicas de diversas reações que podem ocorrer espontaneamente nas condições empregadas nos experimentos de reforma a vapor do benzeno, obtidas a partir da ferramenta *Thermochemistry Synthlet* (LEACH, 2015). Além de serem espontâneas, estas reações ocorrem em processos de gaseificação de biomassa em temperaturas semelhantes às empregadas neste trabalho (GOMEZ-BAREA e LECKNER, 2010) e, por isso, foram selecionadas.

Tabela 4.20 - Constantes termodinâmicas a 1000 K (LEACH, 2015).

Equação química	Reação	$\Delta G^{\circ}_{1000\text{ K}}$, kJ/mol	$\Delta H^{\circ}_{1000\text{ K}}$, kJ/mol	$\Delta S^{\circ}_{1000\text{ K}}$, kJ/(K.mol)	$K_{\text{eq, 1000 K}}$, kJ/mol
$\text{C}_6\text{H}_6 + 6 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 6 \text{CO} + 9 \text{H}_2$	Reforma a vapor do benzeno	-766,6	1002,8	1769	1,10E+40
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Deslocamento gás-água (WGS)	-74,0	2,9	0,008	7,32E+00
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	Gaseificação	-77,4	175,3	0,253	1,10E+04
$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	Reação de Boudouard	-3,4	172,5	0,176	1,51E+00
$2 \text{C}_6\text{H}_6 \leftrightarrow 3 \text{CH}_4 + 9\text{C}$	Craqueamento térmico do benzeno	-586,3	-322,4	0,264	4,20E+30
$\text{C}_6\text{H}_6 \leftrightarrow 6 \text{C} + 3 \text{H}_2$	Decomposição térmica do benzeno	-302,2	-49	0,253	6,08E+15
$\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	Reforma a vapor do metano	-83,4	250,1	0,334	2,28E+04
$\text{C}_6\text{H}_6 + 9 \text{H}_2 \leftrightarrow 6 \text{CH}_4$	Hidrogenação do benzeno	-266,0	-497,9	-0,232	7,84E+13
$2 \text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{O}_2 \leftrightarrow 12 \text{C} + 6 \text{H}_2\text{O}$	Oxidação do benzeno	-669,7	-906,5	-0,237	9,51E+34

Com base nas reações apresentadas na Tabela 4.20, foram elaborados diversos modelos de etapas reacionais de forma a se obter uma reação global que apresentasse os reagentes e produtos observados experimentalmente. Para contemplar o processo de oxirredução do catalisador e o acúmulo de carbono observado no mesmo, o oxigênio (O_2) e o carbono foram incluídos entre as espécies reacionais em alguns modelos, embora suas frações molares não tenham sido medidas.

Em seguida, foi utilizado um procedimento numérico desenvolvido em linguagem FORTRAN 90 (ZÓBOLI, 2009) para identificação do grau de avanço de etapas reacionais em mecanismos complexos. O procedimento consiste na minimização dos resíduos dos balanços de massa dos componentes reacionais, utilizando como parâmetros os graus de avanço de cada reação elementar. A técnica de minimização empregada é a do Enxame de Partículas (PSO), desenvolvida por KENNEDY e EBERHARDT (1995). Por ser um método de otimização heurístico, o Enxame de Partículas apresenta grande flexibilidade, podendo ser aplicado a diversos tipos de função objetivo. Além disso, pode ser utilizado em problemas que apresentam grande quantidade de parâmetros, não são muito sensíveis às estimativas iniciais dos parâmetros, não requerem o cálculo de derivada da função objetivo e são capazes de realizar uma otimização global (PINTO et al., 2008).

Assim, a partir dos dados de entrada fornecidos (reações, compostos envolvidos, frações molares dos compostos na entrada e na saída do reator), foram estimados os graus de avanço das reações elementares para cada modelo de modo a minimizar a diferença entre as frações molares dos produtos calculadas e as medidas experimentalmente.

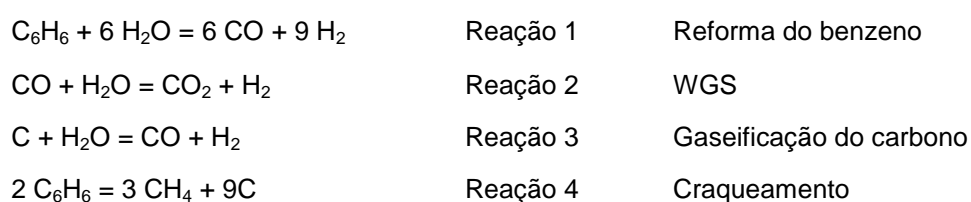
As frações molares dos reagentes (C_6H_6 e H_2O) e dos produtos (H_2 , CO , CO_2 e CH_4), utilizadas como dados de entrada, foram calculadas a partir dos valores médios das concentrações em base molar dos mesmos obtidos ao longo do tempo de reação, em base livre de inertes. Estes dados são apresentados na Tabela 4.21, onde y representa a fração molar do composto.

Tabela 4.21 - Dados experimentais utilizados no cálculo do grau de avanço das reações.

Entrada		Saída					
yC ₆ H ₆	yH ₂ O	yC ₆ H ₆	yH ₂ O	yH ₂	yCO	yCO ₂	yCH ₄
0,14	0,86	0,0888	0,8798	0,0208	0,0060	0,0045	0,0001
0,14	0,86	0,1225	0,8246	0,0330	0,0104	0,0092	0,0003
0,05	0,95	0,0293	0,9292	0,0229	0,0115	0,0066	0,0005
0,05	0,95	0,0549	0,8866	0,0378	0,0132	0,0067	0,0008
0,08	0,92	0,0274	0,9684	0,0030	0,0006	0,0006	0,0000
0,08	0,92	0,0334	0,9621	0,0031	0,0008	0,0005	0,0000
0,08	0,92	0,0218	0,9756	0,0019	0,0004	0,0003	0,0000
0,08	0,92	0,0374	0,9584	0,0029	0,0008	0,0005	0,0000
0,14	0,86	0,0379	0,9322	0,0202	0,0029	0,0067	0,0002
0,14	0,86	0,1439	0,7999	0,0424	0,0064	0,0069	0,0004
0,05	0,95	0,0140	0,9601	0,0188	0,0032	0,0034	0,0005
0,05	0,95	0,0242	0,9501	0,0180	0,0038	0,0034	0,0005

A seguir, serão apresentados os resultados de alguns dos modelos testados.

Modelo 1



Com base nos resultados apresentados nas seções anteriores e na literatura, é razoável considerar que a conversão do benzeno ocorra principalmente através da reação de reforma a vapor e que a reação de deslocamento gás-água (WGS) também ocorra nas condições experimentais empregadas.

Além destas, a reação de craqueamento foi incluída para explicar a formação de metano e de carbono, observadas experimentalmente. A reação de gaseificação de carbono foi proposta para explicar a diferença entre as quantidades e características

dos materiais carbonosos acumulados sobre as amostras de catalisador pós-reação obtidas a 850 °C; S/C=1; GHSV = 232 min⁻¹ e 850 °C; S/C=3; GHSV = 403 min⁻¹ (Tabela 4.5 e Figura 4.18).

Analisando a correlação entre as frações molares dos produtos medidas e calculadas para este modelo, apresentada na Figura 4.23, verifica-se que o mesmo não foi capaz de prever de modo satisfatório a composição do produto. As frações molares de benzeno calculadas foram maiores do que as observadas e as de água e hidrogênio, menores. Além disso, a fração molar de metano foi muito superior à observada.

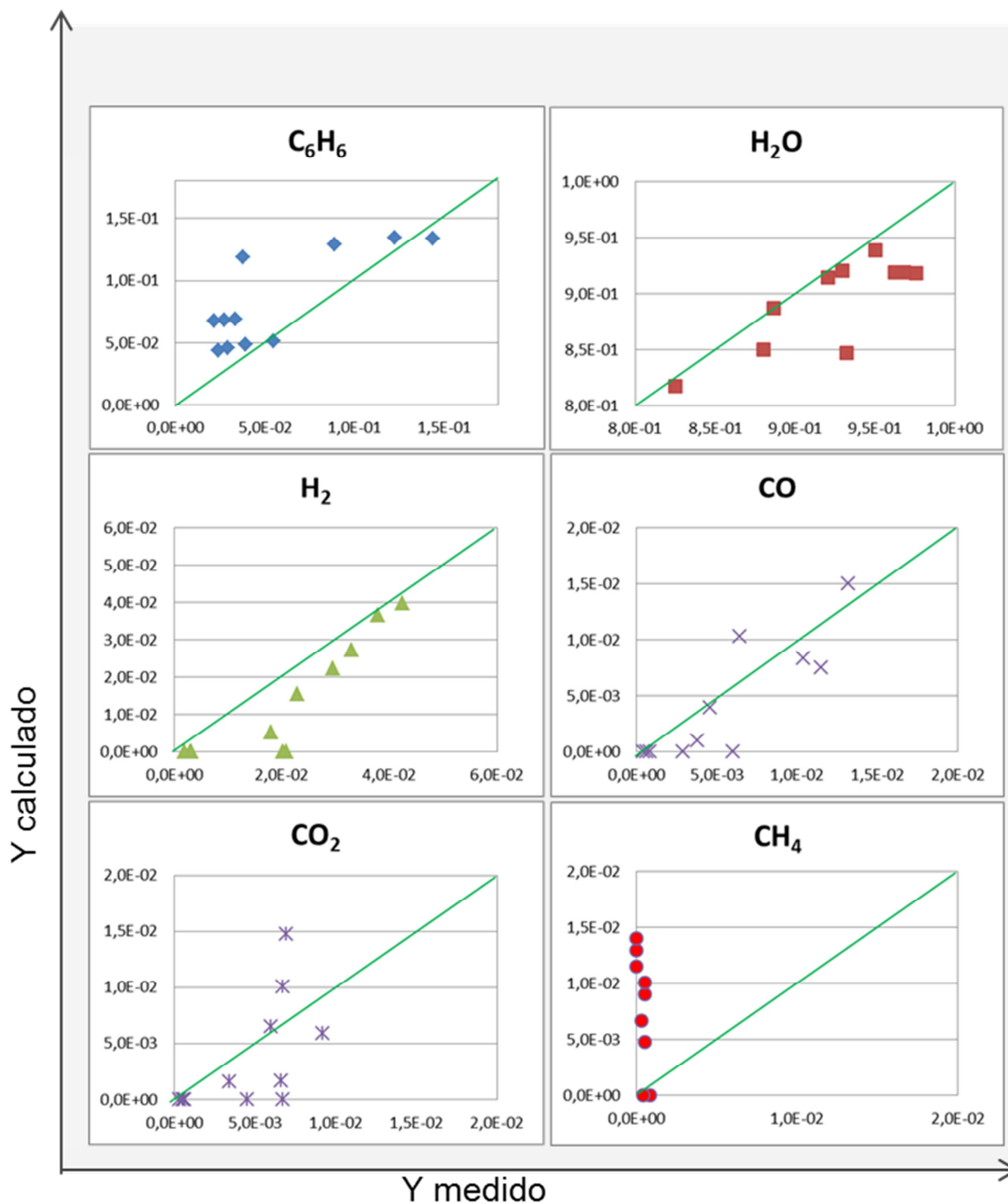


Figura 4.23 - Correlação entre as frações molares medidas e calculadas para o modelo 1.

Para fechar o balanço de átomos, pensou-se que talvez o modelo devesse ser ajustado de modo a contemplar reações paralelas que envolvessem menor consumo de água. Assim, foi proposto o segundo modelo.

Modelo 2

$C_6H_6 + 6 H_2O = 6 CO + 9 H_2$	Reação 1	Reforma do benzeno
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	Reação 2	WGS
$C + CO_2 = 2CO$	Reação 3	Reação de Boudouard
$2 C_6H_6 = 3 CH_4 + 9C$	Reação 4	Craqueamento

Neste modelo, a reação de gaseificação do carbono foi substituída pela reação de Boudouard, que é uma das principais reações que ocorrem em processos de gaseificação de biomassa (GOMEZ-BAREA, 2010). Por ser uma reação endotérmica, é favorecida nas temperaturas elevadas empregadas no processo.

A correlação entre as frações molares dos produtos medidas e calculadas para este modelo, apresentada na Figura 4.24, mostra que o mesmo também não foi capaz de prever adequadamente a composição do produto.

As frações molares calculadas para o hidrogênio e o monóxido de carbono, principais produtos, ficaram mais próximas das medidas do que no primeiro modelo. Entretanto, a correlação para os reagentes, benzeno e vapor, foi semelhante. Além disso, a fração molar de metano calculada foi muito inferior à observada. Desta forma, entendeu-se que o modelo deveria ser ajustado de modo a conter reações que permitissem maior conversão do benzeno sem resultar em aumento dos coeficientes estequiométricos de CO e H₂. Ademais, deveria apresentar, além do metano, a água como produto.

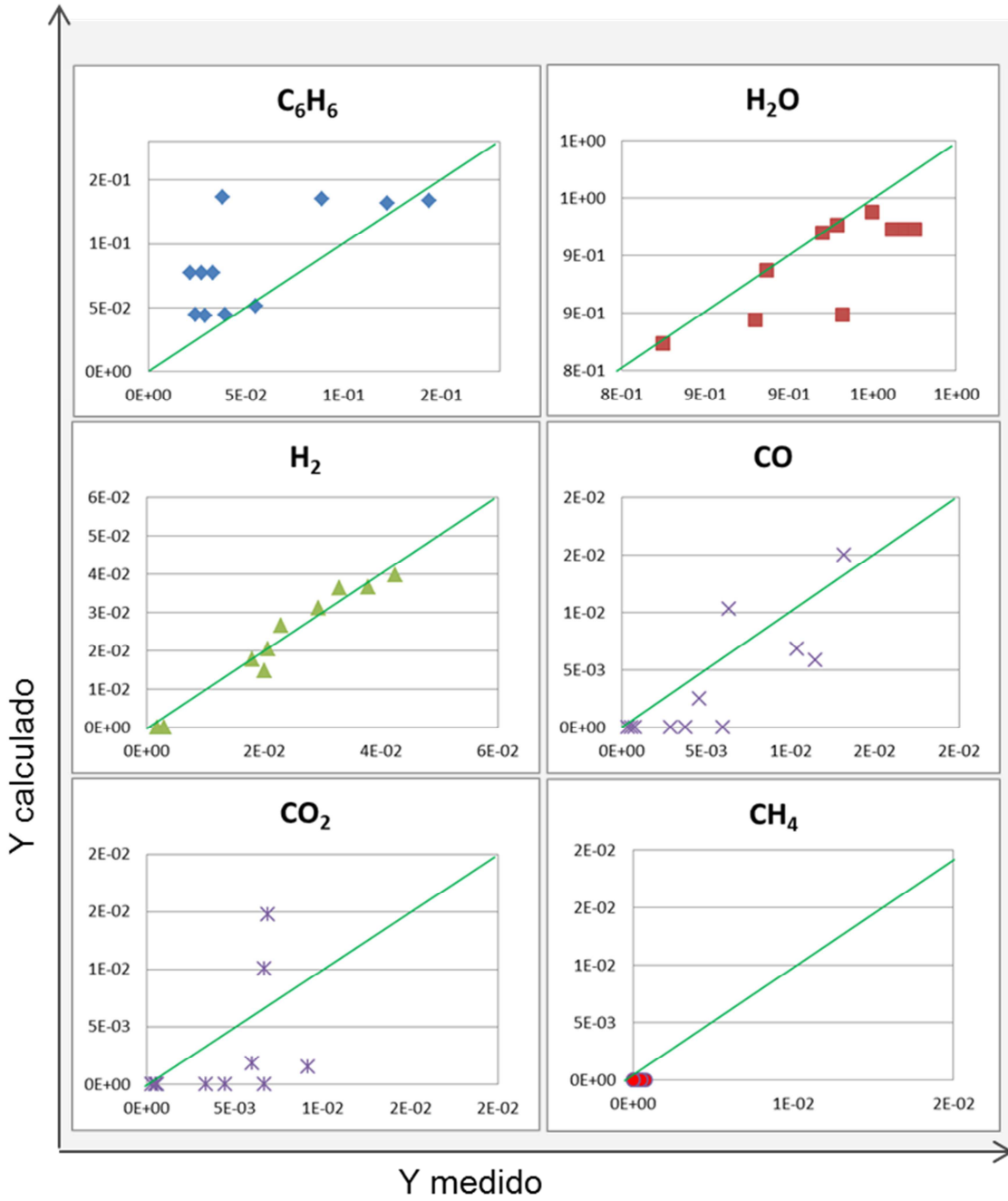


Figura 4.24 - Correlação entre as frações molares medidas e calculadas para o modelo 2.

Modelo 3

$C_6H_6 + 6 H_2O = 6 CO + 9 H_2$	Reação 1	Reforma do benzeno
$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	Reação 2	WGS
$CH_4 + 2 H_2O = CO_2 + 4 H_2$	Reação 3	Reforma do metano
$C_6H_6 + 9 H_2 = 6 CH_4$	Reação 4	Hidrogenação
$2 C_6H_6 + 3 O_2 = 12 C + 6 H_2O$	Reação 5	Oxidação
$2 C_6H_6 = 3 CH_4 + 9 C$	Reação 6	Craqueamento

Com base nos resultados dos testes de avaliação catalítica e na caracterização das amostras de catalisador pós-reação, bem como em estudos reportados por outros autores (THOMSON et al., 2003; CLARIDGE et al., 1998), acredita-se que o catalisador 10% Mo₂C/γ-Al₂O₃ atue através de um mecanismo de oxirredução. Assim, o carbeto seria oxidado pelo vapor e/ou pelo CO₂, produzindo dióxido de molibdênio e este último reagiria com o metano, formando novamente o carbeto. Este mecanismo seria responsável pela estabilidade do catalisador, observada em quase todas as condições experimentais.

Com base nesta hipótese e nos resultados dos modelos anteriores, foi proposto este terceiro modelo, em que o metano, produzido através das reações de hidrogenação e de craqueamento térmico do benzeno, seria convertido em gás de síntese, através da reação de reforma a vapor, também catalisada pelo carbeto de molibdênio. Além destas reações, foi incluída a de oxidação do benzeno para representar a oxidação do carbono pelo MoO₂ durante a recarburização do catalisador.

Os graus de avanço obtidos para as reações elementares deste modelo são apresentados na Tabela 4.22. Considerando o grau de avanço como uma variável de resposta pseudo-experimental, foram calculadas as médias, variâncias e desvio padrão desta variável para cada reação do modelo 3, utilizando-se os valores das réplicas que representam a condição do ponto central do plano experimental. Os valores obtidos por meio do software Statística ®, são apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.22 - Graus de avanço das reações obtidos para o modelo 3.

T, °C	GHSV, min ⁻¹	S/C	Reação 1	Reação 2	Reação 3	Reação 4	Reação 5	Reação 6
650	232	1	1,49E-03	2,34E-03	2,62E-03	3,70E-04	2,19E-02	1,72E-04
650	403	1	2,02E-03	1,82E-03	6,76E-03	1,32E-03	6,04E-03	1,80E-20
650	232	3	3,34E-03	6,07E-03	3,46E-03	1,95E-25	6,02E-03	1,15E-03
650	403	3	2,43E-03	4,63E-12	8,41E-03	1,61E-03	4,46E-19	8,43E-18
750	317,5	2	1,22E-04	1,29E-17	7,87E-04	1,14E-04	2,34E-02	2,75E-17
750	317,5	2	1,68E-04	1,26E-04	4,33E-04	2,64E-13	2,02E-02	1,50E-04
750	317,5	2	7,46E-05	3,63E-19	3,55E-04	4,13E-18	2,63E-02	1,16E-04
850	232	1	9,07E-04	2,04E-03	5,88E-03	1,03E-03	4,77E-02	4,98E-37
850	403	1	1,53E-03	7,70E-16	1,26E-02	2,05E-03	2,44E-18	2,94E-21
850	232	3	1,35E-02	3,87E-02	1,36E-02	1,58E-03	4,54E-18	1,83E-17
850	403	3	1,52E-03	4,61E-03	6,28E-24	6,15E-27	1,19E-02	9,28E-05

Tabela 4.23 - Médias e desvios dos graus de avanço das reações do modelo 3

ε	\bar{X}	s_x^2	s_x
Reação 1	1,22E-04	2,20E-09	4,69E-05
Reação 2	4,21E-05	5,32E-09	7,30E-05
Reação 3	5,25E-04	5,32E-08	2,31E-04
Reação 4	3,81E-05	4,36E-09	6,60E-05
Reação 5	2,33E-02	9,36E-06	3,06E-03
Reação 6	8,90E-05	6,22E-09	7,89E-05

A determinação da região de confiança da média e da variância pressupõe que a variável apresente distribuição normal. Devido ao pequeno número de réplicas, não é possível avaliar adequadamente a hipótese de normalidade (PINTO e SCHWAAB, 2007). Entretanto, esta hipótese será assumida como verdadeira.

As regiões de confiança da média e da variância verdadeiras dos graus de avanço no ponto central foram calculadas, empregando as distribuições t-Student e Chi^2 conforme as Equações 4.5 e 4.6. Os resultados, para o nível de confiança de 95%, são apresentados nas Tabelas 4.24 e 4.25.

Tabela 4.24 - Regiões de confiança da média verdadeira dos graus de avanço das reações do modelo 3.

Reação 1	5,03E-06	$< \mu_x <$	2,38E-04
Reação 2	-1,39E-04	$< \mu_x <$	2,23E-04
Reação 3	-4,76E-05	$< \mu_x <$	1,10E-03
Reação 4	-1,26E-04	$< \mu_x <$	2,02E-04
Reação 5	1,57E-02	$< \mu_x <$	3,09E-02
Reação 6	-1,07E-04	$< \mu_x <$	2,85E-04

Tabela 4.25 - Regiões de confiança da média verdadeira dos graus de avanço das reações do modelo 3.

Reação 1	5,97E-10	$< s_x^2 <$	8,69E-08
Reação 2	1,44E-09	$< s_x^2 <$	2,10E-07
Reação 3	1,44E-08	$< s_x^2 <$	2,10E-06
Reação 4	1,18E-09	$< s_x^2 <$	1,72E-07
Reação 5	2,54E-06	$< s_x^2 <$	3,70E-04
Reação 6	1,69E-09	$< s_x^2 <$	2,46E-07

Analisando a Tabela 4.24, verifica-se que, exceto para as reações 1 (reforma a vapor do benzeno) e 5 (oxidação), os limites inferiores das regiões de confiança das médias dos graus de avanço das reações foram negativos. Como a distribuição t-Student é simétrica, quando a mesma é aplicada a variáveis que apresentam valores de pequena ordem de grandeza, resulta em valores negativos. Isto pode significar que a distribuição normal não representa bem estas variáveis.

Para verificar se existe de fato variação dos graus de avanço das reações no plano experimental, a variância dos graus de avanço no plano completo foi calculada através de distribuição Chi^2 (Equação 4.13). Em seguida, foi realizado o teste F (Equação 4.14) entre as variâncias dos graus de avanço de cada reação no ponto central e no plano completo. Os valores de F para o nível de confiança de 95% e graus de liberdade iguais a 2 (ponto central) e 10 (plano completo) obtidos por meio do software Statistica foram: $F_1(0,025; 10; 2) = 0,1833$ e $F_2(0,975; 10; 2) = 39,40$. Os valores de F dos graus de avanço das reações do modelo 3 são apresentados na Tabela 4.26.

Tabela 4.26 - Resultados do teste F aplicado ao modelo 3

ϵ	s_1^2	s_2^2	F
Reação 1	2,20E-09	1,44E-05	1,53E-04
Reação 2	5,32E-09	1,29E-04	4,14E-05
Reação 3	5,32E-08	2,40E-05	2,21E-03
Reação 4	4,36E-09	6,32E-07	6,90E-03
Reação 5	9,36E-06	2,19E-04	4,28E-02
Reação 6	6,22E-09	1,14E-07	5,46E-02

As correlações entre as frações molares dos produtos medidas e as calculadas para este modelo são apresentadas na Figura 4.25.

Verifica-se que este modelo foi capaz de prever de forma satisfatória as frações molares de quase todos os compostos produzidos. No caso do metano, as frações molares medidas foram muito pequenas comparadas às dos demais componentes. Por isso, este composto apresenta maior erro relativo e, conseqüentemente, maior erro de previsão do modelo.

O bom ajuste do balanço de átomos obtido com o modelo 3 indica que a reação de reforma a vapor do benzeno sobre o catalisador 10% β -Mo₂C/Al₂O₃ ocorre através de um mecanismo complexo, envolvendo várias etapas reacionais. Este processo não pode ser bem representado somente pelas reações de reforma a vapor do benzeno e de deslocamento gás-água, consideradas na maioria dos modelos de conversão de compostos modelo do alcatrão encontrados na literatura (SIMELL et al., 1999; GOMEZ-BAREA, 2013). O resultado obtido com este modelo pode ser mais um indicativo de que a reação sobre o carvão ocorre através de um mecanismo de oxirredução do catalisador, sendo este mecanismo a principal causa do comportamento oscilatório da conversão do benzeno e da razão H₂/CO observado ao longo do tempo de reação, conforme discutido na Seção 4.3 - Avaliação catalítica. Entretanto, um planejamento de experimentos mais amplo, visando a elaboração e discriminação de modelos cinéticos, se faz necessário para comprovar esta hipótese.

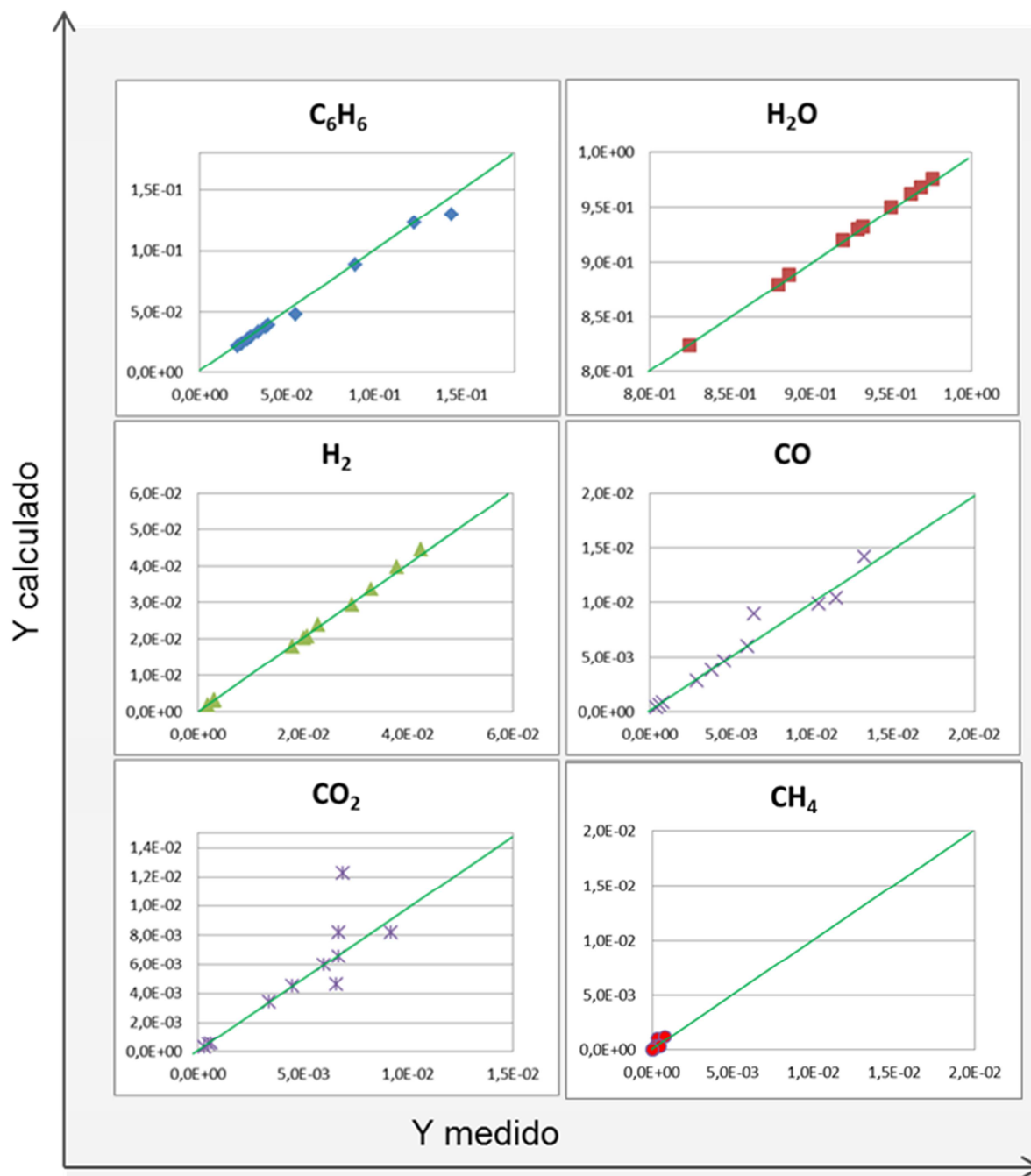


Figura 4.25 - Correlações entre as frações molares medidas e calculadas através do modelo 3.

Como forma de avaliar de modo simplificado se o conjunto de etapas reacionais proposto pelo modelo 3 representa bem o processo do ponto de vista cinético, foi proposta como etapa limitante da velocidade da reação a reação de reforma a vapor do benzeno. Em seguida, foi avaliada a correlação do grau de avanço desta reação (Tabela 4.22 – Reação 1) com as variáveis independentes empregadas

(T, GHSV, S/C), através do software Statistica[®], utilizando o modelo empírico definido pela Equação 4.27.

$$\varepsilon = a_0 + a_1 \cdot T/750 + a_2 \cdot GHSV/317 + a_3 \cdot SC/2 \quad (4.27)$$

O método de estimação de parâmetros utilizado foi o de Quasi-Newton e a função objetivo empregada foi a de mínimos quadrados. O processo de estimação de parâmetros seguiu o mesmo procedimento descrito na Seção 4.4.1.

Nenhum dos parâmetros estimados para este modelo foi significativo, com nível de confiança de 95%. De fato, conforme a equação de Arrhenius, a correlação da taxa de reação com temperatura é representada por uma função exponencial. Por isso, um novo modelo empírico foi proposto, na forma da Equação 4.28.

$$\varepsilon = \exp(a_0 + a_1 \cdot T/750 + a_2 \cdot GHSV/317 + a_3 \cdot SC/2) \quad (4.28)$$

Este modelo apresentou um grau de correlação de 0,95 e valor final da função objetivo igual a $1,23 \times 10^{-5}$. Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 4.27.

Tabela 4.27 - Parâmetros obtidos para o modelo de grau de avanço da reforma do benzeno.

	Valor estimado	Desvio padrão	LI (95%)	LS (95%)	Valor de p
a0	-11,3330	2,618165	-17,5239	-5,14198	0,003444
a1	4,9794	1,418448	1,6253	8,33349	0,009853
a2	-3,6546	1,243539	-6,5951	-0,71407	0,021749
a3	2,7024	1,221682	-0,1864	5,59121	0,062610

A variância deste modelo, calculada pela Equação 4.19, é de $1,76 \times 10^{-6}$. A variância experimental do grau de avanço da reação de reforma a vapor do benzeno, calculada pelo software Statistica[®] a partir dos dados apresentados na Tabela 4.22, foi de $1,4 \times 10^{-5}$. Sendo assim, o valor de F deste modelo, obtido pela razão entre a variância do modelo e a variância dos dados experimentais, é igual a 0,126.

Este valor não satisfaz a desigualdade apresentada na Equação 4.14, utilizando os valores de $F_1(0,025;7;2) = 0,153$ e $F_2(0,975;7;2) = 39,36$, obtidos com o uso do software Statistica[®]. Sendo assim, não se pode afirmar, com base no teste F, que este modelo consegue representar bem os erros experimentais.

A correlação entre os graus de avanço estimados para o Modelo 3 e os calculados com os parâmetros apresentados na Tabela 4.27 é apresentada na Figura 4.26, onde se verifica que existe um ponto experimental muito importante que maximiza o grau de avanço em ambos os modelos (assinalado em verde). Este ponto corresponde à condição de $T = 850\text{ °C}$; $GHSV = 232\text{ min}^{-1}$ e $S/C = 3$, que é a de máxima severidade. Uma possível explicação para o grau de avanço da reação de reforma a vapor do benzeno ser muito maior nesta condição do que nas demais condições experimentais a 850 °C , seria a desativação do catalisador por acúmulo de coque na razão vapor/carbono estequiométrica (igual a 1), reforçada pelos resultados das análises de teor de carbono e espectroscopia Raman nas amostras de catalisador pós-reação, e a limitação cinética da reação na velocidade espacial mais elevada (403 min^{-1}).

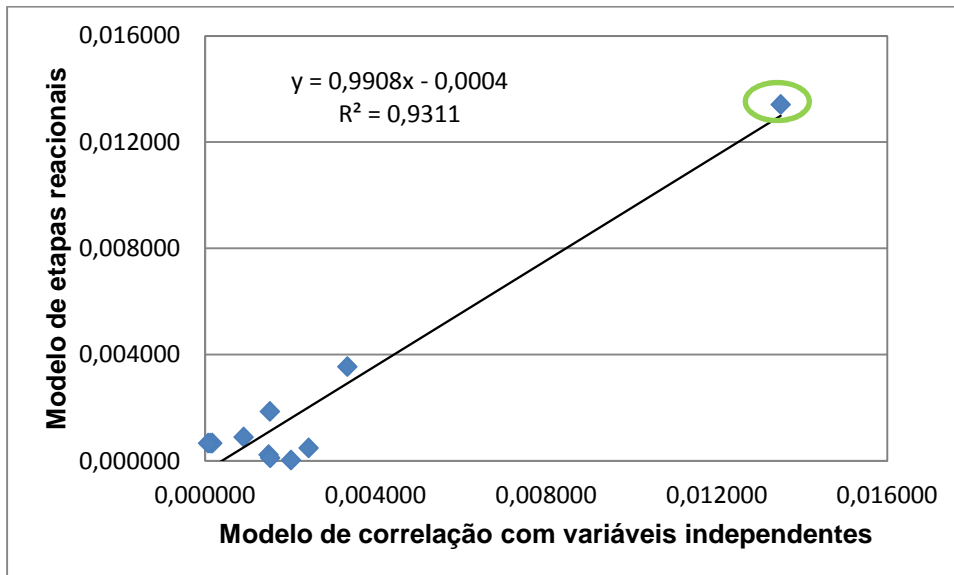


Figura 4.26 - Correlação entre os graus de avanço calculados pelos modelos de etapas reacionais e de correlação com as variáveis independentes.

Assim, de acordo com este modelo, o grau de avanço da reação de reforma a vapor do benzeno aumenta com o aumento da temperatura e com o aumento da razão

vapor/carbono na carga. Por outro lado, decresce com o aumento da velocidade espacial, sendo este comportamento coerente com o esperado ao se considerar que a taxa da reação global é proporcional ao grau de avanço da reação de reforma a vapor do benzeno e que a reação está sob controle cinético.

Para analisar melhor esta hipótese, optou-se por utilizar o grau de avanço da reação de reforma a vapor do benzeno multiplicado pela velocidade espacial como medida empírica da taxa de reação. Assim, foi proposto um modelo cinético empírico do tipo “lei de potência” (*power law*), na forma das Equações 4.29 e 4.30.

$$-r = \varepsilon^* WHSV = k p_A^\alpha p_B^\beta \quad (4.29)$$

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (4.30)$$

Onde r é a taxa empírica da reação (em mol.min⁻¹); k é a constante de velocidade da reação; p_A e p_B são as pressões parciais da água e do benzeno, respectivamente; α e β são as ordens de reação em relação à água e ao benzeno, respectivamente; k_0 é o fator pré-exponencial; E é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases, igual a 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹.

Para eliminar a correlação entre os parâmetros k_0 e E , a equação de Arrhenius (Equação 4.30) foi reparametrizada conforme o procedimento proposto por PINTO E SCHWAAB (2008), resultando nas Equações 4.31 e 4.32.

$$k = k(T_{ref}) \cdot e^{-zE} \quad (4.31)$$

$$z = \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (4.32)$$

A temperatura de referência (T_{ref}) adotada foi a do ponto central do plano experimental utilizado, ou seja, 750 °C (1023,15 K).

Os dados de entrada utilizados neste processo de modelagem são apresentados na Tabela 4.28.

O modelo foi escrito no software Statistica[®] da forma apresentada na Equação 4.33

$$r = e^{\left(a \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1023.15} \right) + b + c \times \log \left(\frac{P_B}{1000} \right) + d \times \log \left(\frac{P_A}{10000} \right) \right)} \quad (4.33)$$

Tabela 4.28 - Dados de entrada para modelo empírico de taxa de reação

ϵ , mol	WHSV, h ⁻¹	r, mol.h ⁻¹	T, K	p_B , Pa	p_A , Pa
1,49E-03	2,49E-05	3,72E-08	923,15	1,47E+03	8,74E+03
2,02E-03	3,37E-05	6,82E-08	923,15	8,48E+02	5,03E+03
3,34E-03	5,57E-05	1,86E-07	923,15	9,29E+02	1,64E+04
2,43E-03	4,05E-05	9,83E-08	923,15	8,08E+02	1,45E+04
1,22E-04	2,03E-06	2,46E-10	1023,15	1,13E+03	1,36E+04
1,68E-04	2,81E-06	4,73E-10	1023,15	1,13E+03	1,36E+04
7,46E-05	1,24E-06	9,29E-11	1023,15	1,13E+03	1,36E+04
9,07E-04	1,51E-05	1,37E-08	1123,15	1,70E+03	1,02E+04
1,53E-03	2,56E-05	3,92E-08	1123,15	7,27E+02	4,60E+03
1,35E-02	2,25E-04	3,04E-06	1123,15	1,13E+03	1,99E+04
1,52E-03	2,54E-05	3,87E-08	1123,15	7,37E+02	1,35E+04

A correspondência entre os parâmetros da Equação 4.33 e os das Equações 4.29 e 4.30 é apresentada na Tabela 4.29.

Tabela 4.29 - Correspondência entre os parâmetros

Equação 4.33	Equações 4.29 e 4.30
a	-E/R
b	$\ln(K_0) - E/(R.T_{ref})$
c	β
d	α

Os parâmetros foram estimados através do método Quasi-Newton utilizando como função objetivo a de mínimos quadrados. O modelo apresentou grau de correlação igual a 0,92 e valor final igual a 3×10^{-6} . Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.30.

Tabela 4.30 - Parâmetros obtidos para o modelo da Equação 4.33

a	b	c	d
-34737,3	-11,5328	0,5166	4,5296

Entretanto, o método empregado não permitiu a estimativa simultânea dos erros dos parâmetros, provavelmente devido à forte correlação entre os mesmos, embora tenha sido utilizada a forma reparametrizada da equação de Arrhenius.

Assim, procedeu-se à estimativa individual do erro de cada parâmetro, fixando-se os valores dos demais. Os erros obtidos para cada parâmetro deste modelo são apresentados na Tabela 4.31.

Tabela 4.31 - Erros dos parâmetros do modelo representado pela Equação 4.33

	Valor estimado	Desvio padrão	Valor de p
a	-34737	1261	9,18E-11
b	-11,5	0,165	8,56E-15
c	0,517	0,820	5,19E-1
d	4,53	0,132	1,07E-11

Analisando os dados da tabela, verifica-se que o “valor de p” do parâmetro “c” é superior a 0,05. Portanto, este parâmetro não é significativo com nível de confiança de 95 %. Por analogia com o modelo *power law*, isso poderia indicar que a taxa da reação de reforma a vapor do benzeno não é influenciada pela pressão parcial do benzeno nas condições experimentais empregadas. Isso poderia ser explicado por uma forte adsorção do benzeno nos sítios ativos do carvão de molibdênio, conforme verificado por TEIXEIRA DA SILVA *et al.* (2010).

Retirando o termo relativo ao parâmetro “c”, obtém-se o modelo apresentado na Equação 4.34.

$$r = e^{\left(a \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1023.15} \right) + b + d \times \log \left(\frac{P_A}{10000} \right) \right)} \quad (4.34)$$

Estimando-se os parâmetros através do método Quasi-Newton utilizando como função objetivo a de mínimos quadrados, foram obtidos grau de correlação igual a 0,93 e valor final da função objetivo igual a $2,62 \times 10^{-6}$.

De modo semelhante ao que ocorreu com o modelo anterior, o método não permitiu a estimativa simultânea dos erros dos parâmetros. Por isso, os erros foram calculados estimando-se cada parâmetro individualmente.

A Tabela 4.32 apresenta os valores dos parâmetros obtidos para este modelo, com os respectivos erros.

Tabela 4.32 - Erros dos parâmetros do modelo representado pela Equação 4.34

	Valor estimado	Desvio padrão	Valor de p
a	-9393	1221	1,87E-05
b	-21,45	0,157	1,12E-17
d	5,119	0,0127	2,20E-22

Analisando-se a tabela, verifica-se que todos os parâmetros deste modelo foram significativos com nível de confiança de 95%, pois apresentaram “valores de p” inferiores a 0,05.

A variância deste modelo, calculada de acordo com a Equação 4.19, foi igual a $3,275 \times 10^{-7}$. Uma vez que a taxa de reação considerada é o produto do grau de avanço pela velocidade espacial e que esta última foi controlada no plano experimental (variável independente), considera-se que a variância da taxa de reação seja igual à variância do grau de avanço da reação de reforma a vapor do benzeno no plano experimental, apresentada na Tabela 4.23. Logo, o valor de F deste modelo é igual a

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{2,62 \cdot 10^{-7}}{2,20 \cdot 10^{-9}} = 119,1$$

Este valor não satisfaz a desigualdade apresentada na Equação 4.14, utilizando os valores de $F_1(0,025;7;2) = 0,1529$ e $F_2(0,975;7;2) = 39,36$. Assim, não se pode afirmar que este modelo representa bem os erros experimentais com nível de confiança de 95%.

A Figura 4.27 apresenta a correlação entre a taxa de reação calculada multiplicando-se o grau de avanço estimado pela rotina de otimização e aquele calculado por este modelo.

De modo semelhante ao modelo da correlação empírica do grau de avanço com as variáveis independentes, verifica-se que existe um ponto experimental muito importante que maximiza a taxa da reação de reforma a vapor do benzeno, o qual corresponde à condição de $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{GHSV} = 232 \text{ min}^{-1}$ e $\text{S/C} = 3$, que é a de máxima severidade.

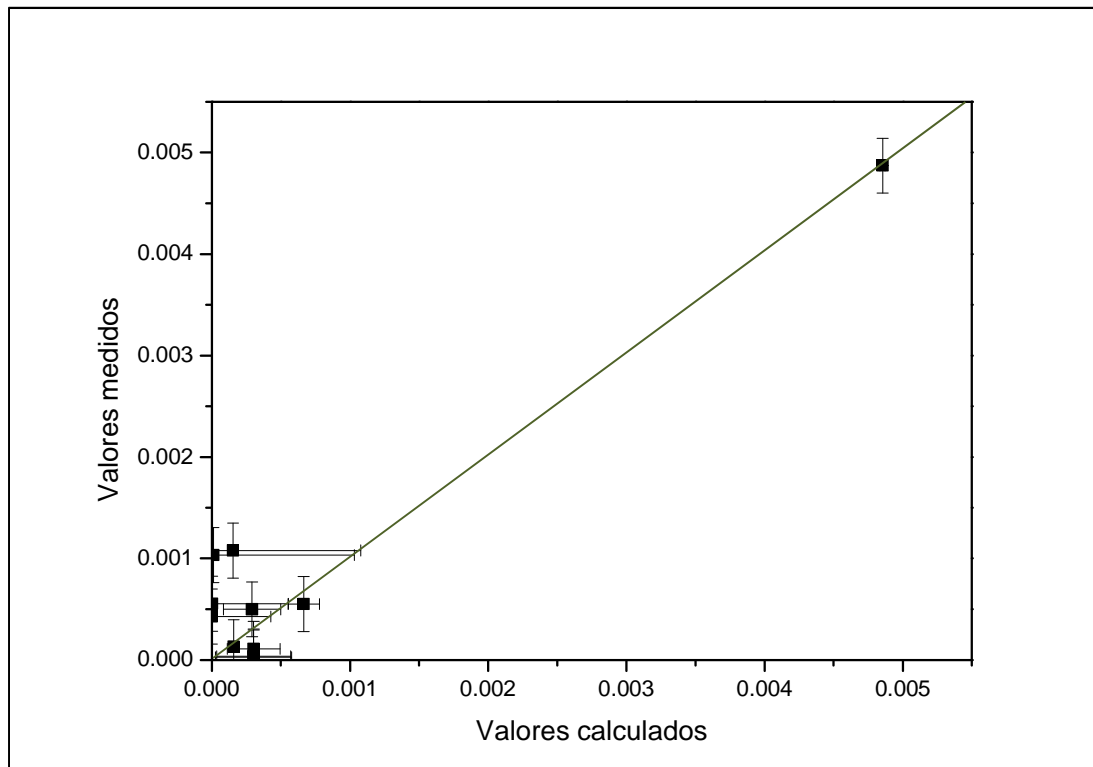


Figura 4.27 - Correlação obtida para o modelo empírico de taxa de reação.

Utilizando-se os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 4.32, foram calculados os valores dos parâmetros do modelo *power law*, conforme a correlação apresentada na Tabela 4.29. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.33.

Tabela 4.33 - Valores calculados dos parâmetros do modelo power law (Equações 4.29 e 4.30)

Parâmetro	Valor calculado
E	1130 (\pm 147) J/mol
K_0	0,998 (\pm 1×10^{-6}) m ³ /kg _{cat} ·mol
β	5,1 (\pm 0,1)

Verifica-se que o valor obtido para a energia de ativação é muito baixo quando comparado com os de outros modelos apresentados na literatura (SIMELL *et al.*, 1999, COURSON *et al.*, 2008), para os quais a energia de ativação é da ordem de 100 kJ/mol. Além disso, a “ordem de reação” empírica obtida para o vapor foi muito elevada, indicando uma forte influência da pressão parcial de vapor sobre a taxa da reação de reforma a vapor do benzeno. É possível que esta “ordem de reação” esteja englobando efeitos de outros compostos sobre a taxa de reação. Uma hipótese seria a de que a taxa de reação de reforma a vapor do benzeno fosse de fato controlada pelas reações de oxirredução do catalisador Mo₂C e que estas fossem fortemente influenciadas pelas pressões parciais de vapor, CO₂ e H₂, conforme relatado em estudos de reforma a vapor e a seco do metano realizados por DARUJATI *et al.* (2003) e CLARIDGE *et al.* (1998).

Os resultados obtidos indicam que o modelo cinético do tipo *power law* não representa bem o processo do ponto de vista cinético e/ou que a reação de reforma a vapor não é a etapa determinante da velocidade da reação de reforma a vapor sobre o carbeto de molibdênio. Entretanto, cabe ressaltar que o modelo apresentado é puramente empírico e que estudos cinéticos mais aprofundados são necessários para esclarecer o mecanismo complexo desta reação.

5 Conclusões

Com base no estudo realizado, foi possível concluir que o catalisador 10% β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou atividade na reação de reforma a vapor do benzeno, utilizado como composto modelo do alcatrão, e se mostrou estável ao longo de 20 h de reação na maioria das condições experimentais empregadas.

A conversão do benzeno e a razão H_2/CO no gás produzido com o uso deste catalisador foram favorecidas pelo aumento da temperatura, tendo sido obtidos valores máximos iguais a 69% e 7, respectivamente. Portanto, trata-se de um catalisador que apresenta seletividade muito elevada a H_2 , sendo interessante sua aplicação em processos que requerem um gás rico neste composto.

A reação de reforma a vapor do benzeno sobre o catalisador estudado apresenta um comportamento cinético auto-oscilatório, sendo a causa mais provável deste comportamento o mecanismo de oxidação-redução do carbeto de molibdênio.

A velocidade espacial afetou adversamente a conversão do benzeno, tendo sido obtidas baixas conversões em velocidade espacial igual a 403 min^{-1} mesmo à temperatura de $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

O aumento da razão molar vapor/carbono (S/C) na carga acarretou em menor razão H_2/CO no gás produzido devido à maior taxa de oxidação do catalisador, com menor favorecimento da produção de H_2 pela reação de *water-gas shift*. Entretanto, não foi verificado efeito significativo da concentração de vapor sobre a conversão do benzeno nas condições experimentais empregadas neste trabalho. É provável que a oxidação do catalisador tenha ocorrido principalmente por reação do Mo_2C com o CO_2 presente no meio reacional, o que está de acordo com o reportado por THOMSON *et al.* (2003) em estudo de reforma a seco do metano.

Houve perda de atividade catalítica após 12 h de reação na condição de temperatura igual a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, razão vapor/carbono igual a 1 e velocidade espacial igual a 403 min^{-1} . A causa mais provável da desativação observada foi o acúmulo de carbono livre (pirolítico) sobre a superfície do catalisador.

O modelo de etapas reacionais proposto foi capaz de reproduzir as frações molares dos produtos na saída do reator. Este modelo envolve as reações de reforma a vapor, hidrogenação, oxidação e craqueamento térmico do benzeno, bem como as de deslocamento gás-água e de reforma a vapor do metano.

6 Referências Bibliográficas

AEGERTER, P.A., QUIGLEY, W. W. C., SIMPSON, G. J., et al., "Thiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide and nitride catalysts: adsorption sites, catalytic activities, and nature of the active surface". *Journal of Catalysis*, v. 164, p. 109-121, 1996.

ANIS, S., ZAINAL, Z. A., "Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: a review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 2355-2377, 2011.

ARAUZO, J., RADLEIN, D., PISKORZ, J., et al., "Catalytic pyrogasification of biomass. Evaluation of modified nickel catalysts." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 67-75, 1997.

AZNAR, M.P., OLIVARES, A., CABALLERO, M. A., et al., "Biomass gasification: produced gas upgrading by in-bed use of dolomite". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 5220–5226, 1997.

AZNAR, M. P., CABALLERO, M. A., GIL, J., et al., "Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam–oxygen mixtures: 2. Catalytic tar removal". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 2668–2680, 1998.

AZNAR, M.P., GIL, J., CABALLERO, M. A., MARTÍN, J. A., et al., "Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution". *Biomass and Bioenergy*, v. 17, p. 389-403, 1999.

AZNAR, M.P., GIL, J., CABALLERO, M. A., et al., "Biomass gasification with air in fluidized bed: effect of in-bed use of dolomite under different operation conditions". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 4226–4235, 1999b.

BAHLAWANE, N.; WATANABE, T., "New sol–gel route for the preparation of pure alpha-alumina at 950 degrees C". *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, p.2324–2326, 2000.

BALDANZA, M. A. S., *Estudo do PdO-MoO₃/g-Al₂O₃ nas reações de pós-combustão*. Tese de doutorado, Programa de Engenharia Química, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1997.

BANGALA, D. N., ABATZOGLOU, N., CHORNET, E., "Steam reforming of naphthalene on Ni-Cr/Al₂O₃ catalysts doped with MgO, TiO₂ and La₂O₃". *AIChE Journal*, v. 44, p. 927-936, 1998.

BARISANO, D., FREDA, C., NANNA, F., et al., "Biomass gasification and in-bed contaminants removal: Performance of iron enriched Olivine and bauxite in a process of steam/O₂ gasification", *Bioresource Technology*, v. 118, p. 187-194, 2012.

BARON, B. V., VERELST, H., MA, L., "Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a catalytic filter". *Catalysis Today*, v. 105, p. 729-734, 2005.

BAZARDORJ, B., SONOYAMA, N., HOSOKAI, S., et al., "Inhibition of steam gasification of char in a fluidized-bed under continuous feeding of a Victorian brown coal". *Fuel*, v. 85, p. 340-349, 2006.

BOUDART, M., OYAMA, S. T., LECLERCQ, L., In: *Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis*, v. 1, p. 578, 1980.

BRAGE, C., YU, Q., CHEN, G., SJÖSTRÖM, K., "Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal". *Biomass and Bioenergy*, v. 18, p.87–91, 2000.

BRAY, R. G., "Biomass Gasification". *SRI Process Economics Report*, EUA, n. 258, 2005.

BREWER, L., "Bonding and structures of transition metals", *Science*, v. 161, n. 3837, p. 109-192, 1968.

CAI, N., LI, Z., HUANG, Y., HAN, H., "Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent", *Energy & Fuels*, V. 19, P. 1447-1452, 2005.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE), *Química verde no Brasil, 2010-2030*. ISBN-978-85-60755-31-8, MCT, Brasília, 2010.

CHEN, J. G., "Carbide and nitride overlayers on early transition metal surfaces: preparation, characterization and reactivities". *Chemical Reviews*, v. 96, p. 1477-1498, 1996.

CHEN, J. G.; HWU, H. H.; "Surface chemistry of transition metal carbides". *Chemical Reviews*, v. 105, p. 185-212, 2005.

CHEN, Y., XIE, C., LI, Y., et al., "Sulfur poisoning of CeO₂-Al₂O₃-supported mono- and bi-metallic Ni and Rh catalysts in steam reforming of liquid hydrocarbons at low and high temperatures". *Applied Catalysis A: General*, v.390, p. 210-218, 2010.

CHEEKATAMARLA, P. K., THOMSON, W. J., "Catalytic activity of molybdenum carbide for hydrogen generation via diesel reforming". *Journal of Power Resources*, v. 158, p. 477-484, 2006.

CLARIDGE, J. B., YORK, A. P. E., BRUNGS, A. J., et al., "New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas : molybdenum and tungsten carbide". *Journal of Catalysis*, v. 180, p. 85-100, 1998.

CLARIDGE, J. B., YORK, A. P. E., BRUNGS, A. J., et al., "Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts". *Catalysis Letters*, v. 70, p. 117-122, 2000.

CORELLA, J., DELGADO, J., AZNAR, M.P., "Biomass gasification with steam in fluidized bed: effectiveness of CaO, MgO and CaO-MgO for hot raw gas cleaning". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 1535-1543, 1997.

CORELLA, J., TOLEDO, J. M., PADILLA, R., "Olivine or dolomite as in-bed additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: which one is better?". *Energy and Fuels*, v. 18, p. 713-720, 2004.

CORELLA, J., TOLEDO, J. M., MOLINA-CUBEROS, G. J., "Calculation of the conditions to get less than 2 g tar / Nm³ in a fluidized bed biomass gasifier". *Fuel Processing Technology*, v. 87, p.841-846, 2006.

COURSON, C., MAKAGA, E., PETIT, C., et al., "Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming". *Catalysis Today*, v. 63, n. 2-4, p. 427-437, 2000.

COURSON, C., UDRON, L., PETIT, C., et al., "Grafted NiO on natural olivine for dry reforming of methane". *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 3, n. 3, p. 271-282, 2002.

COURSON, C., SWIERCZYNSKI, D., KIENNEMANN, A., "Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 47, n. 3, p. 508-513, 2008.

CZERNIK, S., GARCÍA, L., FRENCH, S., et al., "Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effect of catalyst composition". *Applied Catalysis A: General*, v. 201, p. 225-239, 2000.

DAYTON, D.C., EVANS, R.J., "Laboratory gasification studies via partial oxidation of biomass pyrolysis vapors". In: *Proceedings of the 3rd Biomass Conference of the Americas*, v. 1, p. 673–82, 1997.

DAYTON, D., "A review of the literature on catalytic biomass tar destruction". NREL / TP-510-32815, EUA, 2002.

DEVI, L., PTASINSKI, K. J., JANSSEN, F. J. J. G., "Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar". *Fuel Processing Technology*, v. 86, 2005a.

DEVI, L., PTASINSKI, D. J., JANSSEN, F. J. J. G., "Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine: effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 9096-9104, 2005b.

DEVI, L., PTASINSKI, D. J., JANSSEN, F. J. J. G., et al., "Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine". *Renewable Energy*, v. 30, 2005c.

DORTMUND DATA BANK (DDB), disponível em: <http://ddbonline.ddbst.de/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe>. Acesso em: 02/04/2014.

ELLIOTT D.C., "Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils". In: SOLTES, E.J., MILNE, T.A., *Proceedings of the ACS symposium series 376: Pyrolysis oils from biomass*, 1988.

EUROPEAN COMMISSION (EC), "Biofuels in the European Union: a vision for 2030 and beyond". *Final report of the biofuels research advisory council*. EUR 22066, 2006.

EVANS, R.J., MILNE, T.A., "Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass". In: BRIDGWATER, A. V., BOOCOOCK, D. G. B., *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, v. 2, p. 803–816, 1997.

EVANS, G., "Liquid Transport Biofuels". *Technology Status Report*. NNFCC International Biofuels Strategy Project, UK, 2007.

FLORES, O. G. M., HA, S., "Study of the performance of Mo₂C for iso-octane steam reforming". *Catalysis Today*, v.136, p. 235-242, 2008.

FOSCOLO, P. U., RAPAGNÀ, S., JAND, N., et al., "Steam gasification of biomass in a fluidized-bed of olivine particles". *Biomass and Bioenergy*, v. 19, p. 187-197, 2000.

FREDRIKSSON, H. O. A., LANCEE, R. L., THÜNE, P. C., et al., "Olivine as tar removal catalysts in biomass gasification: catalyst dynamics under model conditions", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 130-131, p. 168-177, 2013.

GARCÍA, L., BONA, S., GUILLÉN, P., et al., "Toluene steam reforming using coprecipitated Ni/Al catalysts modified with lanthanum or cobalt". *Chemical Engineering Journal*, v. 137, p. 587-597, 2008.

GOMES, A. C. L., *β -Mo₂C/MCM-41 como catalisador de hidrodesulfurização*. Tese de doutorado, Programa de Engenharia Química, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

GOMEZ-BAREA, A., LECKNER, B., "Modeling of biomass gasification in fluidized bed". *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, p. 444-509, 2010.

GORODETSKII, V. V., MATVEEV, A. V., KALINKIN, A. V., et al., "Mechanism for CO oxidation and oscillatory reactions on Pd tip and Pd (110) surfaces: FEM, TPR, XPS studies". *Chemistry for Sustainable Development*, v. 11, p. 67-74, 2003.

GRUBER, R., MICHEL, R., ŁAMACZ, A., et al., "Steam reforming of *a*-methylnaphthalene as a model tar compound over olivine and olivine supported nickel", *Fuel*, v. 109, p. 653-660, 2013.

GURURAJAN, V., AGARVAL, P., AGNEW, J., "Mathematical modeling of fluidized bed coal gasifiers". *Chemical Engineering Research Design*, v. 70, p. 211-238, 1992.

HAMELINCK, C., FAAIJ, A., UIL, H., et al., "Production of FT transportation fuels from biomass: technical options, process analysis and optimization, and development potential". *Energy*, v. 29, p. 1743-1771, 2004.

HARGROVE, G. R., SAWYER, D. T., "Determination of gaseous interdiffusion coefficients for solute vapor-carrier gas pairs". *Analytical Chemistry*, v. 39, n. 2, 1967.

HEINE, V., "S-d interaction in transition metals". *Physical Review Letters*, v. 153, p. 673-682, 1967.

HIGMAN, C., VAN DER BURGT, M., *Gasification 2nd Edition*. Elsevier, Reino Unido, 2008.

ICDD – JCPDS Database (Release 1998) – International Center for Diffraction Data, 12, Pennsylvania, USA, 1998.

JESS, A., "Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels". *Fuel*, v. 75, n. 12, p. 1444–1448, 1996.

JUAN-JUAN, J., ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C., ILLÁN-GÓMEZ, M. J., "Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane". *Applied Catalysis A: General*, v. 301, n. 1, 2006.

KENNEDY, J., EBERHART, R., "Particle swarm optimization". In: *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks*, Perth, Australia, p. 1942-1948, 1995.

KIEL, J. H. A., PAASEN, S. V. B., NEEFT, J. P. A., et al., "Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers". *ECN Report*, ECN-C-04-014, Holanda, 2004.

KIENNEMANN, A., SWIERCZYNSKI, D., COURSON, C., et al., "Oxidation reduction behavior of iron-bearing olivines (Fe_xMg_{1-x})₂SiO₄ used as catalysts for biomass gasification". In: *Chemistry of Materials*, v.18, p. 897-905, 2006.

KINOSHITA, C. M., WANG., Y., ZHOU, J., "Tar formation under different biomass gasification conditions". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 29, p. 169-181, 1994.

KIM, H., HAN, J., "The reduction and control technology of tar during biomass gasification / pyrolysis: an overview". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 397-416, 2008.

KIRKELS, A.F., VERBONG, G. P. J., "Biomass gasification: still promising? A 30-year global overview". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, p.471-481, 2011.

KURKELA, E., KONTINEN, J., HUPA, M., et al., "Carbon conversion predictor for fluidized bed conversion of biomass fuels – model concept". In: *Proceedings of the Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion (STCBC) Conference*, 2004.

KURTANJEK, Z., SHEINTUCK, M., LUSS, D., "Surface state and kinetic oscillations in the oxidation of hydrocarbons on nickel". *Journal of Catalysis*, v. 66, n. 1, p. 11-27, 1980.

LAMONT, D. C., THOMSON, W. J., "The influence of mass transfer conditions on the stability of molybdenum carbide for dry methane reforming". *Applied Catalysis A: General*, v. 274, p. 173-178, 2004.

LEVENBERG, K., "A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares". *Quarterly of Applied Mathematics*, v. 2, p. 164–168, 1944.

LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M., "Molybdenum carbide catalysts – 3. Synthesis of unsupported powders", *Journal of Catalysis*. v. 106, p. 125-133, 1987.

LEE, J. S., LOCATELLI, S., OYAMA, S. T., et al., "Molybdenum carbide catalysts – 3. Turnover rates for the hydrogenolysis of n-butane". *Journal of Catalysis*. v. 125, n. 1, 1990.

LEE, J. S., YEOM, M.H., PARK, K.Y., et al. , "Preparation and benzene hydrogenation activity of supported molybdenum carbide catalysts". *Journal of Catalysis*, v.128, p. 126-136, 1991.

LEE, J. S., BOUDART, M., "In-situ carburization of metallic molybdenum during catalytic reactions of carbon-containing gases". *Catalysis Letters*, v. 20, n. 1-2, p. 97-106, 1993.

LI, X.T., GRACE, J. R., LIM, C. J., et al. "Biomass gasification in a circulating fluidized bed". *Biomass and Bioenergy*, v. 26, p.171–193, 2004.

LI, D., ATAKE, I., SHISHIDO.T., et al., "Self-regenerative activity of Ni/(MgAl)O catalysts with trace Ru during daily start-up and shut-down operation of CH₄ steam reforming". *Journal of Catalysis*, v. 250, p. 299-312, 2007.

LI, C., SUZUKI, K., "Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification – an overview". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, n.3, p. 594-604, 2009.

LI, X., HAYASHI, J.I., LI, C.Z., "FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal". *Fuel*, v. 85, n. 12-13, p. 1700-1707, 2006.

LOBO, A. O., MARTIN, A. A., ANTUNES, E. F., et al., "Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman". *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuos*, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LÖFFLER, G., SCHUSTER, G., WEIGL, K., et al., "Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study". *Bioresource Technologies*, v. 77, n.1, p. 71-79, 2001.

MARQUARDT, D., "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters". *SIAM Journal on Applied Mathematics*, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.

McCREA, K. R., LOGAN, J. W., TARBUCK, T. L., et al., "Thiophene hydrodesulphurization over alumina-supported molybdenum carbide and nitride

catalysts: effect of Mo loading and phase". *Journal of Catalysis*, v. 171, n. 1, p. 255-267, 1997.

MEARS, D.E., "Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 10, n. 4, p. 541-547, 1971.

MILNE, T.A., EVANS, R.J., ABATZOGLOU, N., "Biomass gasifier 'tars': their nature, formation and conversion". *NREL /TP-570-25357*, EUA, 1998.

MOE, J. M., "Design of water-gas shift reactors", *Chemical Engineering Progress*, v. 58, pp. 33-36, 1962.

MORRIS, M., WALDHEIM, L., FAAIJ, A., et al., "Status of large-scale biomass gasification and prospect". In: Knoef, H., *Biomass Gasification*, 2005.

MUKAI, D., TOCHIYA, S., MURAI, M., et al., "Structure and activity of Ni LaSrAlO₃ catalyst for hydrogen production by steam reforming of toluene". *Applied Catalysis A: General*, v. 464-465, p. 78-86, 2013.

NACKEN, M., MA, L., HEIDENREICH, S., et al., "Performance of a catalytically activated ceramic hot gas filter for catalytic tar removal from biomass gasification gas". *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, n. 3-4, p. 292-298, 2009.

NAIR, S.A., PEMEN, A. J. M., YAN, K., et al., "Tar removal from biomass-derived fuel gas by pulsed corona discharges". *Fuel Process Technology*, v. 84, p.161–173, 2003.

NAIR, S. A., *Corona plasma for tar removal*. Ph.D Thesis, Eindhoven University of Technology, Holanda, 2004.

NAMPI, P.P., GHOSH, S., WARRIER, K. G., "Calcination and associated structural modifications in boehmite and their influence in high temperature densification of alumina", *Ceramics International*, v. 37, p. 3329 – 3334, 2011.

NARVAEZ I., ORIO A., "Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of produced raw gas". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 2110–2120, 1996.

OYAMA, S. T., "Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides". *Catalysis Today*, v. 15, p. 179-200, 1992.

OYAMA, S. T., *The chemistry of transition metal carbides and nitrides*. Ed. Blackie Academic and Professional, p.28, Glasgow, 1996.

PARK, Y.-K., PARK, H. J., PARK, S. J., et al., "Steam reforming of biomass gasification tar using benzene as a tar model compound over various Ni supported metal oxide catalysts". *Bioresource Technology*, v. 101, n. 1, Supplement, p. S101-S103, 2010.

PATT, J., MOON, D.J, PHILLIPS, C., THOMPSON, L. T, "Molybdenum carbide catalysts for water-gas shift", *Catalysis Letters*, v. 65, n. 4, p. 193-195, 2000.

PEMEN, A. J. M., "Conditioning of biomass derived fuel gas using plasma techniques". In: *12th European conference on biomass for energy, industry and climate protection*, Amsterdam, 2002.

PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., "A new two-constant equation of state". *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals*, v. 15, p. 59-64, 1976.

PEREIRA, R. E., *Avaliação do potencial nacional de geração de resíduos agrícolas para a produção de etanol*. Tese de Doutorado, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

PÉREZ, P., AZNAR, M.P., CABALLERO, M. A., "Hot gas cleaning and upgrading with a calcined dolomite located downstream a biomass fluidized bed gasifier operating with steam-oxygen mixtures". *Energy and Fuels*, v.11, n. 6, p. 1194-1203, 1997.

PINTO, J.C., SCHWAAB, M., BISCAIA, E. C., et al., "Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization". *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 1542-1552, 2008.

PINTO, J.C., SCHWAAB, M., "Optimum reparameterization of power function models". *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 4631 – 4635, 2008.

PTASINSKI, K. J., DEVI, L., CRAJE, M., et al., "Pretreated olivine as prospective tar removal catalyst for biomass gasifiers: catalyst characterization". *Applied Catalysis A*, v. 294, n. 68, 2005.

RANHOTRA, G. S., HADDIX, G. W., BEL, A. T., et al., "Catalysis over molybdenum carbides and nitrides – 1.Catalyst characterization". *Journal of Catalysis*, v. 108 , n. 1, 1987.

RAFFELT, K., HENRICH, E., KOEGEL, A., et al., "The BTL2 process of biomass utilization entrained-flow gasification of pyrolysed biomass slurries". *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 129 -132, 2006.

FOSCOLO, P. U., RAPAGNÀ, S., JAND, N., et al., "Steam gasification of biomass in a fluidized-bed of olivine particles". *Biomass and Bioenergy*, v. 19, p. 187-197, 2000.

RAUCH, R., HOFBAUER, H., LOEFFLER, G., et al., "Six years experience with the FICFB-gasification process". In: *Proceedings of the 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Amsterdam, p. 952-985, 2002.

RAPAGNÀ, S., VIRGINIE, K., GALLUCCI, K., et al., "Catalysts utilized to improve the quality of biomass gasification products". In: *Proceedings of the 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Amsterdam, p. 952-985, 2002.

RAPAGNÀ, S., VIRGINIE, K., GALLUCCI, K., et al., "Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: preparation, characterization and testing at real process conditions", *Catalysis Today*, v. 176, p. 163-168, 2011.

RONKKONEN, H., SIMELL, P., REINIKAINEN, M., et al., "The effect of sulphur on ZrO₂-based biomass gasification gas clean-up catalysts". *Topics in Catalysis*, v. 52, n. 8, p. 1070-1078, 2009.

RONKKONEN, H., SIMELL, P., REINIKAINEN, M., et al., "Precious metal catalysts in the clean-up of biomass gasification gas Part 1: Monometallic catalysts and their impact on gasification gas composition". *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 1457-1465, 2011.

RONKKONEN, H., SIMELL, P., NIEMELA, M., et al., "Precious metal catalysts in the clean-up of biomass gasification gas Part 2: Performance and sulphur tolerance of rhodium based catalysts". *Fuel Processing Technology*, 2011b.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R., SEHESTED, J., NORSKOV, J., "Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming". *Advances in Catalysis*, v. 47, p. 65-139, 2002.

SAITO, M., ANDERSON, R. B., "The activity of several molybdenum compounds for the methanation of CO". *Journal of Catalysis*, v. 63, n. 2, p. 438-446, 1980.

SIEDLECKI, M., NAT, K., SIMEONE, E., et al., "The first results of gas and solids characterization obtained during steam-oxygen gasification in a 100 kWth CFB gasifier". In: SAYIGH, A., *World Renewable Energy Congress IX*: Elsevier, p. 1-6, Amsterdam, 2006.

SIEDLECKI, M., SIMEONE, E., JONG, W., et al., "Characterization of gaseous and condensable components on the product gas obtained during steam-oxygen gasification of biomass in a 100 kWth CFB gasifier". In: *15th European Biomass Conference and Exhibition – From Research to Market*, p.1-8, Berlin, 2007.

SIEDLECKI, M., DE JONG, W., "Biomass gasification as the first hot step in clean syngas production process – gas quality optimization and primary tar reduction measures in a 100 kW thermal input steam-oxygen blown CFB gasifier". *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 40-62, 2011.

SILVA, V. T., OYAMA, S. T., SCHWARTZ, V., "Push-pull mechanism of hydrodenitrogenation over carbide and sulfide catalysts". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 163, p. 251-268, 2000.

SIMELL, P. A., LEPPÄLAHTI, J. K., KURKELA, E. A., "Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO₂ partial pressure". *Fuel*, v. 74, n. 6, p. 938-945, 1995.

SIMELL, P., HAKALA, N. A. K., HAARIO, H. E., et al., "Catalytic decomposition of gasification tar with benzene as the model compound". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, p. 42-51, 1997.

SIMELL, P., HIRVENSALO, E. K., SMOLANDER, V. T., "Steam reforming of gasification gas tar over dolomite with benzene as a model compound", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 1250-1257, 1999.

SIMELL, P., JUUTILAINEN, S., KRAUSE, A., "Zirconia: selective oxidation catalyst for removal of tar and ammonia from biomass gasification gas". *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 62, p. 86-92, 2006.

SING, K., EVERETT, D., HAUL, R., et al., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)". *Pure & Applied Chemistry, IUPAC*, v. 57, p. 603-619, 1985.

SING, K., "The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 187-188, p. 3-9, 2001.

SHAPIRO, S. S., WILK, M. B., "Analysis of variance test for normality (complete samples)", *Biometrika*, v. 52, p. 591-611, 1965.

SLIN'KO, M. M., JAEGER, N. I., "Oscillating heterogeneous catalytic systems" In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 86, ISBN 0-444-88891-8, 1994.

SOUSA, L. A., *Hidrotratamento de óleo vegetal utilizando carbeto de molibdênio suportado*. Dissertação (Mestrado), Programa de Engenharia Química, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SOUSA, L. A., *Hidrotratamento de óleo de girassol e ácidos graxos empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina*. Tese de doutorado, Programa de Engenharia Química, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

STEVENS, D. J., “Hot gas conditioning: recent progress with larger-scale biomass gasification systems”. *Subcontractor Report NREL/SR-510-29952*, National Renewable Energy Laboratory (NREL), EUA, Agosto de 2001.

SUTTON, D., KELLEHER, B., ROSS, J. R. H., “Review of literature on catalysts for biomass gasification”. *Fuel Process Technology*, v. 73, p. 155–173, 2001.

SWANSON, R. M., SATRIO, J. A., BROWN, R. C., et al., “Techno-economic analysis of biofuels production based on gasification”. *Technical Report NREL/TP-6A20-46587*, National Renewable Energy Laboratory (NREL), EUA, Novembro de 2010.

TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., *Síntese e Avaliação Catalítica de NbC*. Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química, Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.

TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., ROCHA, A. S., ROCHA, A. B., “Benzene adsorption on Mo₂C: A theoretical and experimental study”, *Applied Catalysis A: General*, v. 379, p. 54-60, 2010.

THAMBIMUTHU, K. V., “Gas cleaning for advanced coal-based power generation”. *IEA Coal Research*, ISBN-10: 9290292113, 1993.

THOMSON, W. J., DARUJATI, A. R. S., LAMONT, D., “Oxidation stability of Mo₂C catalysts under fuel reforming conditions”. *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 397-407, 2003.

THOMPSON, L. T., BENNETT, S. B., CHRISTOPHER, A., “Acid and base characteristics of molybdenum carbide catalysts”. *Applied Catalysis A: General*, v. 250, p. 197 - 208, 2003.

TOCK, L., GASSNER, M., MARECHAL, F., “Thermochemical production of liquid fuels from biomass: Thermo-economic modeling, process design and process integration analysis”. *Biomass and Bioenergy*, v. 34, p. 1838-1854, 2010.

TOL, M. F. H., SIERA, J. COBDEN, P. D., et al., “Oscillatory behaviour of the reduction of nitric oxide by ammonia over the Pt(100) single-crystal surface: the role of oxygen,

comparison with the NO+H₂ reaction and a general reaction mechanism for NO reduction by NH₃ over Pt". *Surface Science*, v. 274, n. 1, p. 63-81, 1992.

TOMISHIGE, K., ASADULLAH, M., KUNIMORI, K., "Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts and fluidized bed reactor". *Catalysis Today*, v. 89, p. 389–403, 2004.

TOMISHIGE, K., ASADULLAH, M., MIYAZAWA, T., et al., "A comparison of Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts with steam reforming catalysts, dolomite and inert materials as bed materials in low throughput fluidized bed gasification systems". *Biomass and Bioenergy*, v. 26, p. 269–79, 2004b.

TOMISHIGE, K., KIMURA, T., NISHIKAWA, J., et al., "Promoting effect of the interaction between Ni and CeO₂ on steam gasification of biomass", *Catalysis Communications*, v. 8, n. 7, p. 1074-1079, 2007.

US DEPARTMENT OF ENERGY (DOE), *Biomass Multi-Year Program Plan*, julho de 2014.

US DEPARTMENT OF ENERGY (DOE), *2010 Worldwide Gasification Database*. Disponível em: <<http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification-plant-databases/summary>>. Acesso em: 05/08/2015.

VAN DER DRIFT, A., BOERRIGTER, H., CODA, D., et al., "Entrained flow of gasification of biomass: Ash behavior, feeding issues and system analyses". *ECN Report, ECN-C-04-039*, Energy Center of the Netherlands, Holanda, 2004.

VAN PAASEN, S. V. B., KIEL, J. H. A., "Tar formation in a fluidized bed gasifier: impact of fuel properties and operating conditions". *ECN Report, ECN-C-04-013*, Energy Center of the Netherlands, Holanda, 2004.

VIINIKAINEN, T., RONKKONEN, H. BRADSHAW, H., et al., "Acidic and basic surface sites of zirconia-based biomass gasification gas clean-up catalysts". *Applied Catalysis A: General*, v. 362, p. 169-177, 2009.

VOLPE, L., BOUDART, M., "Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: II – Carbides". *Journal of Solid State Chemistry*, v. 59, n. 3, p. 348-356, 1985.

WANG, S., MENG, H., CHEN, L., et al., "Thermal behavior and the evolution of char structure during co-pyrolysis of platanus wood blends with different rank coals from northern China", *Fuel*, v. 158, p. 602-611, 2015.

XU, S., HU, G., LI, S., et al., "Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts". *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 375-382, 2006.

YANG, H., LI, Y., HU, J., et al., "Effect of catalysts on the reactivity and structure evolution of char in petroleum coke steam gasification", *Fuel*, v. 117, p. 1174-1180, 2014.

YUNG, M. M., JABLONSKI, W. J., MAGRINI-BAIR, K.A., "Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas". *Energy and Fuels*, v. 23, p. 1874-1887, 2009.

ZABANIOTOU, A., NEMTSOV, D. A., "Mathematical modeling and simulation approaches of agricultural residues air gasification in a bubbling fluidized bed reactor". *Chemical Engineering Journal*, v. 143, p. 10-31, 2008.

ZABANIOTOU, A., DAMARTZIS, T., "Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 266-278, 2011.

ZHANG, R., WANG, Y., BROWN, R.C., "Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO₂". *Energy Conversion and Management*, v. 48, p. 68-77, 2007.

ZHANG, L., XU, C., CHAMPAGNE, P., "Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass". *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 969-982, 2010.

ZÓBOLI, A. E. B., *Desenvolvimento de uma rotina de cálculo para o estudo do avanço de reações químicas*. Projeto Final de Curso, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

WEISZ, P. B., PRATER, C. D., "Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis". *Advances in Catalysis*, v. 6, p. 143, 1954.

Apêndice A

As Tabelas A.1, A.2 e A.3 apresentam as composições de entrada e os resultados obtidos nas simulações do equilíbrio termodinâmico, utilizando o software SimSci PRO/II 9.3.1/ 2014, onde Q é a vazão volumétrica do composto, em kmol.h^{-1} .

Tabela A.1 – Dados de entrada e saída das simulações realizadas com temperatura igual a 650 °C.

Entrada			Saída				
$Q_{\text{H}_2\text{O}}$	$Q_{\text{C}_6\text{H}_6}$	S/C	$Q_{\text{C}_6\text{H}_6}$	Q_{CO}	Q_{CO_2}	Q_{H_2}	$Q_{\text{H}_2\text{O}}$
19,4	0,6	5,4	0,0	0,8	2,8	8,2	13,0
19,3	0,7	4,6	0,0	1,1	3,1	9,4	12,0
19,2	0,8	4,0	0,0	1,5	3,3	10,5	11,1
19,1	0,9	3,5	0,0	1,9	3,5	11,6	10,2
19,0	1,0	3,2	0,0	2,3	3,7	12,7	9,3
18,9	1,1	2,9	0,0	2,8	3,8	13,7	8,5
18,8	1,2	2,6	0,0	3,4	3,8	14,6	7,8
18,7	1,3	2,4	0,0	4,0	3,8	15,5	7,1
18,6	1,4	2,2	0,0	4,6	3,8	16,4	6,4
18,5	1,5	2,1	0,0	5,3	3,7	17,2	5,8
18,4	1,6	1,9	0,0	6,0	3,6	18,0	5,2
18,3	1,7	1,8	0,0	6,7	3,5	18,8	4,6
18,2	1,8	1,7	0,0	7,5	3,3	19,5	4,1
18,1	1,9	1,6	0,0	8,3	3,1	20,2	3,6
18,0	2,0	1,5	0,0	9,1	2,9	20,9	3,1
17,9	2,1	1,4	0,0	10,0	2,6	21,5	2,7
17,8	2,1	1,4	0,0	10,4	2,5	21,8	2,5
17,7	2,3	1,3	0,0	11,8	2,0	22,7	1,9
17,6	2,3	1,3	0,0	12,2	1,9	23,0	1,6
17,5	2,5	1,2	0,0	13,6	1,4	23,9	1,1
17,4	2,6	1,1	0,0	14,1	1,2	24,1	0,9
17,3	2,7	1,1	0,0	15,6	0,6	24,9	0,5
17,2	2,8	1,0	0,0	16,1	0,4	25,2	0,3
17,1	2,9	1,0	0,1	16,9	0,1	25,6	0,0
17,0	3,0	1,0	0,1	16,9	0,1	25,4	0,0
16,9	3,1	0,9	0,3	16,8	0,0	25,3	0,0
16,8	3,2	0,9	0,4	16,7	0,0	25,1	0,0
16,7	3,3	0,8	0,5	16,6	0,0	25,0	0,0
16,6	3,4	0,8	0,6	16,5	0,0	24,8	0,0
16,5	3,5	0,8	0,8	16,4	0,0	24,7	0,0
16,4	3,6	0,8	0,8	16,3	0,0	24,5	0,0
16,3	3,6	0,7	0,9	16,2	0,0	24,4	0,0
16,2	3,8	0,7	1,1	16,1	0,0	24,2	0,0
16,1	3,9	0,7	1,2	16,0	0,0	24,1	0,0
16,0	4,0	0,7	1,3	15,9	0,0	24,0	0,0
15,9	4,1	0,6	1,5	15,8	0,0	23,8	0,0
15,8	4,2	0,6	1,6	15,7	0,0	23,7	0,0
15,7	4,3	0,6	1,7	15,6	0,0	23,5	0,0
15,6	4,4	0,6	1,8	15,5	0,0	23,4	0,0
15,5	4,5	0,6	1,9	15,4	0,0	23,2	0,0
15,4	4,6	0,6	2,0	15,3	0,0	23,1	0,0
15,3	4,7	0,5	2,1	15,2	0,0	22,9	0,0
15,2	4,8	0,5	2,2	15,1	0,0	22,8	0,0
15,1	4,9	0,5	2,4	15,0	0,0	22,6	0,0

Tabela A.2 – Dados de entrada e saída das simulações realizadas com temperatura igual a 750 °C.

Entrada			Saída				
Q _{H2O}	Q _{C6H6}	S/C	Q _{C6H6}	Q _{CO}	Q _{CO2}	Q _{H2}	Q _{H2O}
19,4	0,6	5,4	0,0	1,1	2,5	7,9	13,3
19,3	0,7	4,6	0,0	1,5	2,7	9,0	12,4
19,2	0,8	4,0	0,0	1,9	2,9	10,1	11,5
19,1	0,9	3,5	0,0	2,3	3,1	11,2	10,6
19,0	1,0	3,2	0,0	2,8	3,2	12,2	9,8
18,9	1,1	2,9	0,0	3,4	3,2	13,1	9,1
18,8	1,2	2,6	0,0	4,0	3,2	14,0	8,4
18,7	1,3	2,4	0,0	4,6	3,2	14,9	7,7
18,6	1,4	2,2	0,0	5,2	3,2	15,8	7,0
18,5	1,5	2,1	0,0	5,9	3,1	16,6	6,4
18,4	1,6	1,9	0,0	6,6	3,0	17,4	5,8
18,3	1,7	1,8	0,0	7,3	2,9	18,2	5,2
18,2	1,8	1,7	0,0	8,1	2,7	18,9	4,7
18,1	1,9	1,6	0,0	8,9	2,5	19,6	4,2
18,0	2,0	1,5	0,0	9,6	2,4	20,4	3,6
17,9	2,1	1,4	0,0	10,5	2,1	21,0	3,2
17,8	2,1	1,4	0,0	10,8	2,0	21,3	2,9
17,7	2,3	1,3	0,0	12,1	1,7	22,4	2,2
17,6	2,3	1,3	0,0	12,6	1,5	22,6	2,0
17,5	2,5	1,2	0,0	13,9	1,1	23,6	1,4
17,4	2,6	1,1	0,0	14,4	0,9	23,9	1,2
17,3	2,7	1,1	0,0	15,7	0,5	24,8	0,6
17,2	2,8	1,0	0,0	16,2	0,3	25,1	0,4
17,1	2,9	1,0	0,1	17,1	0,0	25,6	0,0
17,0	3,0	1,0	0,1	17,0	0,0	25,5	0,0
16,9	3,1	0,9	0,3	16,9	0,0	25,3	0,0
16,8	3,2	0,9	0,4	16,8	0,0	25,2	0,0
16,7	3,3	0,8	0,5	16,7	0,0	25,0	0,0
16,6	3,4	0,8	0,6	16,6	0,0	24,9	0,0
16,5	3,5	0,8	0,8	16,5	0,0	24,7	0,0
16,4	3,6	0,8	0,8	16,4	0,0	24,6	0,0
16,3	3,6	0,7	0,9	16,3	0,0	24,4	0,0
16,2	3,8	0,7	1,1	16,2	0,0	24,3	0,0
16,1	3,9	0,7	1,2	16,1	0,0	24,1	0,0
16,0	4,0	0,7	1,3	16,0	0,0	24,0	0,0
15,9	4,1	0,6	1,5	15,9	0,0	23,8	0,0
15,8	4,2	0,6	1,6	15,8	0,0	23,7	0,0
15,7	4,3	0,6	1,7	15,7	0,0	23,5	0,0
15,6	4,4	0,6	1,8	15,6	0,0	23,4	0,0
15,5	4,5	0,6	1,9	15,5	0,0	23,2	0,0
15,4	4,6	0,6	2,0	15,4	0,0	23,1	0,0
15,3	4,7	0,5	2,1	15,3	0,0	22,9	0,0
15,2	4,8	0,5	2,2	15,2	0,0	22,8	0,0
15,1	4,9	0,5	2,4	15,1	0,0	22,6	0,0

Tabela A.3 – Dados de entrada e saída das simulações realizadas com temperatura igual a 850 °C.

Entrada			Saída				
Q _{H2O}	Q _{C6H6}	S/C	Q _{C6H6}	Q _{CO}	Q _{CO2}	Q _{H2}	Q _{H2O}
19,4	0,6	5,4	0,0	1,3	2,3	7,7	13,5
19,3	0,7	4,6	0,0	1,8	2,4	8,7	12,7
19,2	0,8	4,0	0,0	2,2	2,6	9,8	11,8
19,1	0,9	3,5	0,0	2,7	2,7	10,8	11,0
19,0	1,0	3,2	0,0	3,3	2,7	11,7	10,3
18,9	1,1	2,9	0,0	3,8	2,8	12,7	9,5
18,8	1,2	2,6	0,0	4,4	2,8	13,6	8,8
18,7	1,3	2,4	0,0	5,1	2,7	14,4	8,2
18,6	1,4	2,2	0,0	5,7	2,7	15,3	7,5
18,5	1,5	2,1	0,0	6,4	2,6	16,1	6,9
18,4	1,6	1,9	0,0	7,1	2,5	16,9	6,3
18,3	1,7	1,8	0,0	7,8	2,4	17,7	5,7
18,2	1,8	1,7	0,0	8,5	2,3	18,5	5,1
18,1	1,9	1,6	0,0	9,3	2,1	19,2	4,6
18,0	2,0	1,5	0,0	10,1	1,9	19,9	4,1
17,9	2,1	1,4	0,0	10,8	1,8	20,7	3,5
17,8	2,1	1,4	0,0	11,2	1,7	20,9	3,3
17,7	2,3	1,3	0,0	12,4	1,4	22,1	2,5
17,6	2,3	1,3	0,0	12,8	1,2	22,4	2,3
17,5	2,5	1,2	0,0	14,1	0,9	23,4	1,6
17,4	2,6	1,1	0,0	14,5	0,8	23,7	1,3
17,3	2,7	1,1	0,0	15,8	0,4	24,7	0,7
17,2	2,8	1,0	0,0	16,3	0,3	25,0	0,4
17,1	2,9	1,0	0,1	17,1	0,0	25,6	0,0
17,0	3,0	1,0	0,1	17,0	0,0	25,5	0,0
16,9	3,1	0,9	0,3	16,9	0,0	25,3	0,0
16,8	3,2	0,9	0,4	16,8	0,0	25,2	0,0
16,7	3,3	0,8	0,5	16,7	0,0	25,0	0,0
16,6	3,4	0,8	0,6	16,6	0,0	24,9	0,0
16,5	3,5	0,8	0,8	16,5	0,0	24,7	0,0
16,4	3,6	0,8	0,8	16,4	0,0	24,6	0,0
16,3	3,6	0,7	0,9	16,3	0,0	24,4	0,0
16,2	3,8	0,7	1,1	16,2	0,0	24,3	0,0
16,1	3,9	0,7	1,2	16,1	0,0	24,1	0,0
16,0	4,0	0,7	1,3	16,0	0,0	24,0	0,0
15,9	4,1	0,6	1,5	15,9	0,0	23,8	0,0
15,8	4,2	0,6	1,5	15,8	0,0	23,7	0,0
15,7	4,3	0,6	1,6	15,7	0,0	23,5	0,0
15,6	4,4	0,6	1,8	15,6	0,0	23,4	0,0
15,5	4,5	0,6	1,9	15,5	0,0	23,2	0,0
15,4	4,6	0,6	2,0	15,4	0,0	23,1	0,0
15,3	4,7	0,5	2,1	15,3	0,0	22,9	0,0
15,2	4,8	0,5	2,2	15,2	0,0	22,8	0,0
15,1	4,9	0,5	2,4	15,1	0,0	22,6	0,0

Apêndice B

A Tabela B.1 apresenta os resultados dos experimentos de reforma a vapor do benzeno, onde T é a temperatura; GHSV é a velocidade espacial; SC é a razão molar vapor/carbono; t é o tempo de reação; X é a conversão do benzeno; H₂/CO é a razão molar H₂/CO no gás produzido; H₂, CO, CO₂ e CH₄ são as os teores (% mol) de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano no gás produzido, em base seca e isenta de benzeno e inertes.

Tabela B.1 - Resultados dos experimentos de reforma a vapor do benzeno

T, °C	SC	GHSV, min ⁻¹	t, h	X, %	H ₂ /CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
650	1	403	0,5	16,5	4,7	72,4	15,5	11	1,1
650	1	403	2	13,3	3,5	62,6	17,9	18,1	1,3
650	1	403	3,5	11,5	3,7	61	16,6	21,3	1,1
650	1	403	5	10,6	3,4	61,8	18,3	19,3	0,5
650	1	403	6,5	12,6	3,5	63,6	18	17,9	0,5
650	1	403	8	13,2	2,9	59,2	20,7	19,8	0,4
650	1	403	9,5	12,1	2,8	63,6	22,5	13,1	0,7
650	1	403	11	9,6	2,8	54,4	19,3	24,9	1,4
650	1	403	12,5	13,9	3,1	61,2	19,5	18,8	0,5
650	1	403	14	12,3	3,3	64,6	19,7	15,5	0,3
650	1	403	15,5	9,9	3,3	65,5	19,7	14,6	0,2
650	1	403	17	8,1	3,0	64	21,1	14,5	0,4
650	1	403	18,5	10,5	3,9	65,8	16,9	16,7	0,6
650	1	403	20	8,8	2,9	63,3	21,9	14,7	0,1
650	1	232	0,5	60,7	4,7	69,4	14,9	14,3	1,3
650	1	232	2	25,5	4,9	73,6	15	11	0,4
650	1	232	3,5	26,4	4,3	69,4	16,1	13,6	0,8
650	1	232	5	23,2	4,4	73,7	16,8	9,5	0
650	1	232	6,5	26,4	3,4	67,5	19,9	12,6	0
650	1	232	8	33,8	3,4	69,2	20,4	10,4	0
650	1	232	9,5	16,6	3,6	69,3	19,5	11,2	0
650	1	232	11	27,8	3,9	66	16,8	17,2	0
650	1	232	12,5	17,9	3,1	61,9	20,2	15,8	2,1
650	1	232	14	21,3	3,0	59,7	20,2	20,1	0
650	1	232	15,5	25,5	3,7	63,1	16,9	20	0
650	1	232	17	29,4	2,9	63,4	21,5	15,2	0
650	1	232	18,5	29,4	2,5	59,3	24,2	16,5	0
650	1	232	20	24,9	3,1	65,2	21,2	13,6	0

Tabela B.1 (cont.) - Resultados dos experimentos de reforma a vapor do benzeno

T, °C	SC	GHSV, min ⁻¹	t, h	X, %	H ₂ /CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
650	3	232	3,5	12	2,2	55,3	24,7	18,4	1,6
650	3	232	5	19	2,7	62,8	23,4	13,3	0,5
650	3	232	6,5	19,4	2,5	63,4	25,1	10,6	0,8
650	3	232	9,5	25,5	1,9	51,3	26,7	20,5	1,5
650	3	232	11	11,1	1,9	55	28,9	14,9	1,2
650	3	232	12,5	14,9	1,8	54,4	29,7	14,7	1,2
650	3	232	14	20,6	1,8	51,2	28	19,5	1,3
650	3	232	15,5	14	1,9	54,6	29	14,9	1,4
650	3	232	18,5	7,8	1,7	52,9	30,6	15,7	0,8
650	3	232	21,5	9,5	1,6	50,8	31,2	16,9	1,1
650	3	403	0,5	3,4	2,9	66,7	22,8	9,2	1,4
650	3	403	2	8,6	2,9	65,9	22,7	9,5	1,9
650	3	403	5	17,4	2,2	59	26,3	13,2	1,5
650	3	403	6,5	15,9	2,6	63,6	24,1	11,1	1,2
650	3	403	8	14,2	2,6	62,9	24,6	10,7	1,9
650	3	403	9,5	9,6	4,3	74,8	17,5	6,3	1,5
650	3	403	11	8,9	2,6	61,3	23,3	13,8	1,5
650	3	403	12,5	16,3	2,6	57,2	21,6	20	1,2
650	3	403	14	0,4	3,2	63	19,8	16,3	0,9
650	3	403	15,5	14,9	3,0	65,3	21,8	11,5	1,4
650	3	403	17	9,8	2,7	66,2	24,3	7,8	1,7
650	3	403	18,5	13	2,9	66,8	22,7	10	0,5
650	3	403	20	15,5	2,9	66,4	22,7	10	0,9
750	2	317,5	0,5	45,9	4,9	70,6	14,3	14	1,1
750	2	317,5	2	49,9	4,3	70,9	16,5	12	0,6
750	2	317,5	3,5	42	4,6	72,1	15,6	11,7	0,7
750	2	317,5	6,5	37,9	4,5	70,2	15,7	13,5	0,6
750	2	317,5	8	34,7	4,6	69,2	15,2	14,9	0,6
750	2	317,5	9,5	30,8	5,2	70,8	13,7	14,9	0,5
750	2	317,5	11	46,3	4,5	71,8	16	11,8	0,4
750	2	317,5	12,5	38,6	4,7	71,5	15,2	12,8	0,6
750	2	317,5	14	19,7	4,9	70,9	14,4	13,6	1
750	2	317,5	15,5	41,5	5,1	69,8	13,7	15,7	0,8
750	2	317,5	17	49,7	4,3	71	16,4	12,1	0,5
750	2	317,5	18,5	36,9	4,3	69,4	16,1	13,7	0,9
750	2	317,5	20	22,8	5,2	73,8	14,3	11,4	0,5
750	2	317,5	2	30	4,5	71	15,8	12,4	0,9
750	2	317,5	3,5	28,2	3,7	69,6	19	11,2	0,2
750	2	317,5	5	31,7	3,5	69,3	20	10,6	0,1
750	2	317,5	6,5	30,4	3,8	68,9	18,1	12,5	0,5
750	2	317,5	8	30,1	3,8	69,1	18,4	12,3	0,3

Tabela B.1 (cont.) - Resultados dos experimentos de reforma a vapor do benzeno

T, °C	SC	GHSV, min ⁻¹	t, h	X, %	H ₂ /CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
750	2	317,5	9,5	18,3	3,9	70,4	17,9	11,6	0,1
750	2	317,5	11	16,4	3,8	67,4	17,9	14,3	0,4
750	2	317,5	12,5	25,4	3,8	69,5	18,5	11,6	0,4
750	2	317,5	14	26	4,2	74,5	17,7	7,6	0,2
750	2	317,5	15,5	27,5	3,8	70,3	18,7	10,4	0,5
750	2	317,5	17	27,7	4,2	70,4	16,7	12,8	0,2
750	2	317,5	18,5	28,8	4,5	69,6	15,5	14,6	0,2
750	2	317,5	20	35,5	4,1	70,6	17,2	11,6	0,6
750	2	317,5	0,5	13,7	4,9	72,4	14,8	11,4	1,5
750	2	317,5	2	21,4	4,7	73,7	15,6	9,7	1
750	2	317,5	3,5	7,9	4,9	73,5	15,1	10,3	1,1
750	2	317,5	5	5,6	4,3	70,8	16,6	11,9	0,6
750	2	317,5	6,5	32,3	4,9	74,1	15,2	10	0,8
750	2	317,5	8	20,4	4,5	72,2	16,2	11	0,6
750	2	317,5	11	8,2	5,3	72,9	13,8	12,2	1,1
750	2	317,5	12,5	19,4	4,6	74	16	8,9	1,1
750	2	317,5	14	14,4	5,4	72,5	13,5	12,8	1,2
750	2	317,5	17	31,4	4,6	70,2	15,3	13,4	1,1
750	2	317,5	18,5	22,9	6,0	76,3	12,7	10	1
750	2	317,5	20	37,4	5,7	77,7	13,7	7,3	1,3
850	1	232	0,5	41,5	5,1	71,7	14,1	12,9	1,3
850	1	232	2	42,6	9,1	78,2	8,6	11,7	1,5
850	1	232	5	32,5	12,5	83,6	6,7	8,3	1,4
850	1	232	6,5	12	10,7	82,1	7,7	9,1	1,1
850	1	232	8	89,7	7,0	61,8	8,8	29	0,4
850	1	232	9,5	100	7,0	59,2	8,5	31,7	0,5
850	1	232	11	100	6,8	70,4	10,4	19	0,3
850	1	232	12,5	100	5,7	58,8	10,3	30,7	0,3
850	1	232	14	100	6,1	58,5	9,6	31,7	0,2
850	1	232	15,5	63,8	6,3	62,1	9,8	27,7	0,4
850	1	232	17	40	5,4	63,8	11,8	23,9	0,5
850	1	232	18,5	60,2	6,7	60,3	9	30,4	0,2
850	1	232	20	41,4	6,2	66,3	10,7	22,6	0,5
850	1	403	0,5	33,2	4,5	71,2	16	11,8	1
850	1	403	2	31,9	4,5	70,7	15,6	13	0,6
850	1	403	3,5	29,8	5,0	73,1	14,5	11,8	0,6
850	1	403	5	28,6	5,5	74,8	13,7	10,9	0,7
850	1	403	6,5	24,5	6,6	77	11,6	10,6	0,9
850	1	403	8	29,2	5,9	76	12,8	10,6	0,6
850	1	403	9,5	29,8	7,1	77,7	11	10,4	0,9
850	1	403	11	26,1	7,5	78,4	10,4	10,5	0,7

Tabela B.1 (cont.) - Resultados dos experimentos de reforma a vapor do benzeno

T, °C	SC	GHSV, min ⁻¹	t, h	X, %	H ₂ /CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
850	1	403	2	31,9	4,5	70,7	15,6	13	0,6
850	1	403	3,5	29,8	5,0	73,1	14,5	11,8	0,6
850	1	403	5	28,6	5,5	74,8	13,7	10,9	0,7
850	1	403	6,5	24,5	6,6	77	11,6	10,6	0,9
850	1	403	8	29,2	5,9	76	12,8	10,6	0,6
850	1	403	9,5	29,8	7,1	77,7	11	10,4	0,9
850	1	403	11	26,1	7,5	78,4	10,4	10,5	0,7
850	1	403	2	31,9	4,5	70,7	15,6	13	0,6
850	1	403	3,5	29,8	5,0	73,1	14,5	11,8	0,6
850	1	403	5	28,6	5,5	74,8	13,7	10,9	0,7
850	1	403	6,5	24,5	6,6	77	11,6	10,6	0,9
850	1	403	8	29,2	5,9	76	12,8	10,6	0,6
850	1	403	9,5	29,8	7,1	77,7	11	10,4	0,9
850	1	403	11	26,1	7,5	78,4	10,4	10,5	0,7
850	1	403	2	31,9	4,5	70,7	15,6	13	0,6
850	1	403	3,5	29,8	5,0	73,1	14,5	11,8	0,6
850	1	403	5	28,6	5,5	74,8	13,7	10,9	0,7
850	1	403	6,5	24,5	6,6	77	11,6	10,6	0,9
850	1	403	8	29,2	5,9	76	12,8	10,6	0,6
850	1	403	9,5	29,8	7,1	77,7	11	10,4	0,9
850	1	403	11	26,1	7,5	78,4	10,4	10,5	0,7
850	1	403	2	31,9	4,5	70,7	15,6	13	0,6
850	1	403	3,5	29,8	5,0	73,1	14,5	11,8	0,6
850	1	403	5	28,6	5,5	74,8	13,7	10,9	0,7
850	1	403	6,5	24,5	6,6	77	11,6	10,6	0,9
850	1	403	8	29,2	5,9	76	12,8	10,6	0,6
850	1	403	9,5	29,8	7,1	77,7	11	10,4	0,9
850	1	403	11	26,1	7,5	78,4	10,4	10,5	0,7
850	1	403	2	31,9	4,5	70,7	15,6	13	0,6

Apêndice C

Para determinar se as reações de reforma a vapor do benzeno foram limitadas por transferência interna de massa, foi empregado o critério de Weisz – Prater (WEISZ e PRATER, 1954). Trata-se de um método desenvolvido para estimar o efeito da difusão nos poros em reações com catálise heterogênea, descrito pela Equação C.1

$$C_{WP} = \frac{-r_A(obs) \cdot \rho_c \cdot R^2}{D_e \cdot C_{AS}} \quad (C.1)$$

onde - r_A (obs) é a taxa de reação observada, em $\text{kmol.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$; ρ_c é a massa específica do catalisador, em kg.m^{-3} ; R é o raio da partícula de catalisador, em m; D_e é a difusividade efetiva, em $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$; e C_{AS} é a concentração do reagente A na superfície da partícula de catalisador, em kmol.m^{-3} .

O efeito da transferência interna de massa pode ser desconsiderado se o valor do critério de Weisz – Prater for inferior a 1.

A taxa de reação foi calculada de acordo com a Equação B.2, utilizando os dados experimentais obtidos na condição que resultou na maior conversão do benzeno ($T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$, $S/C = 3$; $\text{GHSV} = 232 \text{ min}^{-1}$).

$$-r_A(obs) = \frac{-\ln(1 - X)}{\frac{W}{F}} \quad (C.2)$$

onde X é a conversão do benzeno (igual a 0,689); W é a massa de catalisador (igual a 3.10^{-4} kg) e F é a vazão molar (igual a $4,2.10^{-8}$ kmol.s^{-1}).

Logo,

$$-r_A(obs) = 1,6.10^{-4} \text{ kmol.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

Para o cálculo da difusividade efetiva, foi utilizada a Equação B.3

$$D_e = \frac{D_{AB} \cdot \phi_p \cdot \sigma_c}{\tau} \quad (\text{C.3})$$

onde D_{AB} é a difusividade de A em B, em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; ϕ_p é a porosidade; σ_c é o fator de constrição; e τ é a tortuosidade.

Foram empregados valores típicos de porosidade, fator de constrição e tortuosidade (FOGLER, 2005), a saber:

$$\sigma_c = 0,8$$

$$\phi_p = 0,4$$

$$\tau = 3,0$$

A difusividade do benzeno (reagente) no argônio (componente mais abundante na carga) à temperatura de 1123 K (ponto central do plano experimental) foi calculada a partir da Equação B.4.

$$D_T = D_{ref} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^\alpha \quad (\text{C.4})$$

Em que D_T é a difusividade à temperatura T, D_{ref} é a difusividade à temperatura de referência e α é uma constante que depende do par de componentes da mistura.

Para este cálculo, foram utilizados os valores de difusividade relatados por HARGROVE & SAWYER (1967), para o par benzeno – argônio:

$$\alpha = 1,43$$

$$D_{273} = 0,00933 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Assim:

$$D_{bz,ar} = 0,00933 \left(\frac{1123}{273} \right)^{1,43} = 7,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Com este valor, foi calculada a difusividade efetiva, de acordo com a Equação C.3:

$$D_e = \frac{7,05 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4 \cdot 0,8}{3,0} = 5,06 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

A Tabela C.1 apresenta os parâmetros utilizados e o resultado do cálculo do critério de Weisz – Prater. O valor obtido foi igual a 0,03. Portanto, pode-se considerar que os efeitos de difusão interna não são significativos na condição de maior conversão do benzeno. Como os efeitos difusivos tendem a aumentar com o aumento da conversão, é razoável assumir que este resultado seja extensivo ao restante do plano.

Tabela C.1 – Cálculo do critério de Weisz - Prater.

$r_A =$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$\text{kmol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\rho_c =$	640	$\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$R =$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	m
$D_e =$	$3,40 \cdot 10^{-5}$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$C_{As} =$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
$C_{wp} =$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	Adimensional

Para avaliar a existência de efeitos de difusão externa, foi utilizado o Critério de Mears, conforme a Equação C.5

$$C_{Mears} = \frac{-r_A(\text{obs}) \cdot \rho_b \cdot R \cdot n}{k_c \cdot C_{Ab}} \quad (\text{C.5})$$

onde ρ_b é a densidade bulk do catalisador, em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; n é a ordem de reação; k_c é o coeficiente de transferência de massa, em $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; e C_{Ab} é a concentração de A *bulk*.

Para que os efeitos difusionais externos possam ser desconsiderados, o valor do Critério de Mears deve ser inferior a 0,15.

Para o cálculo de k_c , foi utilizada a correlação de Thoenes - Kramers (FOGLER, 2005), conforme as Equações C.6, C.7, C.8 e C.9.

$$k_c = \left(\frac{1 - \phi_p}{\phi_p} \right) \left(\frac{D_{AB}}{d_p} \right) S_h' \quad (\text{C.6})$$

$$S_h' = (\text{Re}')^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{C.7})$$

$$\text{Re} = \frac{2.U.R}{\nu} \quad (\text{C.8})$$

$$S_c = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (\text{C.9})$$

onde d_p é o diâmetro da partícula, em m; S_h é o número de Sherwood; Re é o número de Reynolds; Sc é o número de Schmidt; U é a velocidade superficial do gás, em m.s^{-1} ; e ν é a viscosidade cinemática, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$.

A Tabela C.2 apresenta os valores dos parâmetros utilizados e o resultado obtido para o Critério de Mears. Verifica-se que o valor obtido ($3,23.10^{-3}$) é inferior a 0,15. Sendo assim, pode-se considerar que os efeitos de difusão externa não são significativos.

Tabela C.2 – Cálculo do Critério de Mears.

$r_A =$	$1,60.10^{-4}$	$\text{kmol.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$
$k_c =$	2,15	m/s
$n =$	1	Adimensional
$R =$	$1,70.10^{-5}$	m
$d_p =$	$3,40.10^{-5}$	m
$\rho_b =$	448	kg.m^{-3}
$C_{AB} =$	$1,8.10^{-4}$	kmol.m^{-3}
$\nu =$	$1,29.10^{-7}$	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
$U =$	$5,02.10^{-2}$	m.s^{-1}
$\text{Re} =$	13,20	Adimensional
$\text{Sc} =$	$1,84.10^{-3}$	Adimensional
$S_h' =$	$4,45.10^{-1}$	Adimensional
$C_{\text{Mears}} =$	$3,23.10^{-3}$	Adimensional

Apêndice D

As Tabelas D.1 a D.11 apresentam os valores das correlações entre as variáveis dependentes em cada teste de reforma a vapor do benzeno, conforme o plano experimental apresentado na Tabela 3.4. Estes valores foram calculados pelo software Statistica ®, empregando a equação 4.15. As correlações que apresentam módulo igual ou superior a 0,7 foram consideradas elevadas e estão destacadas em negrito nas tabelas.

T = 650 °C; S/C = 1; GHSV = 403 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	-0,6885	-0,4655	-0,0659	0,5592	-0,1643	-0,6482
X	-0,6885	1,0000	0,5534	0,3808	-0,4689	-0,1896	0,3346
H ₂ CO	-0,4655	0,5534	1,0000	0,7283	-0,8807	-0,3405	0,3383
H ₂	-0,0659	0,3808	0,7283	1,0000	-0,3367	-0,8834	-0,2014
CO	0,5592	-0,4689	-0,8807	-0,3367	1,0000	-0,1348	-0,5284
CO ₂	-0,1643	-0,1896	-0,3405	-0,8834	-0,1348	1,0000	0,3991
CH ₄	-0,6482	0,3346	0,3383	-0,2014	-0,5284	0,3991	1,0000

Tabela D.1 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 650; 1; 403.

T = 650 °C; S/C = 1; GHSV = 232 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	-0,3865	-0,8399	-0,8045	0,7686	0,5478	-0,3170
X	-0,3865	1,0000	0,3512	0,1747	-0,3159	-0,0314	0,2284
H ₂ CO	-0,8399	0,3512	1,0000	0,8239	-0,9578	-0,3976	0,2149
H ₂	-0,8045	0,1747	0,8239	1,0000	-0,6759	-0,8265	-0,0163
CO	0,7686	-0,3159	-0,9578	-0,6759	1,0000	0,1665	-0,2573
CO ₂	0,5478	-0,0314	-0,3976	-0,8265	0,1665	1,0000	0,0360
CH ₄	-0,3170	0,2284	0,2149	-0,0163	-0,2573	0,0360	1,0000

Tabela D.2 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 650; 1; 232.

T = 650 °C; S/C = 3; GHSV = 232 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	-0,4733	-0,8235	-0,6622	0,9303	0,1726	0,0082
X	-0,4733	1,0000	0,4006	0,1991	-0,5604	0,1868	0,0804
H ₂ CO	-0,8235	0,4006	1,0000	0,9103	-0,9159	-0,5111	-0,4547
H ₂	-0,6622	0,1991	0,9103	1,0000	-0,7119	-0,8097	-0,6344
CO	0,9303	-0,5604	-0,9159	-0,7119	1,0000	0,1685	0,1630
CO ₂	0,1726	0,1868	-0,5111	-0,8097	0,1685	1,0000	0,6977
CH ₄	0,0082	0,0804	-0,4547	-0,6344	0,1630	0,6977	1,0000

Tabela D.3 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 650; 3; 403.

T = 650 °C; S/C = 3; GHSV = 403 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	0,1976	0,1404	0,0730	-0,1930	0,0890	-0,5713
X	0,1976	1,0000	-0,4169	-0,3010	0,4417	0,0880	-0,0078
H ₂ CO	0,1404	-0,4169	1,0000	0,8458	-0,9033	-0,4326	-0,1500
H ₂	0,0730	-0,3010	0,8458	1,0000	-0,5646	-0,8382	-0,0013
CO	-0,1930	0,4417	-0,9033	-0,5646	1,0000	0,0314	0,2479
CO ₂	0,0890	0,0880	-0,4326	-0,8382	0,0314	1,0000	-0,2574
CH ₄	-0,5713	-0,0078	-0,1500	-0,0013	0,2479	-0,2574	1,0000

Tabela D.4 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 650; 3; 232.

T = 750 °C; S/C = 2; GHSV = 317,5 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	-0,4335	0,1395	0,1510	-0,1160	-0,0224	-0,1640
X	-0,4335	1,0000	-0,5845	-0,2059	0,5680	-0,1798	-0,1411
H ₂ CO	0,1395	-0,5845	1,0000	0,3564	-0,9505	0,3184	0,1571
H ₂	0,1510	-0,2059	0,3564	1,0000	-0,0626	-0,7632	-0,3820
CO	-0,1160	0,5680	-0,9505	-0,0626	1,0000	-0,5854	-0,3017
CO ₂	-0,0224	-0,1798	0,3184	-0,7632	-0,5854	1,0000	0,3987
CH ₄	-0,1640	-0,1411	0,1571	-0,3820	-0,3017	0,3987	1,0000

Tabela D.5 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 750; 2; 317,5; 1.

T = 750 °C; S/C = 2; GHSV = 317,5 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	0,0423	0,3857	0,2115	-0,3630	0,0640	-0,1212
X	0,0423	1,0000	0,1560	0,1751	-0,0495	-0,1600	0,2934
H ₂ CO	0,3857	0,1560	1,0000	0,5040	-0,9447	0,1702	0,3094
H ₂	0,2115	0,1751	0,5040	1,0000	-0,2249	-0,7558	-0,0161
CO	-0,3630	-0,0495	-0,9447	-0,2249	1,0000	-0,4575	-0,3730
CO ₂	0,0640	-0,1600	0,1702	-0,7558	-0,4575	1,0000	0,1566
CH ₄	-0,1212	0,2934	0,3094	-0,0161	-0,3730	0,1566	1,0000

Tabela D.6 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 750; 2; 317,5; 2.

T = 750 °C; S/C = 2; GHSV = 317,5 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	0,5324	0,6068	0,4061	-0,5688	-0,1254	0,1561
X	0,5324	1,0000	0,3117	0,4576	-0,1744	-0,4374	0,0989
H ₂ CO	0,6068	0,3117	1,0000	0,7527	-0,9625	-0,3105	0,4980
H ₂	0,4061	0,4576	0,7527	1,0000	-0,5679	-0,8528	0,2804
CO	-0,5688	-0,1744	-0,9625	-0,5679	1,0000	0,0659	-0,5364
CO ₂	-0,1254	-0,4374	-0,3105	-0,8528	0,0659	1,0000	-0,1049
CH ₄	0,1561	0,0989	0,4980	0,2804	-0,5364	-0,1049	1,0000

Tabela D.7 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 750; 2; 317,5; 3.

T = 850 °C; S/C = 1; GHSV = 232 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	0,2175	-0,4541	-0,6348	0,0896	0,6580	-0,8020
X	0,2175	1,0000	-0,4865	-0,7237	0,0419	0,7509	-0,6954
H ₂ CO	-0,4541	-0,4865	1,0000	0,7999	-0,8018	-0,6648	0,6308
H ₂	-0,6348	-0,7237	0,7999	1,0000	-0,3078	-0,9784	0,8638
CO	0,0896	0,0419	-0,8018	-0,3078	1,0000	0,1067	-0,1297
CO ₂	0,6580	0,7509	-0,6648	-0,9784	0,1067	1,0000	-0,8885
CH ₄	-0,8020	-0,6954	0,6308	0,8638	-0,1297	-0,8885	1,0000

Tabela D.8 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 850; 1; 232.

T = 850 °C; S/C =1; GHSV = 403 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	-0,8900	0,6583	0,3859	-0,7277	0,4377	-0,4209
X	-0,8900	1,0000	-0,4537	-0,2044	0,5415	-0,5199	0,3658
H ₂ CO	0,6583	-0,4537	1,0000	0,9218	-0,9920	-0,2906	-0,1358
H ₂	0,3859	-0,2044	0,9218	1,0000	-0,8955	-0,6231	0,0037
CO	-0,7277	0,5415	-0,9920	-0,8955	1,0000	0,2152	0,1731
CO ₂	0,4377	-0,5199	-0,2906	-0,6231	0,2152	1,0000	-0,4283
CH ₄	-0,4209	0,3658	-0,1358	0,0037	0,1731	-0,4283	1,0000

Tabela D.9 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 850; 1; 403.

T = 850 °C; S/C =3; GHSV = 232 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	0,1531	0,9721	0,4971	-0,9616	0,2123	-0,9274
X	0,1531	1,0000	0,1119	0,1525	-0,0191	-0,1333	0,0237
H ₂ CO	0,9721	0,1119	1,0000	0,5934	-0,9533	0,0831	-0,8586
H ₂	0,4971	0,1525	0,5934	1,0000	-0,3477	-0,7368	-0,4787
CO	-0,9616	-0,0191	-0,9533	-0,3477	1,0000	-0,3605	0,8566
CO ₂	0,2123	-0,1333	0,0831	-0,7368	-0,3605	1,0000	-0,2047
CH ₄	-0,9274	0,0237	-0,8586	-0,4787	0,8566	-0,2047	1,0000

Tabela D.10 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 850; 3; 232.

T = 850 °C; S/C =3; GHSV = 403 min ⁻¹							
Variável	t, h	X	H ₂ CO	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄
t, h	1,0000	-0,4352	-0,6823	0,4507	0,7945	-0,4180	-0,9588
X	-0,4352	1,0000	0,3385	0,3000	-0,0962	-0,4240	0,4151
H ₂ CO	-0,6823	0,3385	1,0000	0,0586	-0,8581	0,0813	0,6495
H ₂	0,4507	0,3000	0,0586	1,0000	0,4062	-0,9588	-0,5330
CO	0,7945	-0,0962	-0,8581	0,4062	1,0000	-0,5300	-0,8065
CO ₂	-0,4180	-0,4240	0,0813	-0,9588	-0,5300	1,0000	0,4860
CH ₄	-0,9588	0,4151	0,6495	-0,5330	-0,8065	0,4860	1,0000

Tabela D.11 – Correlações entre as variáveis de resposta na condição 850; 3; 403.