



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**  
**DOUTORADO MULTI-INSTITUCIONAL EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

**OXIDAÇÃO PARCIAL E REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO**  
**ACÉTICO EM PRESENÇA DE CATALISADORES DO TIPO**  
 **$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  E RÓDIO SUPORTADOS**

**ROBERTO BATISTA DA SILVA JUNIOR**

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Soraia Teixeira Brandão

Co-Orientador: Prof. Dr. Fábio Bellot Noronha

Salvador – Bahia

2015



**ROBERTO BATISTA DA SILVA JUNIOR**

**OXIDAÇÃO PARCIAL E REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO  
ACÈTICO EM PRESENÇA DE CATALISADORES DO TIPO  
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  E RÓDIO SUPOSTADOS**

**Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Bahia, Doutorado Multi-Institucional em Engenharia Química UFBA/UNIFACS, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.**

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Soraia Teixeira Brandão

Co-Orientador: Prof. Dr. Fábio Bellot Noronha

Salvador – Bahia

2015

---

S586 Silva Junior, Roberto Batista da

Oxidação parcial e reforma a vapor do ácido acético em presença de catalisadores do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  e ródio suportados. / Roberto Batista da Silva Junior. – Salvador, 2015. 148 f. : il. color.

Orientador : Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão.

Co-orientador : Prof. Dr. Fábio Bellot Noronha.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2015.

1. Perovskitas. 2. Ródio. 3. Biomassa. 4. Pirólise. 5. Ácido acético. I. Brandão, Soraia Teixeira. II. Noronha, Fábio Bellot. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD : 660.2

---



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese "OXIDAÇÃO PARCIAL E REFORMA A VAPOR DO ÁCIDO ACÉTICO EM PRESENÇA DE CATALISADORES DO TIPO  $La_{1-x}Ca_xNiO_3$  E RÓDIO SUPORTADOS ", de **Roberto Batista da Silva Junior** como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Salvador Ba, 18 de setembro de 2015.

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão  
(Orientadora-UFBA)

Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Pires  
(UFBA)

Prof. Dr. Roger Thomas François Frety  
(UNIFACS)

Profa. Dra. Alessandra Beretta  
(POLIMI)

Profa. Dra. Marluce Oliveira da Guarda Souza  
(UNEB)

Prof. Dr. Fabio Bellot Noronha  
(INT)

# DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Roberto e Cássia.

A minha querida orientadora e amiga, Soraia Teixeira Brandão.

Aos meus orientadores Fábio Bellot Noronha, Alessandra Beretta e Gianpiero Groppi

A miei tesisti Flavio Guglielmi e Peng He!

## AGRADECIMENTOS

Nestes dez anos são inúmeras as pessoas que passaram por aqui e que deixaram algum tipo de ensinamento. Agradeço a todos estes e os presenteio com este trabalho. A finalização deste trabalho para os amigos é sem sombra de dúvida o máximo que posso oferecer.

Soraia, espero ter conseguido fazer de meu cada dia nestes dez anos uma oportunidade de dizer o quanto sou grato por todos os seus ensinamentos, apoio e a sua paciência. Sem dúvida, a paciência do mestre é essencial na formação do pupilo e essa qualidade você sempre soube utilizar. A professora Soraia sempre foi um catalisador em minha vida. Sempre presente, me apoiou em momentos decisivos de minha carreira acadêmica. É difícil encontrar palavras para agradecer este tamanho impacto que foi ter te conhecido. Grazie mille!

Ao meu co-orientador Fábio Bellot Noronha que tão gentilmente me recebeu em seus laboratórios no INT e ao meu grande mestre e amigo Raimundo Crisóstomo os meus mais sinceros agradecimentos.

Aos meus queridos co-orientadores profa. Alessandra Beretta e Gianpiero Groppi, *la squadra italiana!* Foi excepcional ter podido trabalhar com os senhores e agradeço muito por terem me permitido participar das atividades de pesquisa e da família LCCP. A professora Alessandra Beretta um especial agradecimento, sempre disponível e prestativa, cuidadosa e repleta de vontade de ensinar. Hoje não consigo me imaginar sem esta experiência em Milão. POLIMI faz falta já.

Aos membros do GCP por todo o apoio e amizade. Agradeço especialmente aos meus contemporâneos Débora, Isleide, Milena, Karina, Vilberto, Célia, Ana Lúcia e Eunice. A todos vocês um forte abraço de gratidão. Camila Felix, muito obrigado por dividir seu tempo escasso comigo, sempre me aconselhando! Sou mais resiliente graças a você! Karina, sua pouca idade não é sinônimo de imaturidade e entendi isso no primeiro dia que te vi! Muito obrigado pelos conselhos, amizade e inúmeros momentos de alegria! Débora, muito obrigado pelo companheirismo e amizade, sempre irei admirar seu compromisso com a perfeição de seus trabalhos. *Isopor...*

A Otânea, meu primeiro suporte no laboratório e exemplo de profissional, Néa, este trabalho dedico também a você que desde os primeiros momentos foi fundamental na minha iniciação científica e também na minha decisão de seguir em frente! Nossos momentos no laboratório jamais serão esquecidos! Muito obrigado amiga!

A Lílian Simplício pela amizade e pelo apoio. Liu sempre esteve presente com seus sábios e maduros conselhos. “*É bom ter por perto que gosta da gente*” disse ela uma certa feita, a recíproca é mais do que verdadeira! Muito obrigado pelo carinho e pela amizade!

Vários ICs já passaram por mim ao longo destes anos, porém, um abraço especial aos meus eternos ICs Karina, Luana, Paulo, Igor e Ruan. Vocês foram inesquecíveis!

Ao meu time Silvia, Davide, Andrea, Emanuele, Tommaso, Ribughini, Laura, Rossela, Luca e Matteo por terem feito de meus dias em Milão mais alegres!

Aos meus grandes amigos Flavio Guglielmi e Peng He por todos os dias que passamos juntos no B18! La squadra Internazionale que cheira a ácido acético. *Ragazzi*, sem vocês este trabalho não teria o mesmo brilho! Muito obrigado!

Aos professores Carlos Augusto e Maria da Graça por sempre estarem disponíveis e também por servirem de exemplo à minha formação.

Aos meus amados amigos Hênia, Paulo Roberto, Lílian Moreira, Laiana Bastos e Somália Virginia por me amarem de forma recíproca e por terem me incentivado a ser sempre o melhor para mim mesmo.

A todos os meus familiares, principalmente a Cássia, minha mãe e ao meu irmão Gilmar por sempre confiar e me apoiarem em meus propósitos.

Por fim, a Deus por nunca ter facilitado, mas sim me dado todas as ferramentas necessárias para a construção do meu futuro!

...25 «Perciò vi dico: non siate in ansia per la vostra vita, di che cosa mangerete o di che cosa berrete; né per il vostro corpo, di che vi vestirete. Non è la vita più del nutrimento, e il corpo più del vestito? 26 Guardate gli uccelli del cielo: non seminano, non mietono, non raccolgono in granai, e il Padre vostro celeste li nutre. Non valete voi molto più di loro? ... 33 Cercate prima il regno e la giustizia di Dio, e tutte queste cose vi saranno date in più. 34 Non siate dunque in ansia per il domani, perché il domani si occuperà di se stesso. Basta a ciascun giorno il suo affanno.

Mt 6,25-34

*"Se tutto va bene siamo rovinati"*

## RESUMO

Dada a abundância de recursos naturais, principalmente biomássicos, existentes no Brasil e suas potencialidades, também visto a necessidade do desenvolvimento de vias renováveis de geração energética, processos de conversão da mesma a produtos de maior valor agregado tem sido estudados nos últimos anos. A biomassa, após ser submetida a processo de pirólise rápida, é convertida a bio-óleo que por sua vez possui fração aquosa rica em ácido acético e outros componentes, sendo o teor deste ácido carboxílico significativamente elevado, não importando a natureza da biomassa de partida. Neste cenário, a conversão catalítica de ácido acético à hidrogênio e produtos secundários foi estudada neste trabalho. Inicialmente os precursores do tipo perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  com  $x = 0; 0,15; 0,3$  e  $0,5$  foram sintetizados pelos método dos citratos e submetidos a reforma a vapor do ácido acético. A reforma a vapor (SR) foi conduzida em testes de 24 horas de duração. Todas as amostras se apresentaram seletivas a hidrogênio e a adição de cálcio favoreceu a maior conversão de água. Na segunda parte do trabalho, objetivando aprofundamento na cinética e na proposição de mecanismos, decidiu-se estudar os sistemas  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Rh}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  aplicados na oxidação parcial (CPO) e reforma a vapor (SR) do ácido acético em regime transiente. Os catalisadores foram depositados em tubos sinterizados de alumina por via *dip-coating*, sendo assim obtidos os chamados tubos catalíticos. Os tubos catalíticos foram testados em reator anular especialmente desenvolvido para operações em altas velocidades espaciais. Foram testados os efeitos da velocidade espacial, das concentrações dos reagentes e do tipo do suporte empregado. Propostas mecanísticas foram realizadas a partir dos dados obtidos e sem dúvida, os sistemas são promissores a geração de gás de síntese. Foi também verificada dependência do tipo de suporte na seletividade a coque e também na ativação das moléculas de água. O trabalho desenvolvido nesta tese contribuiu com a literatura no que diz respeito à aplicação dos catalisadores propostos, também apresentando propostas mecanísticas coerentes com o já conhecido na literatura.

*Palavras-chave: Perovskitas, Ródio, Reforma, Ácido Acético, bio-óleo.*

## ABSTRACT

Due to the great amount of natural resources, mainly *biomass-like* resources, found in Brazil and its potential, and also the necessity to develop new routes of energy generation, specially renewable ones, the catalytic conversion of acetic acid to hydrogen and its co-products were studied in this work. Biomass, after being submitted to fast pyrolysis process, is converted to biooil and such oil has an aqueous fraction rich in acetic acid and other components. Being acetic acid one of the most important components in this aqueous fraction, its catalytic conversion to hydrogen and co-products were studied in this work. In the first part of this work, perovskite-type catalytic precursors  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  with  $x = 0; 0,15; 0,3 \text{ e } 0,5$  were prepared using the citrate method. These catalysts were evaluated in steam reforming of acetic acid for 24 hours. The materials showed satisfactory catalytic activity and selectivity to hydrogen and the presence of calcium favored the conversion of water. In the second part of it, aiming to have a better understanding on kinetics and possible mechanisms, it was decided to test  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Rh}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  catalysts on HAc partial oxidation (CPO) and steam reforming (SR), performing transiente runs. The catalysts were deposited on alumina tubes by *dip-coating*, being after this procedure called catalytic tubes. Those catalytic tubes were tested on annular reactor especially designed to operate at high spatial velocities. Effects of space velocity, concentration of reactants and the nature of the support material were evaluated. Mechanistic proposals were developed using the data generated. Those catalytic systems also displayed themselves as promising to syngas production. It was also verified the dependency of the support nature on coke selectivity and water activation. The work developed in this thesis has contributed with the literature in respect to the evaluation of those catalysts materials here proposed and also given mechanistic insights in agreement with the actual literature.

*Keywords: Perovskites, Rhodium, Reforming, acetic acid, bio-oil.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.0:</b> Contribuição das principais atividades humanas à geração de dióxido de carbono .....	5
<b>Figura 1.1:</b> Taxa de crescimento anual (GDP) e evolução do preço por barril de petróleo nos últimos 40 anos .....	6
<b>Figura 1.2:</b> Comércio de veículos circulando na China nos últimos 10 anos.....	7
<b>Figura 1.3:</b> Oferta interna de energia (OIE%) de 2012. Resenha Energética Brasileira (2013) .....	8
<b>Figura 1.4:</b> Consumo de hidrogênio por uso final (2009) .....	10
<b>Figura 1.5:</b> Principais produtos da conversão da amônia .....	11
<b>Figura 1.6:</b> Mercado de transporte de passageiros por tipo de veículo .....	14
<b>Figura 2.0:</b> Utilização mundial de bioenergia por setor e o uso de biomassa tradicional em cenário comparativo ao projetado a 2035.....	15
<b>Figura 2.1:</b> Resultados nacionais recentes de área plantada, produtividade e produção de grãos .....	18
<b>Figura 2.2:</b> Estrutura da cana-de-açúcar e a biomassa residual produzida .....	19
<b>Figura 2.3:</b> Efeito da temperatura do reator na seletividade a produtos gerados a partir da conversão de (a) folhas e (b) pontas de cana-de-açúcar .....	21
<b>Figura 3.0:</b> Reforma do ácido acético, distribuição dos produtos no equilíbrio em função da temperatura numa razão $H_2/C=3$ .....	25
<b>Figura 3.1:</b> Cálculos de formação de hidrogênio em condições de equilíbrio termodinâmico em função da (a) razão $H_2O/C$ e (b) temperatura ( $\Delta$ acetona, $\nabla$ etilenoglicol e $\diamond$ ácido acético).....	26
<b>Figura 3.2:</b> Caminho reacional proposto para a reforma a vapor do ácido acético envolvendo mecanismo catalítico bifuncional sobre catalisadores Pt/ZrO <sub>2</sub> .....	27

<b>Figura 3.3:</b> Distribuição de produtos e reagentes – Reação superficial a temperatura programada de reforma do HAc – Sistema (a) CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> e (b) Rh/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> ...	29
<b>Figura 3.4:</b> Esquema reacional apresentado pelo sistema Rh/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	30
<b>Figura 3.5:</b> Conversão de HAc em função da temperatura reacional e a curva de Arrhenius traçada em função da <i>turnover frequency</i> da conversão de HAc .....	31
<b>Figura 3.6:</b> Curva de Arrhenius traçada em função da <i>turnover frequency</i> da conversão de HAc – Efeito da acidez do suporte .....	32
<b>Figura 3.7:</b> Célula unitária de uma estrutura perovskita de fase cúbica ABO <sub>3</sub> . Esferas vermelhas representam os sítios A, esferas amarelas representam o cátion B e as azuis representam os ânions oxigênio, formando o octaedro .....	34
<b>Figura 3.8:</b> Estrutura perovskita ideal cúbica. a) perspectiva, b) [100], c) [110] e d) [111] .....	35
<b>Figura 3.9:</b> (A) Conversão do metano e seletividades a H <sub>2</sub> (B) e a CO (C) na presença dos catalisadores Co <sup>0</sup> /Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e aplicados na Oxidação parcial do metano .....	37
<b>Figura 3.10:</b> Obtenção do sistema B <sup>0</sup> /A <sub>x</sub> O <sub>y</sub> a partir da redução de óxidos suportados (menor dispersão de B), perovskitas (dispersão média de B) e sucessivos ciclos de redução e oxidação de perovskitas (alta dispersão de B).....	38
<b>Figura 3.11:</b> Diagrama do mecanismo proposto para a formação do complexo polimerizado .....	40
<b>Figura 3.12:</b> (A) Perfil de redução das perovskitas LnCoO <sub>3</sub> e (B) relação entre a temperatura de redução e o fator de tolerância das perovskitas estudadas .....	41
<b>Figura 5.0:</b> Fluxograma da rota de síntese do LaNiO <sub>3</sub> via citrato .....	46
<b>Figura 5.1:</b> Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas, utilizada nos experimentos à temperatura programada .....	49
<b>Figura 5.2:</b> (Esquerda) Esferas de ZrO <sub>2</sub> e (Direita) <i>ball-miller</i> .....	52
<b>Figura 5.3:</b> Visão geral do preparo da dispersão catalítica .....	53
<b>Figura 5.4:</b> Ilustração do aparato utilizado no procedimento de <i>dip-coating</i> .....	53

<b>Figura 5.5:</b> Tubos de alumina sinterizada com região a ser depositada, delimitada por Teflon .....	54
<b>Figura 5.6:</b> Ilustração sistema experimental utilizado .....	55
<b>Figura 5.7:</b> Ilustração sistema experimental utilizado .....	56
<b>Figura 5.8:</b> Saturador utilizado para obter vapor de HAc .....	56
<b>Figura 5.9:</b> Forno utilizado para aquecer o reator anular nos experimentos realizados ...	58
<b>Figura 5.10:</b> Tubo catalítico inserido no reator anular de quartzo. Medidas em milímetros .....	59
<b>Figura 5.11:</b> Imagem do espectroscópio Raman utilizado neste trabalho .....	60
<b>Figura 5.12:</b> Posições de coleta de espectros no extrato catalítico .....	61
<b>Figura 6.0:</b> Reforma homogênea do HAc. Conversão dos reagentes .....	67
<b>Figura 6.1:</b> Reforma a vapor do HAc: Composição do sistema (A) no equilíbrio e (B) na reação homogênea .....	68
<b>Figura 6.2:</b> LaNiO <sub>3</sub> testado a 400, 500, 600 e 700°C .....	70
<b>Figura 6.3:</b> Potencialidade à ocorrência de reação de cetonização de 400 à 700°C .....	72
<b>Figura 6.4:</b> Fração molar de carbono calculada por balanço de massa de 400 à 700°C.	73
<b>Figura 6.5:</b> Catalisadores oriundos do sistema La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> avaliados a 600°C .....	74
<b>Figura 6.6:</b> Fração molar de carbono calculada por balanço de massa à 600°C .....	75
<b>Figura 6.7:</b> Micrografias do sistema La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> pós-teste catalítico. (A) – Material isento de cálcio, (B) – Ca 15%, (C) – Ca 30%, (D) – Ca 50% .....	76
<b>Figura 6.8:</b> CPO do HAc: Efeito da razão O <sub>2</sub> /HAc na seletividade à carbono. Cálculos termodinâmicos .....	77
<b>Figura 6.9:</b> CPO do HAc: Distribuição de produtos e reagentes. O <sub>2</sub> /HAc = 0,50. Cálculos termodinâmicos .....	78

<b>Figura 6.10:</b> CPO do HAc: Distribuição dos produtos. Efeito da razão $O_2/HAc$ . Cálculos termodinâmicos .....	79
<b>Figura 6.11:</b> Conversões de HAc e oxigênio em fase homogênea. $O_2/HAc = 0,5$ .....	80
<b>Figura 6.12:</b> CPO em fase homogênea. Razão $O_2/HAc = 0,5$ .....	81
<b>Figura 6.13:</b> Decomposição do HAc em presença de $Rh/Al_2O_3$ .....	82
<b>Figura 6.14:</b> Conversões de HAc e oxigênio em presença de $Rh/Al_2O_3$ .....	84
<b>Figura 6.15:</b> Distribuição dos produtos. CPO em presença de $Rh/Al_2O_3$ .....	85
<b>Figura 6.16:</b> Catalisador condicionado à $450^\circ$ durante 2h. Condição Padrão .....	87
<b>Figura 6.17:</b> Perfis das frações molares de dióxido de carbono e água .....	88
<b>Figura 6.18:</b> Frações molares de água, intermediário $C_2$ e acetona .....	89
<b>Figura 6.19:</b> Conversões de HAc e oxigênio. Efeito da velocidade espacial .....	91
<b>Figura 6.20:</b> Frações molares de hidrogênio e monóxido de carbono. Efeito da velocidade espacial .....	91
<b>Figura 6.21:</b> Frações molares de água, dióxido de carbono, intermediário $C_2$ e acetona. Efeito da velocidade espacial .....	92
<b>Figura 6.22:</b> Conversões de HAc e oxigênio e frações molares de água e dióxido de carbono. Efeito da concentração de oxigênio .....	93
<b>Figura 6.23:</b> Frações molares de oxigênio, hidrogênio e monóxido de carbono. Efeito da concentração de oxigênio .....	94
<b>Figura 6.24:</b> Conversões de HAc e oxigênio. Efeito da concentração de HAc .....	95
<b>Figura 6.25:</b> Fração molar de oxigênio. Efeito da concentração de HAc .....	96
<b>Figura 6.26:</b> Frações molares de hidrogênio e monóxido de carbono. Efeito da concentração de HAc .....	96
<b>Figura 6.27:</b> Conversão de HAc e fração molar da água. Reforma a vapor do HAc .....	98

<b>Figura 6.28:</b> Frações molares de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e metano. Reforma a vapor do HAc .....	99
<b>Figura 6.29:</b> Conversões de HAc fração molar de água. Reforma a vapor do HAc .....	100
<b>Figura 6.30:</b> Frações molares de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e metano. Reforma a vapor do HAc .....	101
<b>Figura 6.31:</b> Conversões de HAc e oxigênio, frações molares de água e de dióxido de carbono. Confronto entre Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - (CPO) .....	102
<b>Figura 6.32:</b> Frações molares de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetona e metano. Confronto entre Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - (CPO) .....	103
<b>Figura 6.33:</b> Diferença entre as conversões de HAc calculadas a partir do reagente e dos produtos contendo carbono (Equações 6.4 e 6.5). Confronto entre Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - (CPO) .....	104
<b>Figura 6.34:</b> Conversões de HAc e oxigênio e fração molar de oxigênio. Efeito da razão de O <sub>2</sub> /HAc - sistema Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	105
<b>Figura 6.35:</b> Frações molares de água, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetona e metano. Efeito da razão de O <sub>2</sub> /HAc - sistema Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	106
<b>Figura 6.36:</b> Conversões de HAc. Confronto entre Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - (SR) ....	107
<b>Figura 6.37:</b> Frações molares de água, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetona e metano. Confronto entre Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - (SR) .....	108
<b>Figura 6.38:</b> Conversões de HAc e frações molares de água. Efeito da razão de O <sub>2</sub> /HAc - sistema Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	109
<b>Figura 6.39:</b> Frações molares de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetona e metano. Efeito da razão de O <sub>2</sub> /HAc - sistema Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	110
<b>Figura 6.40 (A):</b> Conversões de HAc e de oxigênio. Confirmação de perfis e condicionamento à 300°C .....	111
<b>Figura 6.40 (B):</b> Conversões de HAc e de oxigênio. Confirmação de perfis e condicionamento à 450 e 600°C .....	112

<b>Figura 6.41:</b> Posições de coleta dos espectros Raman .....	113
<b>Figura 6.42:</b> Espectros Raman – Efeito da posição axial à 300, 450 e 600°C .....	113
<b>Figura 6.43:</b> TPO – Efeito da posição axial à 300, 450 e 600°C .....	114
<b>Figura 6.44:</b> Imagens dos tubos catalíticos condicionados antes e depois do TPO .....	115

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.0.</b> Matriz por consumo final de energia, por setor (% e tep) .....	7
<b>Tabela 1.1.</b> Aplicação do hidrogênio em alguns segmentos .....	10
<b>Tabela 1.2.</b> Processos e insumos aplicados à produção de hidrogênio no Brasil .....	12
<b>Tabela 2.0.</b> Série histórica da área plantada por safra – grãos, leguminosas e oleaginosas - Brasil ( $10^3$ ha). (CONAB 2013) .....	17
<b>Tabela 2.1.</b> Composição do bio-óleo obtido a partir de diferentes matérias primas.....	22
<b>Tabela 3.0.</b> Composição do bio-óleo obtido a partir da cana-de-açúcar (principais componentes) .....	24
<b>Tabela 3.1:</b> Posições atômicas na perovskita de fase cúbica .....	34
<b>Tabela 5.0:</b> Reagentes, procedências e graus de pureza utilizados .....	45
<b>Tabela 5.1:</b> Sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ via citrato .....	47
<b>Tabela 5.2:</b> Unidade multipropósito: Posições diversas .....	50
<b>Tabela 5.3:</b> Constantes utilizadas na equação de Antoine para o HAc .....	57
<b>Tabela 6.0:</b> Conversão de HAc a $600^\circ\text{C}$ e respectivos tamanhos médios de cristalito calculados com a equação de Debye Scherrer. Sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ reduzidos .....	75

# SUMÁRIO

<b>Resumo</b> .....	i
<b>Abstract</b> .....	ii
<b>Lista de Figuras</b> .....	iii
<b>Lista de Tabelas</b> .....	iv
<b>Introdução</b> .....	2
<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	4
1. Dependência de combustíveis não renováveis e a economia do hidrogênio .....	5
1.1. Hidrogênio como matéria prima .....	9
1.2. Principais rotas de obtenção do hidrogênio .....	12
1.3. Perspectivas futuras .....	14
2. A contribuição da biomassa e do bio-óleo na economia do hidrogênio .....	15
2.1. Biomassa em números no Brasil e no mundo .....	17
2.2. Utilização de biomassa de segunda ordem – Resíduos .....	19
2.3. Tecnologias de conversão da biomassa, bio-óleo e sua fração aquosa .....	20
3. Reforma a vapor do bio-óleo e moléculas modelo .....	23
3.1. Ativação do HAc em sítios metálicos .....	27
3.2. Óxidos mistos do tipo perovskita .....	33
3.3. Características gerais .....	33
3.4. Características estruturais e aplicações em catálise .....	34
3.5. Principais rotas de síntese .....	38
3.6. Estabilidade térmica em atmosfera redutora .....	40
4. Objetivos .....	42

5. Materiais e métodos .....	44
5.1. Experimentos envolvendo o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ .....	45
5.1.1. Reagentes utilizados .....	45
5.1.2. Preparação dos precursores do tipo Perovskita .....	45
5.1.3. Caracterizações .....	47
5.1.3.1. Análise termogravimétrica (ATG) .....	47
5.1.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	47
5.1.3.3. Difração de raios-X (DRX) .....	48
5.1.3.4. Redução com hidrogênio a temperatura programada (TPR) .....	49
5.1.4. Teste catalítico – Sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ .....	50
5.2. Experimentos envolvendo os sistemas $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .....	51
5.2.1. Preparação dos catalisadores suportados .....	51
5.2.1.1. Preparação do suporte .....	51
5.2.1.2. Preparação dos catalisadores .....	51
5.2.1.3. Preparação da dispersão catalítica .....	52
5.2.1.4. Procedimento de <i>dip-coating</i> .....	53
5.2.2. Descrição do teste catalítico .....	54
5.2.2.1. Seção de alimentação .....	54
5.2.2.2. Seção de reação .....	58
5.2.2.3. Procedimento de teste catalítico – Oxidação parcial do HAc (CPO) ....	59
5.2.2.4. Procedimento de teste catalítico – Reforma a vapor do HAc (SR) .....	60
5.2.3. Caracterização por espectroscopia Raman .....	60

5.2.4.	Oxidação a temperatura programada – TPO .....	62
5.3.	Método da minimização da energia livre de Gibbs.....	63
5.3.1.	Estudo termodinâmico global ( <i>a priori</i> ) .....	63
5.3.2.	Estudo termodinâmico ( <i>a posteriori</i> ) .....	65
6.	Resultados e Discussão .....	66
6.1.	Sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ .....	67
6.2.	Reforma a vapor do HAc (SR) – Sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ .....	67
6.2.1.	Efeito da temperatura de reação .....	70
6.2.2.	Efeito do teor de cálcio .....	74
6.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura – MEV Pós-teste .....	76
6.3.	Oxidação parcial do HAc (CPO) - Sistema $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	77
6.3.1.	Estudo termodinâmico global ( <i>à priori</i> ) .....	77
6.3.2.	Oxidação parcial do HAc em fase homogênea .....	80
6.3.3.	Decomposição catalítica do HAc .....	82
6.3.4.	Oxidação parcial catalítica do HAc .....	84
6.3.4.1.	Efeito da velocidade espacial .....	90
6.3.4.2.	Efeito da concentração de $\text{O}_2$ .....	93
6.3.4.3.	Efeito da concentração de HAc .....	95
6.4.	Reforma a vapor do HAc (SR) – Sistemas $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	98
6.4.1.	Efeito da razão $\text{H}_2\text{O}/\text{HAc}$ .....	100
6.5.	Confronto entre os catalisadores $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ – (CPO) e (SR) .....	102
6.5.1.	(CPO) - Confronto entre $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .....	102
6.5.2.	(CPO) - Efeito da razão $\text{O}_2/\text{HAc}$ no sistema $\text{Rh}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .....	105

6.5.3. (SR) - Confronto entre Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	107
6.5.4. (SR) - Efeito da razão H <sub>2</sub> O/HAc no sistema Rh/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	109
6.6. Caracterização do sistema Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após CPO .....	111
6.6.1. Caracterização por espectroscopia Raman .....	111
6.6.2. Oxidação a temperatura programada – TPO .....	114
7. Conclusões .....	116
8. Referências .....	119

# Introdução

# INTRODUÇÃO

O gás hidrogênio, futuro vetor energético e objeto de aprofundados estudos já apresentados na literatura pode, a partir das várias rotas de síntese estudadas, ser obtido também pelo processo da reforma a vapor de líquidos oriundos do processo de pirólise rápida de diferentes tipos de biomassa. A principal limitação deste processo é a desativação dos catalisadores causada pela formação de coque e depósitos de substância a base de carbono na superfície sem causas específicas evidentes.

Tais limitações ao processo de reforma a vapor do bio-óleo podem ser diminuídas se ao invés de se buscar a reforma a vapor do bio-óleo, se reformar frações específicas do mesmo. A fração hidrofóbica do bio-óleo é basicamente formada por oligômeros pesados e pode ser facilmente separada de sua fração aquosa como produto já de alto valor agregado. O objetivo deste trabalho, além de avaliar as propriedades de tal processo de obtenção de hidrogênio em presença de catalisadores é, sem sombra de dúvidas, avaliar também a possibilidade de se reformar a fração aquosa do bio-óleo que até o momento, não possui aplicação rentável. Sendo a catálise bastante específica ao tipo de sítio ativo e também ao substrato reformado, neste trabalho é proposto para início de estudo, se reformar o ácido acético que, de acordo com resultados cromatográficos apresentados na literatura, possui teor significativo em vários tipos de bio-óleo, independente de sua biomassa originária [31, 33-36].

Catalisadores a base de metais nobres e também a base de níquel já vem sendo estudados e alguns resultados já tem sido publicados. Vale ressaltar que ainda faltam estudos mais aprofundados, estudos fundamentalistas e cinéticos que possam evidenciar quais são realmente os rearranjos e interações apresentadas pelos principais intermediários de reação, com o objetivo de solucionar os problemas do processo, a exemplo da brusca desativação apresentada quando tal processo se dá por catálise heterogênea. Outro fator bastante importante e que deve ser levado em consideração é a dispersão da fase metálica na superfície do catalisador, pois quanto maior for a dispersão metálica, menor é a tendência à formação de estruturas de carbono visto a cinética de formação de oligômeros na superfície ser desfavorecida.

Na primeira parte deste trabalho, serão estudados os catalisadores Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO, sendo estes sintetizados a partir dos seus respectivos precursores La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> pelo método dos citratos, uma vez que se tem conhecimento de que tais sistemas perovskitas, ao terem suas estruturas destruídas por redução (pré-tratamento dos testes catalíticos realizado para se obter níquel metálico suportado) geram cristais de níquel metálico mais dispersas no suporte, quando comparadas à dispersão obtida por síntese via úmida partindo de seus óxidos geradores (NiO e demais suportes) [46].

O sistema La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub>, assim como os catalisadores gerados de sua redução *in situ*, serão caracterizados a partir de técnicas (DRX, TPR, MEV, dentre outros). Os catalisadores serão testados na reforma a vapor do ácido acético, visando avaliar as suas atividades em termos de conversão de ácido acético e de água e seletividade a hidrogênio, bem como sua resistência à deposição de coque. As amostras pós-testes catalíticos serão caracterizadas com os objetivos de avaliar a quantidade e os tipos de estruturas de carbono formadas durante a reação e a relação entre a quantidade de coque e o teor de cálcio presente no catalisador.

Devido a acelerada desativação dos catalisadores oriundos de perovskitas e objetivando o estudo de sistemas estáveis frente a esta problemática, na segunda parte do trabalho será avaliada a atividade dos catalisadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> depositados em tubos de alumina sinterizada, frente a oxidação parcial e a reforma a vapor do ácido acético (HAc).

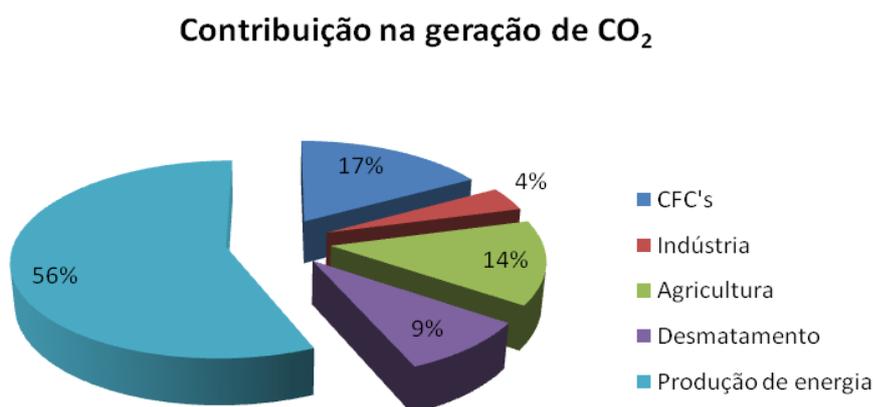
Na oportunidade serão avaliados os efeitos da velocidade espacial e das concentrações de HAc e oxigênio na oxidação parcial do HAc em presença do catalisador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e como também o efeito da razão H<sub>2</sub>O/HAc na reforma a vapor do HAc em presença do mesmo catalisador. O efeito do suporte também será verificado, pela síntese e testes catalíticos em presença do catalisador Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. O coque formado em presença de ambos os catalisadores serão caracterizados por espectroscopia Raman e por oxidação termoprogramada.

# Revisão Bibliográfica

## 1. Dependência de combustíveis não renováveis e a economia do hidrogênio.

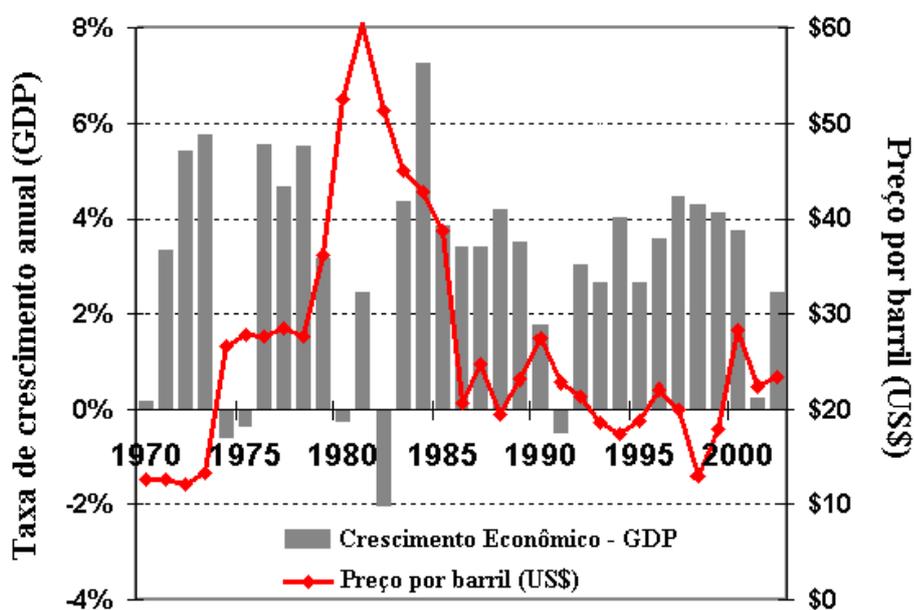
No universo dos recursos naturais, os mais utilizados pela humanidade possuem por principal característica o fato de não serem renováveis. Suas jazidas possuem quantidades finitas tanto do ponto de vista físico quanto econômico, o que gera sinal de alerta no que se refere a sua exploração, uso, consumo e possível reciclagem. Estudos devem ser realizados e decisões devem ser tomadas com o objetivo de evitar sua escassez ou indisponibilidade às gerações futuras.

A grande dependência da matriz energética mundial em combustíveis não renováveis tem causado problemas e preocupado as grandes economias principalmente no que tange suas políticas de preservação ambiental, econômica e de segurança energética [1]. Do ponto de vista ambiental, a utilização de não renováveis para geração de energia traz sérios problemas a exemplo de agravamento da saúde das populações dos grandes centros, assim como a intensificação do efeito estufa. A Figura 1.0 apresenta informações referentes à contribuição de alguns processos na geração de dióxido de carbono no Brasil, sendo possível verificar que a forma na qual a energia é produzida atualmente, ou seja, o modelo de matriz energética adotado pelo país, tem contribuído de maneira agressiva à intensificação do efeito estufa.



**Figura 1.0:** Contribuição das principais atividades humanas à geração de dióxido de carbono [2] .

Um exemplo do que a alta dependência de combustíveis não renováveis pode causar a economia pode ser verificado no histórico recente dos Estados Unidos. Nos últimos 40 anos, devido às bruscas variações no preço do barril de petróleo causadas por conflitos e decisões de cunho político no Oriente Médio (Figura 1.1), houve quatro colapsos econômicos (1973-1974, 1979-1980, 1990-1991 e 1999-2000), sendo os três primeiros seguidos por períodos de recessão econômica. Em uma de suas publicações [3], Greene e Tishchishyna indicaram que tais colapsos da economia geraram aos norte-americanos um prejuízo da ordem de US\$ 7 trilhões.



**Figura 1.1:** Taxa de crescimento anual (GDP) e evolução do preço por barril de petróleo nos últimos 40 anos [3].

Sabe-se da importância do desenvolvimento de uma nação e também não é negado o fato de que este é diretamente proporcional aos gastos energéticos e consumo de recursos naturais, porém, tal desenvolvimento deve ser tomado de forma sustentável. A chave para tal sustentabilidade está na alteração da composição percentual da matriz energética mundial.

A matriz por consumo final de energia atualizada por setor é apresentada na Tabela 1.0.

**Tabela 1.0.** Matriz por consumo final de energia, por setor (% e tep) [4].

Setor	Brasil		OECD		Outros(*)	
	1973	2012	1973	2010	1973	2010
Indústria	29,8	35,1	31,1	20,7	29,8	28,9
Transporte	25	31,3	22,6	29,4	19,4	21,5
Setor Energético	3,3	9	8,5	7,9	5,2	8,7
Outros Setores	38,7	18	30,6	32,9	42,3	33
Uso não energético	3,1	6,6	7,2	9,1	3,3	7,9
<b>TOTAL (%)</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>TOTAL - milhões tep</b>	<b>76</b>	<b>253</b>	<b>3076</b>	<b>4007</b>	<b>1883</b>	<b>5221</b>
<b>% DO TOTAL</b>	<b>1,5</b>	<b>2,6</b>	<b>61,1</b>	<b>42,3</b>	<b>37,4</b>	<b>55,1</b>

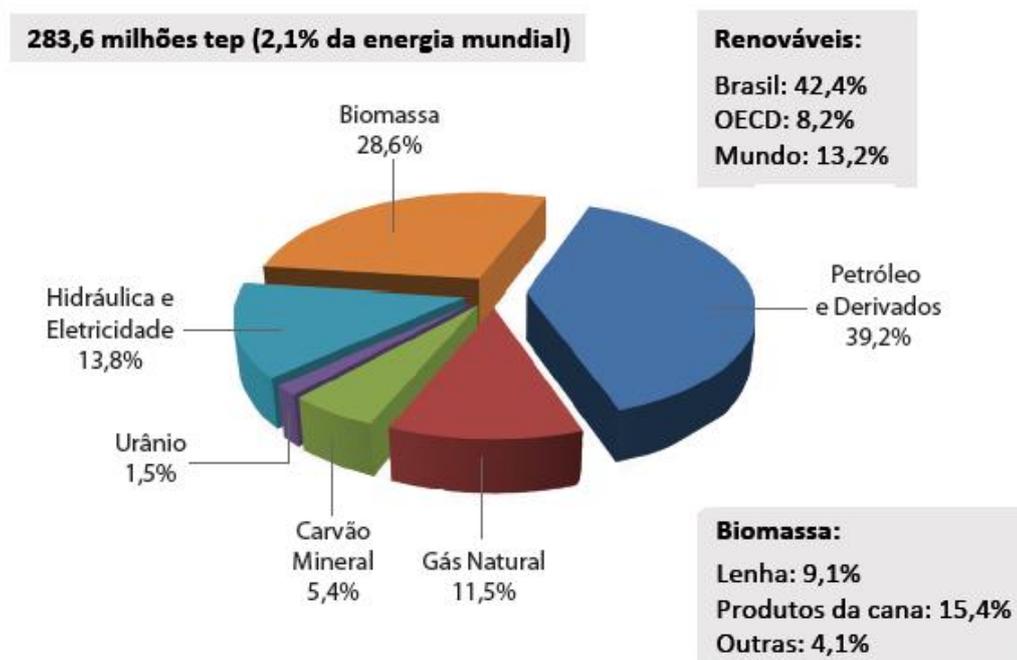
(\*) Exclusive Brasil e países da OECD

O consumo industrial de energia dos 34 países membros da OECD (Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico) de acordo com a Resenha Energética Brasileira do exercício de 2012 sofreu queda de 13,46% entre 1973 e 2010, tendo seu consumo energético aumentado 23,23%. Isso se deve a constante transferência aos países em desenvolvimento, de grande parte da indústria pesada (aço, alumínio e outros metais), sendo consequentemente observados para estes, aumento de consumo energético em tal setor. O consumo energético global do setor de transporte tem aumentado também de forma significativa. Um exemplo interessante é a evolução do mercado de venda de automóveis na China nos últimos 10 anos, apresentado pela Figura 1.2.



**Figura 1.2:** Comércio de veículos circulando na China nos últimos 10 anos.

Uma forma de se analisar a contribuição individual dos componentes da matriz por produção energética é avaliando a sua oferta interna (OIE). A OIE reflete o somatório da produção interna com as importações de energia, menos as exportações e perdas de todas as fontes disponíveis no país. O balanço da OIE de 2014 é apresentado pela Figura 1.3.



**Figura 1.3:** Oferta interna de energia (OIE%) de 2013. Resenha Energética Brasileira (2014) [2].

A OIE brasileira alcançou em 2012 o total de 283,6 milhões de tep (toneladas equivalentes de petróleo), valor 4,1% superior ao do ano de 2011, equivalendo a 2,1% da energia mundial. Um fato importante é a matriz energética brasileira ser composta por diversos componentes, sendo estes fósseis ou renováveis, porém, a maior parte da energia é gerada a partir da utilização do petróleo e de seus derivados (39,2%).

Uma alternativa a utilização de combustíveis de origem fóssil que tem sido bastante estudada e discutida é a introdução do gás hidrogênio a matriz energética.

O hidrogênio não deve ser considerado combustível primário assim como o gás natural e os não-renováveis, visto que é encontrado na natureza associado a diferentes substâncias químicas, sendo requerida uma quantidade energética significativa para a sua extração [1]. A quantidade de energia gerada a partir da conversão do gás hidrogênio quando comparada a quantidade total de energia requerida a sua manufatura gera um balanço negativo, ou seja, é gasto mais energia em sua geração do que em sua conversão exotérmica, porém, vantagens como a geração de energia com formação apenas de água como produto não gerando gases poluentes e sua participação em diversas reações químicas industriais o torna sem margem de dúvida um forte concorrente [5]. De acordo com a ex-presidente da Petrobrás, Sra. Maria das Graças Silva Foster:

Os desafios inerentes ao desenvolvimento da Economia do Hidrogênio, embora expressivos, não configuram dificuldades intransponíveis. Ao contrário, apontam um elenco de oportunidades que farão surgir nos países que investem no seu desenvolvimento, além da diversificação estratégica da matriz energética, novas empresas de bens e serviços, assim como a focalização das atividades de pesquisa, desenvolvimento e suporte tecnológicos, indispensáveis para dar sustentabilidade aos negócios relacionados à nova economia [5].

A aplicação do hidrogênio como matéria prima e suas principais rotas de síntese são apresentados nos próximos tópicos deste capítulo.

### 1.1. Hidrogênio como matéria prima.

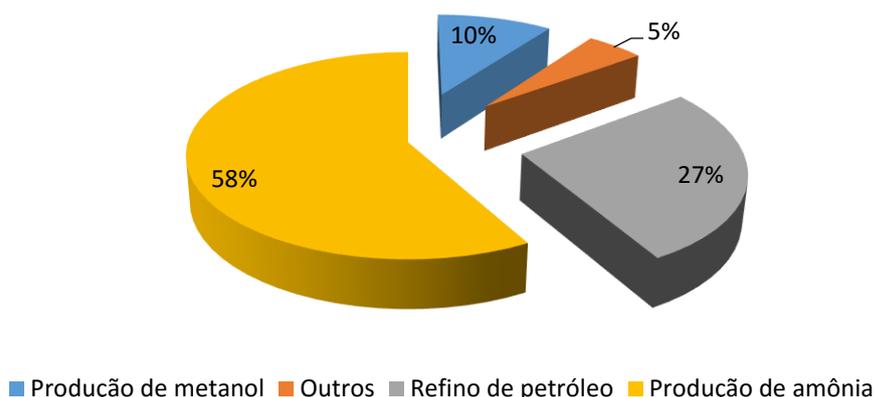
O hidrogênio possui aplicação bastante vasta, sendo utilizado em diversos segmentos como insumo químico. De acordo com o departamento de energia norte-americano, cerca de 99% da produção mundial de hidrogênio está direcionada as indústrias químicas e petroquímicas. As principais aplicações podem ser observadas na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1.** Aplicação do hidrogênio em alguns segmentos [6].

SEGMENTO	APLICAÇÃO
Refino de Petróleo	Remoção de enxofre de combustíveis (dessulfurização) e hidrocraqueamento.
Processos Químicos	Fabricação de amônia, metanol, cloro e soda cáustica.
Indústria Farmaceutica	Fabricação do Sorbitol, utilizado em cosméticos, surfactantes e etc.
Indústria Alimentícia	Hidrogenação de óleos e aumento da saturação de gorduras.
Processos Metalúrgicos	Agente redutor de minérios metálicos.
Indústria Eletrônica	Utilizado no processo de fabricação de semicondutores.

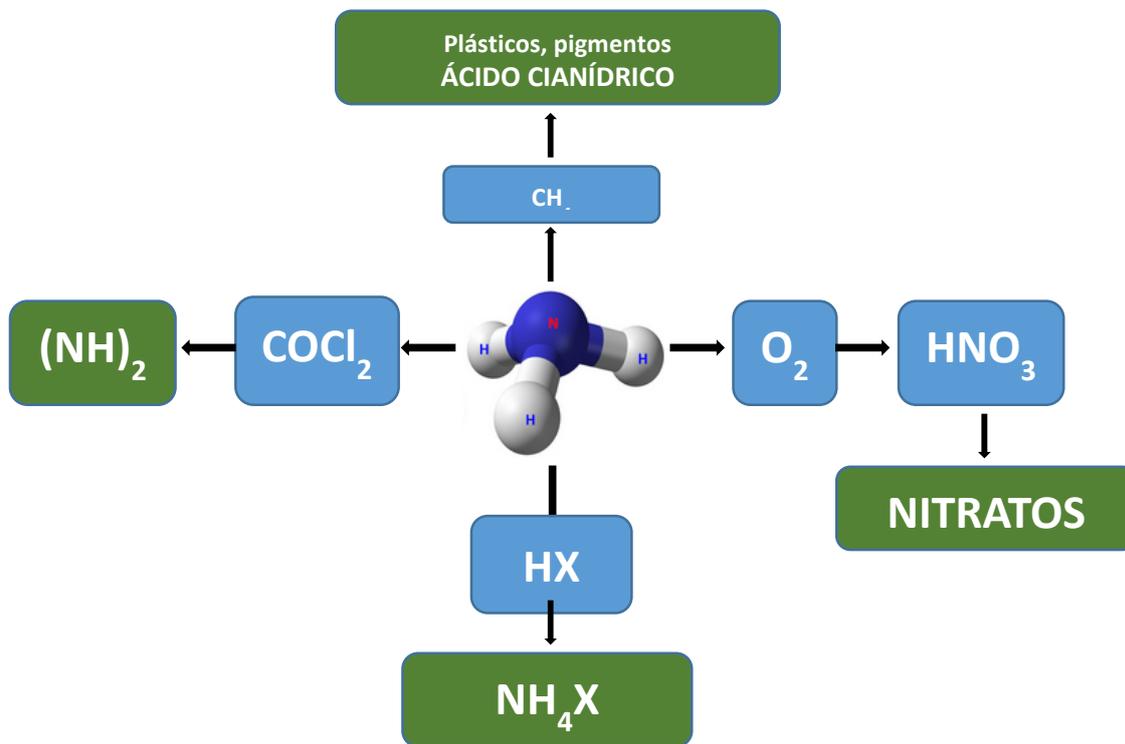
A Figura 1.4 apresenta o consumo mundial de hidrogênio por finalidade. A partir da figura pode-se observar que o consumo se divide, de forma significativa, em três eixos principais: A produção de amônia, de metanol e processos de refino de petróleo.

**Consumo de hidrogênio por uso final**



**Figura 1.4:** Consumo de hidrogênio por uso final (2009) [7].

O refino do petróleo ocupa a segunda posição nos eixos de consumo de maior significado e é realizado não apenas nos processos que envolvem conversão de hidrocarbonetos pesados em frações mais leves (Craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, viscorredução e coqueamento retardado), mas também na remoção de elementos tóxicos dos produtos finais de processo como o enxofre, por exemplo [8]. A remoção de elementos tóxicos tem sido cada vez mais levada a sério pelas autoridades e a adequação de seus níveis nos combustíveis tem sofrido reajustes político-regulatórios com relativa frequência [6].



**Figura 1.5:** Principais produtos da conversão da amônia [10].

A primeira posição nos eixos de consumo de hidrogênio é ocupada pela produção de amônia, substância esta que é usada na indústria alimentícia, na produção de desinfetantes, tinturas de cabelo dentre outros produtos, mas principalmente servindo como matéria-prima na produção de fertilizantes nitrogenados a exemplo da ureia e dos sulfatos e nitratos de amônio [9, 10]. De acordo com estudos realizados pela Petrobrás [9], a demanda do mercado brasileiro por fertilizantes é alta e este segmento se encontra em franca expansão nos âmbitos nacionais e internacionais. No Brasil, entre 2003 e 2012 o consumo de fertilizantes aumentou de 30% e de acordo com a previsão da OCDE, entre 2010 e 2020, a produção brasileira de alimentos crescerá cerca de 40%.

## 1.2. Principais rotas de obtenção do Hidrogênio.

As tecnologias de produção de hidrogênio são comumente classificadas na literatura como térmicas, eletrolíticas e fotolíticas, sendo as primeiras as mais representativas no âmbito industrial. As demais tecnologias possuem elevado custo operacional quando comparadas às tecnologias térmicas, que se encontram ainda em fase de desenvolvimento [6].

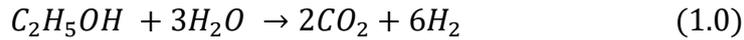
Nas classificações apresentadas anteriormente, as principais rotas de síntese de hidrogênio por cada nicho são mostradas na Tabela 1.2.

**Tabela 1.2.** Processos e insumos aplicados à produção de hidrogênio no Brasil.

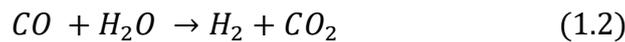
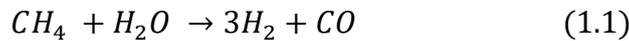
PROCESSO	INSUMO QUÍMICO	INSUMO ENERGÉTICO
Reforma do etanol	Etanol	Etanol
Reforma do gás natural	Gás natural	Gás natural
Eletrólise	Água	Eletricidade
Biológico (biogás)	Biomassa	Calor (eventualmente)
Gaseificação da Biomassa	Biomassa	Biomassa

Avaliando os processos produtivos do gás hidrogênio, percebe-se a necessidade do consumo de dois insumos: o químico e o energético [5]. Os compostos orgânicos que servem de matéria prima/insumos químicos também podem participar do processo como insumo energético, a exemplo do etanol, das biomassas e do gás natural. As suas queimas geram a energia requerida para os seus respectivos processos de reforma [5].

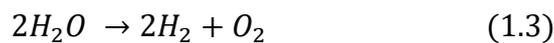
De acordo com o Centro de Referência de Energia em Hidrogênio – CENEH, o processo de reforma do etanol pode ser capaz de produzir cerca de 1,8 milhões de toneladas de hidrogênio por ano, se for levada em conta a produção anual deste insumo no país [11]. Sua produção comercial não foi ainda consolidada no Brasil e, tanto nacionalmente quanto internacionalmente, seu reformador é uma tecnologia em fase embrionária. Pesquisas têm apontado a reforma a vapor do bio-etanol (equação 1.0) como sendo uma tecnologia bastante promissora, uma vez que este insumo pode ser produzido de forma sustentável a partir da fermentação de recursos biomássicos como alguns rejeitos de produção agrícola dentre outros [12, 13].



Cerca de 50% de todo o hidrogênio produzido no mundo é oriundo da reforma a vapor do gás natural (SRM) (equação 1.1). A SRM é o principal processo utilizado para se produzir hidrogênio e possui tecnologia industrial consolidada [15]. Trata-se de uma reação endotérmica que ocorre entre 750 a 900°C e é realizada normalmente com excesso de vapor d'água numa razão máxima  $H_2O/CH_4 = 4$ . Tal reação é, dentre as estudadas, a que gera a maior razão  $H_2/CO$ , sendo obtido como corrente de saída dos reatores, uma mistura contendo metano não convertido, monóxido de carbono, hidrogênio e dióxido de carbono proveniente da reação de deslocamento (water gas shift – WGS) (equação 1.2). Suas principais desvantagens são a alta endotermicidade e a necessidade de se operar em altas temperaturas.



O processo de eletrólise da água já é conhecido e utilizado no ramo industrial brasileiro nos setores alimentício e petroquímico, além dos setores que produzem cloro e soda cáustica, gerando hidrogênio como subproduto. O interesse pela conversão eletroquímica da água a produtos de maior valor agregado já vem sendo estudado a muito tempo [16, 17, 18]. Registros nesta matéria informam a utilização desta tecnologia nos ramos comerciais, militares e industriais desde o século 19. Hoje em dia cerca de 5% do total de hidrogênio produzido no mundo é proveniente de processos eletroquímicos [19, 20]. A equação química do processo (equação 1.3) possui simplicidade inversamente proporcional ao grau de esforços que tem sido realizado pela comunidade científica a fim de aperfeiçoar o processo.

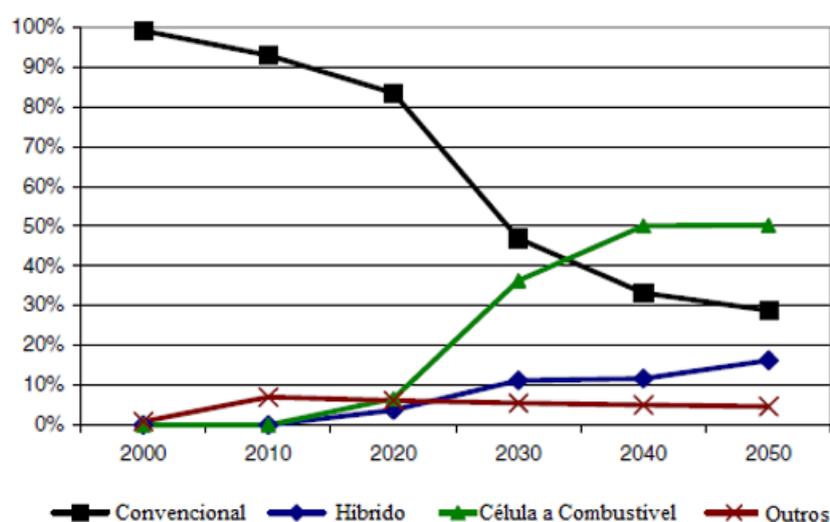


Os processos de biodigestão e gaseificação são muito bem visados e a produção de hidrogênio a partir de tais vias tem levado pesquisadores a aprofundarem seus estudos cada vez mais. No Brasil, existem atividades comerciais voltadas a produção de gaseificadores cujo gás é usado em motores de combustão interna [5].

### 1.3. Perspectivas futuras:

A economia do hidrogênio tem impulsionado vários países já a algum tempo e certamente, o aperfeiçoamento dos processos produtivos trarão benefícios tanto do ponto de vista da segurança energética quanto dos pontos de vista ambientais e econômicos. Entretanto, a tão visionada transição do modelo convencional extremamente dependente dos combustíveis de origem fóssil ao hidrogênio envolve muitas incertezas como, por exemplo, o desenvolvimento de células a combustível eficiente, problemas de produção e distribuição (logística do hidrogênio) e inclusive a aceitação do mercado do petróleo [21].

Estudos de projeção técnico-econômicos, empregando modelos matemáticos, voltados à indústria do hidrogênio já vem sendo realizados [21]. Estudos utilizando o modelo U.S. MARKAL informam que a tão sonhada transição causará uma redução na demanda de petróleo, reduzir preço dos óleos combustíveis além de também reduzir a demanda de petróleo como matéria prima nas refinarias. A Figura 1.6 apresenta uma projeção realizada a partir das considerações aplicadas ao modelo aplicado.

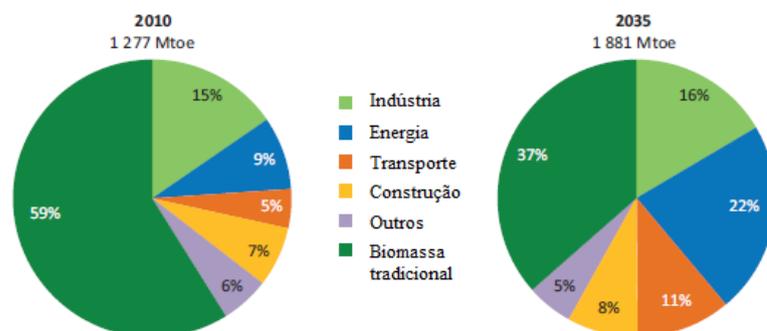


**Figura 1.6:** Mercado de transporte de passageiros por tipo de veículo [21].

Pode-se verificar que as projeções apresentadas através da Figura 1.6 mostram um cenário no qual o mercado de veículos equipados com células a combustível conseguem competir de forma relativamente agressiva com os mercados convencionais e de híbridos. Neste ponto os pesquisadores informam que o aumento da participação dos veículos equipados com células a combustível se deve a alta eficiência que, ao fim do balanço global de custos, se sobressairá em relação aos custos inerentes a sua implementação. É esperado que a implementação de uma economia baseada em hidrogênio cause uma mudança brusca no setor de refino de petróleo. O desenvolvimento de tecnologias de geração de hidrogênio será muito bem visto neste trajeto de consolidação da economia do hidrogênio e neste trabalho será apresentada mais uma possibilidade de rota de produção que se debruça na reforma da fração aquosa oriunda do bio-óleo gerado a partir de processos de pirólise rápida de diferentes tipos de biomassa. O próximo capítulo desta tese tem por objetivo discutir tal processo e apresenta justificativa plausível para o aprofundamento dos estudos neste campo.

## 2. A contribuição da biomassa e do bio-óleo na economia do hidrogênio.

Entende-se por bioenergia o conteúdo energético de produtos sólidos, líquidos ou gasosos derivados dos demais tipos de biomassas e também do biogás. Conforme projeções [22] a demanda mundial de energia primária por bioenergia (excluindo a biomassa tradicional) [23] mais do que duplicará até 2035, passando de 526 Mtoe (toe = toneladas equivalentes de óleo cru) em 2010 para os quase 1.200 Mtoe em 2035. Quantitativamente, o uso de bioenergia por setor e o uso da biomassa tradicional em 2010, comparativamente com a utilização projetada para 2035, são apresentadas através da Figura 2.0.



**Figura 2.0:** Utilização mundial de bioenergia por setor e o uso de biomassa tradicional em cenário comparativo ao projetado a 2035[22].

As informações mostradas na projeção apresentam o setor industrial como sendo o maior consumidor de bioenergia, atingindo utilização em torno de 196 Mtoe em 2010 e aumentando este valor a 300 Mtoe em 2035. Entretanto é o setor de energia elétrica que em 2035 desponta como líder em consumo. Juntos estes dois setores representam dois terços do consumo total bioenergético.

Com o aumento da eficiência dos processos de geração de energia e o constante empenho existente em se viabilizar estes em detrimento dos processos que utilizam combustíveis fósseis não renováveis, as projeções apresentam um aumento no consumo de bioenergia para produção de biocombustíveis de em torno de 250% até 2035. Observa-se também que pelos mesmos motivos, a utilização de biomassas tradicionais sofre um decréscimo ao longo que as novas tecnologias permitem sua substituição por combustíveis modernos em todo o mundo.

## 2.1. Biomassa em números no Brasil e no mundo.

O Brasil é um país que possui todos os pré-requisitos para atuar como líder mundial no mercado de produtos agrícolas, silvícolas, agroindustriais e em particular aqueles dedicados a energia. Existem muitas áreas cultiváveis com impactos ambientais de intensidade socialmente aceita, assim como a possibilidade de cultivos múltiplos de diversas culturas ao longo do ano [24]. Muitos estudos têm sido realizados com o intuito de identificar e quantificar as principais culturas produzidas no país que possuam escala apropriada à integração ao sistema energético brasileiro [25].

A Tabela 2.0 sumariza as principais culturas agrícolas brasileiras incluindo previsão para 2013\*.

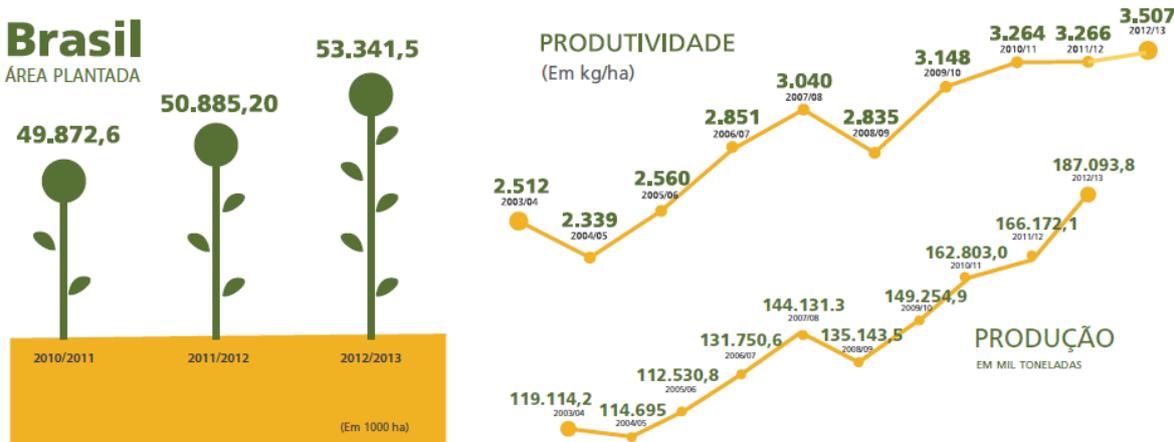
**Tabela 2.0.** Série histórica da área plantada por safra – grãos, leguminosas e oleaginosas - Brasil (10<sup>3</sup> ha). (CONAB 2013).

<b>PRODUTO</b>	<b>2003/04</b>	<b>2005/06</b>	<b>2007/08</b>	<b>2009/10</b>	<b>2011/12</b>	<b>2012/2013*</b>
Algodão	1.100,0	856,2	1.077,4	835,7	1.393,4	893,5
Amendoim	98,2	113,1	115,2	84,1	93,9	96,6
Arroz	3.654,4	3.017,8	2.875,0	2.764,8	2.426,7	2.390,9
Aveia	299,2	356,8	106,1	126,4	153,0	168,7
Canola	-	-	-	31,0	42,4	46,1
Centeio	2,6	4,3	3,7	3,6	2,3	2,3
Cevada	137,1	142,9	98,3	77,5	88,4	102,8
Feijão	4.287,4	4.223,6	3.993,0	3.608,8	3.262,1	3.113,2
Girassol	55,1	66,9	111,3	71,0	74,5	68,7
Mamona	166,2	147,9	162,7	157,7	128,2	87,4
Milho	12.783,0	12.963,9	14.765,7	12.993,9	15.178,1	15.904,6
Soja	21.375,8	22.749,4	21.313,1	23.467,9	25.042,2	27.721,6
Sorgo	898,3	731,9	843,4	697,8	786,9	801,7
Trigo	2.464,2	2.361,8	1.851,8	2.428,0	2.166,2	1.895,4
Tricale	101,0	131,1	94,5	67,5	46,9	48,0
<b>Brasil</b>	<b>47.422,5</b>	<b>47.867,6</b>	<b>47.411,2</b>	<b>47.415,7</b>	<b>50.885,2</b>	<b>53.341,5</b>

A produção de cereais, leguminosas e oleaginosas se encontra em tendência de alta deste a década passada, podendo ser observada certa desaceleração neste crescimento

em 2005. A desaceleração citada anteriormente está diretamente relacionada com as más condições climáticas do período que desfavoreceram a produção quando comparado aos resultados obtidos em 2003, ano da maior safra nacional até 2010, quando um novo recorde é estabelecido [25, 26].

O país tem obtido resultados interessantes no que tange o aumento da área plantada, produtividade e produção de grãos sendo seus resultados apresentados na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Resultados nacionais recentes de área plantada, produtividade e produção de grãos [26].

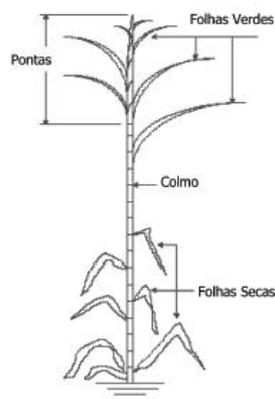
Dos componentes das culturas temporárias e permanentes se destacam a cana-de-açúcar, a mandioca e a laranja, que correspondem juntas a aproximadamente 95% da produção física deste ramo, sendo a cana de açúcar responsável por 86% deste montante. Estes três produtos ocupam cerca de 60% da área ocupada por este tipo de cultura, sendo 40% desta área ocupada por canaviais. A conversão da biomassa para a produção de energia ou para produtos de maior valor agregado tem sido avaliada não apenas a partir da utilização dos grãos ou de qualquer outra fonte que sirva de alimentação das grandes massas, justamente por encontrar duras críticas baseadas na grande contradição que seria a realocação destes alimentos para tal feito ao mesmo tempo em que nações padecem com a falta dos mesmos. A partir desta concepção, estudos também são voltados à conversão de biomassa classificada como de segunda ordem, estudos estes melhor discutidos no tópico 2.2.

## 2.2. Utilização de biomassa de segunda ordem – Resíduos.

Os resíduos compreendem o material resultante das colheitas das culturas de produção agrícola, agroindustriais e florestais. Antes de discutir detalhes sobre sua utilização para fins energéticos dos resíduos de produção agrícolas, é válido ressaltar que sua extração deve ser realizada de forma racional, visto que a sua presença no terreno de cultivo colabora com a retenção de umidade, proteção da biota, evitando a erosão e também servindo como adubo natural para as novas safras [27].

A quantificação dos resíduos agrícolas é realizada com base nos índices de colheita que representam a relação percentual entre a quantidade total de biomassa gerada por área plantada e a quantidade de produto economicamente aproveitado [24]. Os resíduos mais interessantes são a palha de soja, resíduos da cultura do milho (sabugo, colmo, folha e palha), palha do arroz, folhas e ponteiros da cana-de-açúcar. Vale lembrar que a decisão por se estudar estes resíduos em específico se baseia no que foi previamente explicado no tópico 2.1 e referenciado em [25], no que diz respeito a materiais de quantidade apropriada à integração ao sistema energético brasileiro.

Dos resíduos supracitados, o de cana-de-açúcar possui particularidades interessantes, tanto do ponto de vista da alta produção, quanto de sua produtividade e potencial para geração de energia no Brasil.



**Figura 2.2:** Estrutura da cana-de-açúcar e a biomassa residual produzida.

### 2.3. Tecnologias de conversão da biomassa, bio-óleo e sua fração aquosa.

As tecnologias de conversão da biomassa podem ser classificadas em dois tipos: Bioquímicos e termoquímicos. As tecnologias bioquímicas utilizam processos enzimáticos relativamente complexos, além de micro-organismos. Os processos termoquímicos envolvem de forma bastante simplificada, calor e/ou presença de catalisadores.

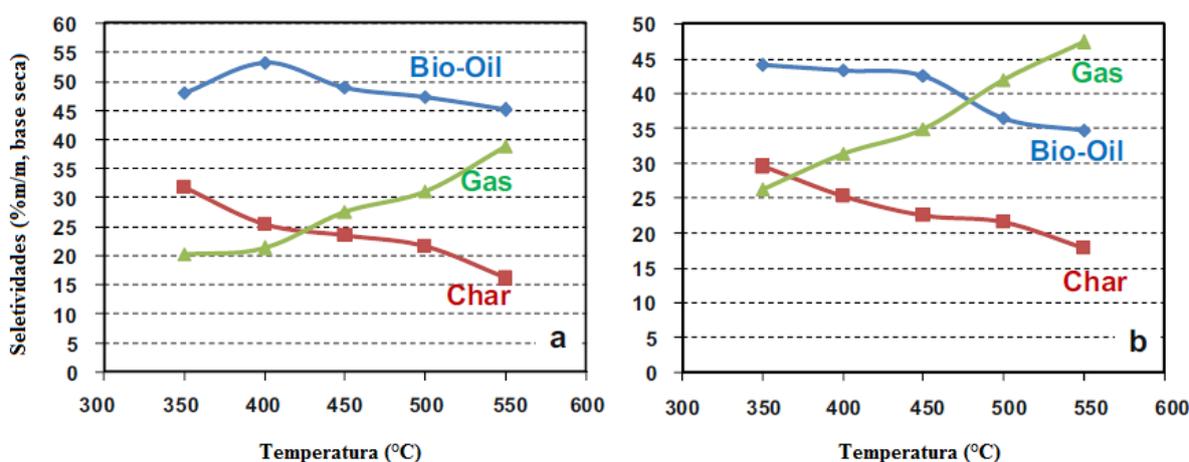
O aproveitamento/conversão da biomassa por processos termoquímicos pode ser dado através da gaseificação, transesterificação e pirólise [28]. A gaseificação é um processo de conversão de combustíveis sólidos em gasosos. Tal processo envolve a presença de vapor aquecido e ar ou oxigênio em quantidades inferiores à estequiométrica. A gaseificação não é um processo recente, porém, o interesse crescente pelos estudos deste processo se dá pelas características do combustível gerado, em comparação aos combustíveis sólidos. A gaseificação gera produtos relativamente mais limpos e versáteis, sendo esta versatilidade referida a usos alternativos como em motores de combustão interna e turbinas a gás [29]. Nos processos comuns de gaseificação, o gás resultante é uma mistura de 30% de nitrogênio e 20% de dióxido de carbono, possuindo baixo conteúdo energético e se tornando impróprio para certas finalidades, porém, as vantagens como a eliminação de poluentes tende a compensar economicamente o processo.

Os processos de transesterificação são químicos e consistem na reação entre um produto intermediário ativo metóxido ou etóxido, oriundo de uma reação inicial entre uma base e um álcool, e um óleo vegetal. Os produtos principais deste tipo de processo são a glicerina e uma mistura de ésteres (biodiesel). O biodiesel gerado por esta rota possui propriedades bastante próximas as do óleo diesel, podendo ser utilizado também em motores de combustão interna [30].

O processo de pirólise, que terá atenção especial neste trabalho, é também conhecido por carbonização. Este processo é o mais simples e antigo de conversão de um combustível em outro de melhor qualidade e conteúdo energético. Em aspectos básicos, a pirólise ocorre entre 300 e 500 °C na ausência ou em presença de uma pequena quantidade de ar. Além de gás combustível, a pirólise produz alcatrão e ácido pirolenhoso [28]. A depender das condições de processo em que a pirólise é realizada, podem

ser obtidos um produto líquido (bio-óleo), gases não condensáveis e carvão (*char*), sendo o primeiro, produto majoritário. Este processo de conversão da biomassa à bio-óleo é conhecido por pirólise rápida e, das vantagens deste tipo de conversão, a obtenção do bio-óleo é interessante devido a sua maior facilidade em termos logísticos (transporte e armazenamento) quando comparada a sua biomassa de origem [31]. Tal tecnologia de geração de bio-óleo é relativamente nova, possuindo a maior parte de trabalhos relevantes publicados nos últimos cinquenta anos. O líquido gerado (bio-óleo) consegue manter uma quantidade considerável de energia proveniente da respectiva biomassa, permitindo assim, que combustíveis possam ser produzidos diretamente ou indiretamente destes líquidos [32].

Os atuais processos de pirólise rápida permitem seletividades a bio-óleo superiores a 50%. Pattiya *et al* [31] estudaram a pirólise rápida de resíduos de cana-de-açúcar, encontrando os resultados apresentados pela Figura 2.3.



**Figura 2.3:** Efeito da temperatura do reator na seletividade a produtos gerados a partir da conversão de (a) folhas e (b) pontas de cana-de-açúcar [31].

A seletividade a bio-óleo não está apenas relacionada à temperatura como apresentado pela Figura 2.3, mas também ao tempo de contato destes produtos no meio reacional. O processo rápido favorece o rearranjo das espécies intermediárias de reação e a condensação dos produtos gerados antes do equilíbrio termodinâmico ser atingido.

Estudos aprofundados informam que o bio-óleo contém em sua composição mais de quatrocentos compostos, se tratando então de uma mistura complexa. Ele é composto basicamente por ácidos carboxílicos, açúcares, alcoóis, aldeídos, cetonas, ésteres, aromáticos dentre outros [31, 33, 34]. Tamanho grau de complexidade está relacionada com a degradação e interação dos produtos oriundos da celulose, hemicelulose e da lignina. A quantidade de água varia entre 15% e 25% a depender da matéria prima. A Tabela 2.1 apresenta a composição do bio-óleo produzido a partir de diferentes biomassas, sob condições operacionais semelhantes [35, 36].

**Tabela 2.1.** Composição do bio-óleo obtido a partir de diferentes matérias primas.

Produto (% m/m)	LEITO FLUIDIZADO			VORTEX
	ÁLAMO (poplar) 504°C	BORDO (maple) 508°C	ABETO (spruce) 500°C	CARVALHO (Oak) ~500°C
Ácido Acético	5.4	5.8	3.9	5
Ácido Fórmico	3.1	6.4	7.2	3.3
Hidróxiacetaldeído	10	7.6	7.7	4.3
Glioxal	2.2	1.8	2.5	3
Metilglioxal	-	0.65	-	-
Formaldeído	-	1.2	-	2.2
Acetol	1.4	1.2	1.2	1.8
Etilenoglicol	1.1	0.6	0.9	-
Levoglucozan	3	2.8	4	3.8
1,6-anidroglucofurano	2.4	-	-	-
Frutose	1.3	1.5	2.3	-
Xilose	-	-	-	0.9
Glucose	0.4	0.6	1	-
Celobiosan	1.3	1.6	2.5	-
Oligosacarídeos	0.7	-	-	-
Lignina	16.2	20.9	20.6	24.9
Não identificado	11.9	17.1	12.9	5.8
Óleo	65.8	67.9	66.5	55.3
Água	12.2	9.8	11.6	10.4
Carvão	7.7	13.7	12.2	12.4
Gás	10.8	9.8	7.8	12.2

O bio-óleo é separado facilmente em fração orgânica e fração aquosa pela simples adição de água [37]. A fração aquosa possui características de líquido marrom escuro, constituído em sua maior parte por água e contendo compostos oxigenados hidrofílicos de baixa massa molar. Esta fração aquosa também tem por característica possuir em sua composição, ácidos carboxílicos, como o ácido acético e o fórmico, aldeídos, cetonas, alcoóis, ésteres e outros. O objetivo deste trabalho envolve a reforma da fração aquosa do bio-óleo, visando à produção de hidrogênio, uma vez que a fração orgânica já possui aplicação, pois contém em sua composição substâncias de relativo valor agregado.

### 3. Reforma a vapor do bio-óleo e de moléculas modelo.

A reforma a vapor (steam reforming – SR) de hidrocarbonetos como a nafta, metano, etanol e outros já possui tecnologia estabelecida na indústria de geração de hidrogênio. Tal processo ocorre tipicamente em presença de catalisadores a base de níquel, à temperaturas na faixa de 600 – 800°C [38].

Na prática, a SR é realizada sob altas temperaturas e pressões com o intuito de maximizar a eficiência do processo e também torná-lo economicamente viável.

Devido à complexidade da composição do bio-óleo e sabendo-se da especificidade das reações que ocorrem em presença de catalisadores, moléculas modelo de fração molar representativa do bio-óleo têm sido reformadas, com o objetivo de melhor compreender os parâmetros que regem o processo. O ácido acético tem sido foco de estudo em muitos trabalhos, visto seu alto teor em bio-óleos oriundos de diferentes matrizes biomassa [35, 36, 38].

A Tabela 3.0 apresenta a composição do bio-óleo de cana-de-açúcar obtido a partir da pirólise rápida.

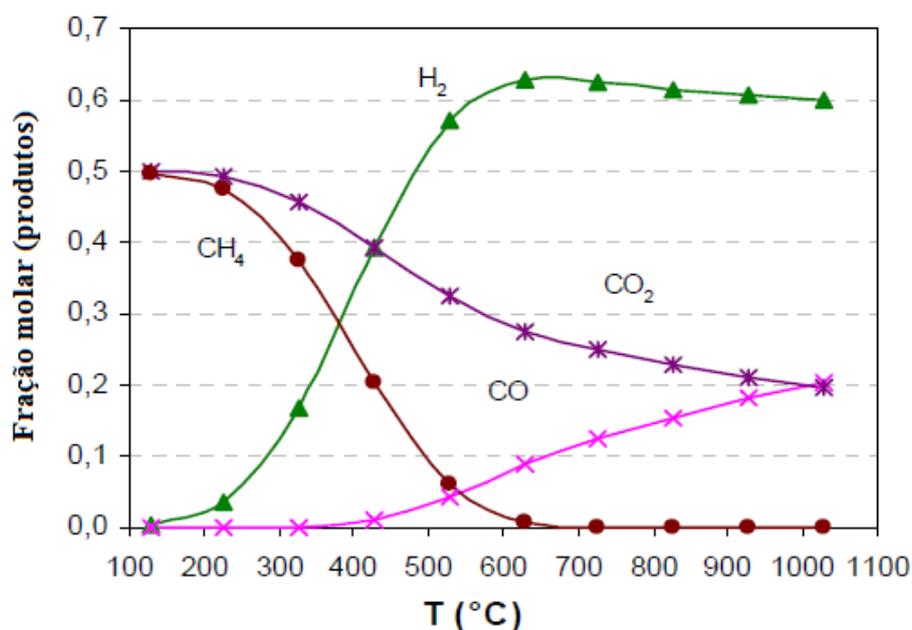
**Tabela 3.0.** Composição do bio-óleo obtido a partir da cana-de-açúcar (principais componentes) [39].

ID	TR (min)	Composto	Cana-de-açúcar	
			Folhas	Pontas
1	5.32	2-Butanona	0.37	1.04
<b>2</b>	7.25	Ácido acético	<b>11.68</b>	<b>12.25</b>
<b>3</b>	8.48	2-Propanona, 1-hidroxi-	<b>7.77</b>	<b>7.02</b>
4	10.67	Ácido propanóico	1.23	0.93
5	12.05	1-Hidroxi-2-butanona	1.43	1.22
6	13.94	Furfural	4.73	0.21
7	14.49	Furano, 3-metil-	4.73	0.00
8	16.39	2-Furanmetanol	1.03	1.75
9	16.72	2-Propanono, 1-(acetiloxi)-	3.33	1.28
10	16.78	2-Ciclopenten-1-ona, 2-metil-	0.00	2.17
11	20.68	2-Ciclopenten-1-ona, 3-metil-	2.24	2.29
12	20.89	Butirolactona	1.05	1.03
13	22.88	2-Ciclopenten-1-ona, 2-hidroxi-3-metil-	6.54	3.26
14	29.98	Benzofuran, 2-metil-	0.00	1.28
<b>15</b>	24.1	Fenol	<b>5.66</b>	<b>6.47</b>
16	24.69	Fenol, 2-metoxi-	1.60	4.47
17	25.86	Fenol, 2-metil-	2.12	2.61
18	26.38	Fenol, 2,6-dimetil-	1.66	1.31
19	27.14	Fenol, 4-metil-	5.83	3.13
20	27.2	Fenol, 3-metil-	0.00	2.41
21	28.4	Fenol, 2-metoxi-4-metil-	0.76	1.05
22	28.59	Fenol, 2-etil-	0.00	2.21
23	28.79	Fenol, 2,3-dimetil-	1.55	1.98
<b>24</b>	30.22	Fenol, 3-etil-	<b>8.82</b>	<b>7.86</b>
25	13.31	Fenol, 4-etil-2-metoxi-	2.17	2.90
26	33.21	2-Metoxi-4-vinilfenol	0.00	4.74
27	34.71	1,2-Benzenodiol	4.82	1.76
28	34.99	Fenol, 2,6-dimetoxi-	1.58	3.16
29	36.2	1,2-Benzenodiol, 4-metil-	0.45	0.22
30	36.73	Fenol, 4-(2-propenil)-	1.68	0.59
31	37.41	Fenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)-, (E)-	1.13	1.96
32	38.12	Vanilina	2.07	1.14
33	38.27	Hidroquinona	2.71	1.52

\*TR = Tempo de retenção.

As informações da Tabela 3.1 foram extraídas de [39] e contém 33 compostos dos 68 identificados. O critério de seleção adotado considerou concentrações acima de 1%. A maior parte dos compostos identificados na análise se trata de oxigenados. Dos oxigenados, se encontram listados alguns ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e compostos fenólicos. É significativo o valor de aproximadamente 12% apresentado pelo ácido acético na composição global do bio-óleo.

Vários trabalhos na literatura reportam a utilização de ácido acético como molécula modelo à reforma a vapor [40]. Cálculos de equilíbrio termodinâmico mostraram que o ácido acético é totalmente reformado mesmo a temperaturas relativamente baixas, como pode ser verificado na Figura 3.1. [41].

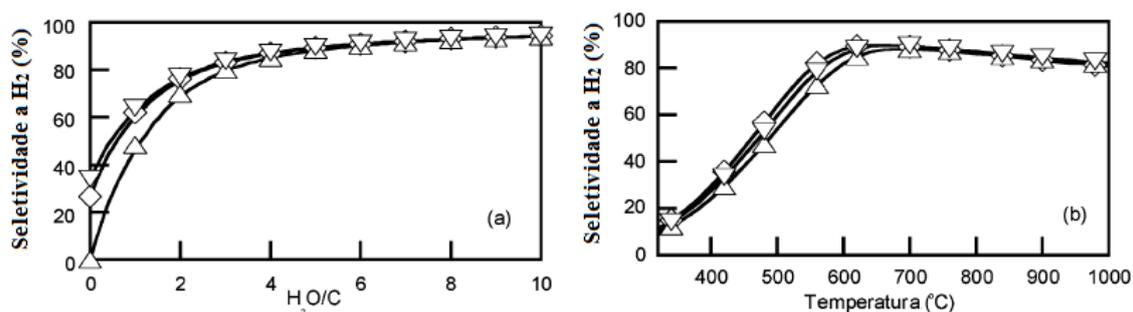


**Figura 3.0:** Reforma do ácido acético, distribuição dos produtos no equilíbrio em função da temperatura numa razão  $H_2/C=3$ .

Nas temperaturas inferiores a 200°C os produtos da reforma são exclusivamente metano, dióxido de carbono e traços de hidrogênio. O máximo de produção de hidrogênio é verificado a 650°C e em tal temperatura pode-se verificar que a quantidade de dióxido de carbono é praticamente o dobro da quantidade de monóxido de carbono. A partir deste máximo de produção de hidrogênio, o aumento na temperatura até seu valor máximo

estudado causa um aumento rápido de concentração de monóxido de carbono com respectiva diminuição da concentração do dióxido de carbono. A quantidade de hidrogênio a partir de 650°C decresce de forma não tão significativa. A razão  $H_2O/C$  afeta diretamente a taxa de formação do hidrogênio.

Kechagiopoulos e colaboradores [42] também realizaram cálculos termodinâmicos para o equilíbrio do ácido acético, acetona e etilenoglicol reformados e os resultados obtidos para o efeito da temperatura reacional e da razão  $H_2O/C$  são apresentados pela Figura 3.1.



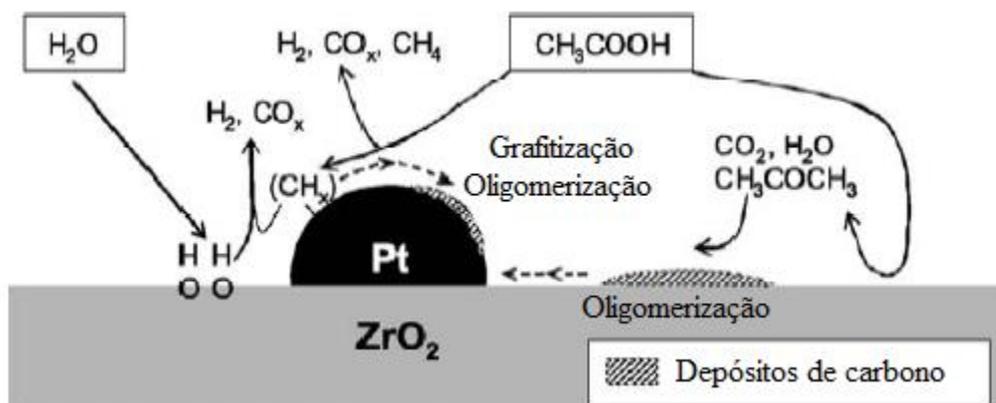
**Figura 3.1:** Cálculos de formação de hidrogênio em condições de equilíbrio termodinâmico em função da (a) razão  $H_2O/C$  e (b) temperatura ( $\Delta$  acetona,  $\nabla$  etilenoglicol e  $\diamond$  ácido acético).

Nos estudos experimentais o ácido acético não pareceu promover reações de metanação, visto que a concentração de metano no gás de saída foi menor do que os valores obtidos no equilíbrio, em toda a faixa de temperatura estudada. O principal problema apresentado por Kechagiopoulos foi a elevada deposição de coque que ocorre de forma mais intensa em regiões de baixas temperaturas e razões vapor/carbono (S/C). A seletividade a hidrogênio obtida foi maior do que 90% para razões S/C maiores que 3 e temperaturas maiores do que 600°C. Resultados empíricos para a reforma do ácido acético [42] mostram que este se decompõe termicamente a carbono e outros produtos em torno de 500°C, sendo também verificada desativação por formação de coque em torno de 650°C quando catalisadores de níquel foram aplicados.

### 3.1. Ativação do HAc em sítios de metálicos.

O mecanismo da reforma a vapor de oxigenados sobre catalisadores metálicos proposto na literatura se assemelha em parte ao mecanismo bifuncional da reforma de hidrocarbonetos [36, 38, 44]. O mecanismo possui como etapas a adsorção do oxigenado no sítio metálico enquanto que moléculas de água são adsorvidas no suporte. A adsorção da água no suporte favorece a formação de grupos hidroxila e o hidrogênio é formado tanto a partir da desidrogenação da molécula orgânica quanto da reação entre os grupos hidroxila da superfície.

Os catalisadores desativam devido ao bloqueio dos sítios ativos por oligômeros derivados dos oxigenados que são decompostos sobre os sítios ativos. O caminho reacional atualmente aceito para a reforma do ácido acético é apresentado pela Figura 3.2.

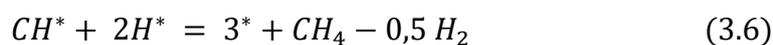
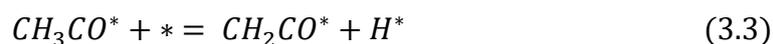
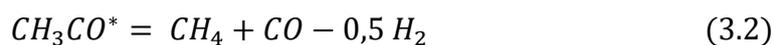


**Figura 3.2:** Caminho reacional proposto para a reforma a vapor do ácido acético envolvendo mecanismo catalítico bifuncional sobre catalisadores Pt/ZrO<sub>2</sub> [45].

Takanabe e colaboradores propõem que a adsorção do HAc sobre os sítios de platina ocorre através da formação de espécies CH<sub>3</sub>COO\* (equação 2.0) ou de espécies CH<sub>3</sub>CO\* (equação 2.1).



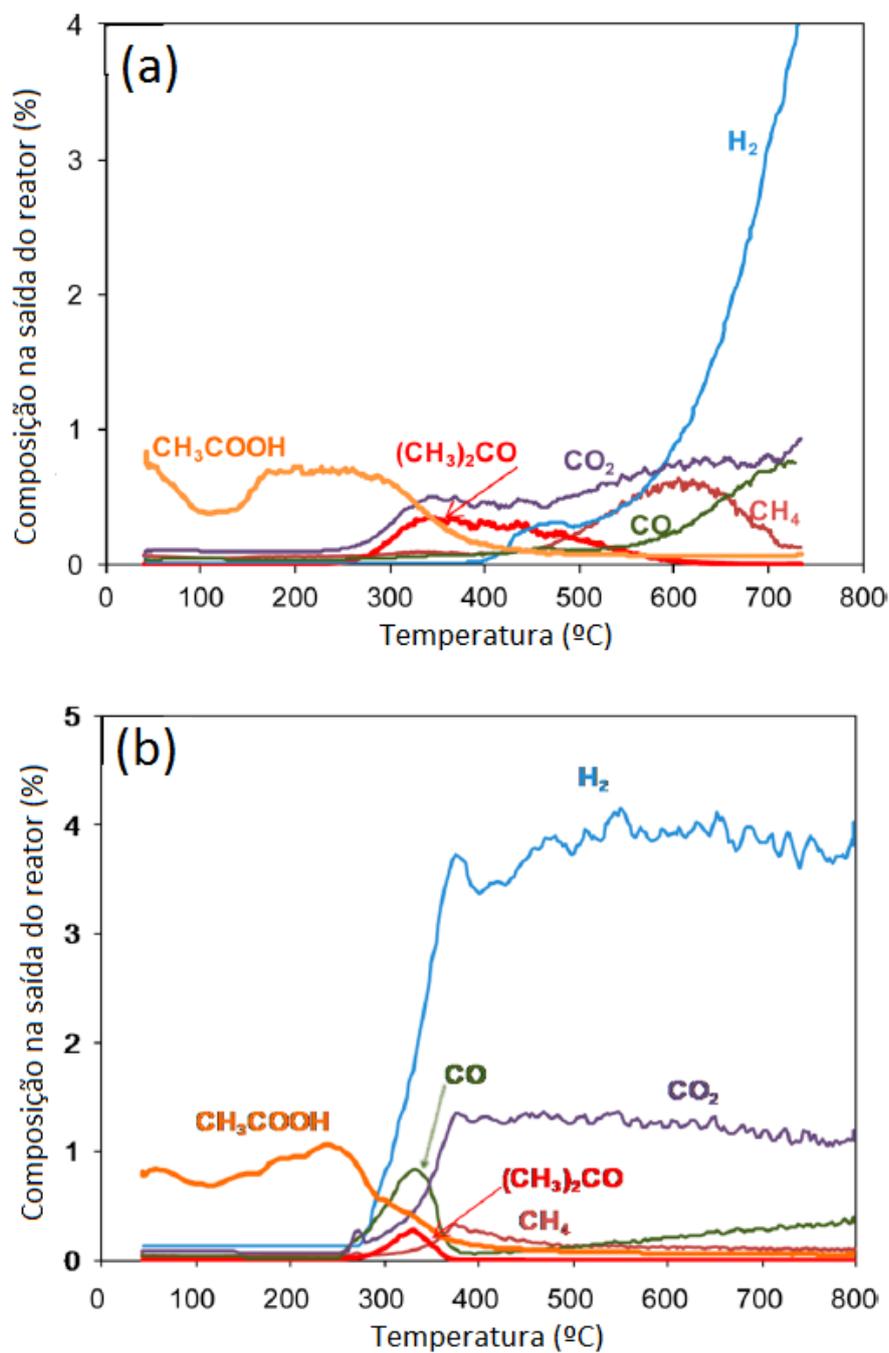
Nas quais o asterisco (\*) identifica um sítio metálico. Para a decomposição das espécies CH<sub>3</sub>CO\* os mesmos pesquisadores propuseram o seguinte mecanismo:



As espécies  $CH_3COO^*$  e  $CH_3CO^*$  se decompõem respectivamente em  $CO_2/CH_3$  e  $CO/CH_3$ . O grupo metílico pode ser hidrogenado por hidrogênios adsorvidos e produzindo assim metano. O hidrogênio adsorvido pode também se combinar a outro, gerando hidrogênio molecular. Os grupos  $CH_x$  adsorvidos podem ser direcionados a um caminho mecanístico de formação de depósitos de oligômeros constituídos de carbono causando desativação do catalisador ou também serem reformados com conseguinte geração de gás de síntese.

Outros autores [45] identificam a etapa de formação de coque na superfície do catalisador como a etapa crítica no que se refere a estabilidade do catalisador empregado. A redução desses depósitos de carbono estaria diretamente relacionada com a capacidade que determinados suportes teriam de gerar água *in situ*, favorecendo assim as vias de reforma e limpeza dos sítios ativos.

Um outro possível mecanismo favorecido em presença do sistema catalítico Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> é apresentado por Lemonidou e colaboradores [67]. A Figura 3.3 apresenta os perfis de TPSR na reforma a vapor do HAc em presença do sistema Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

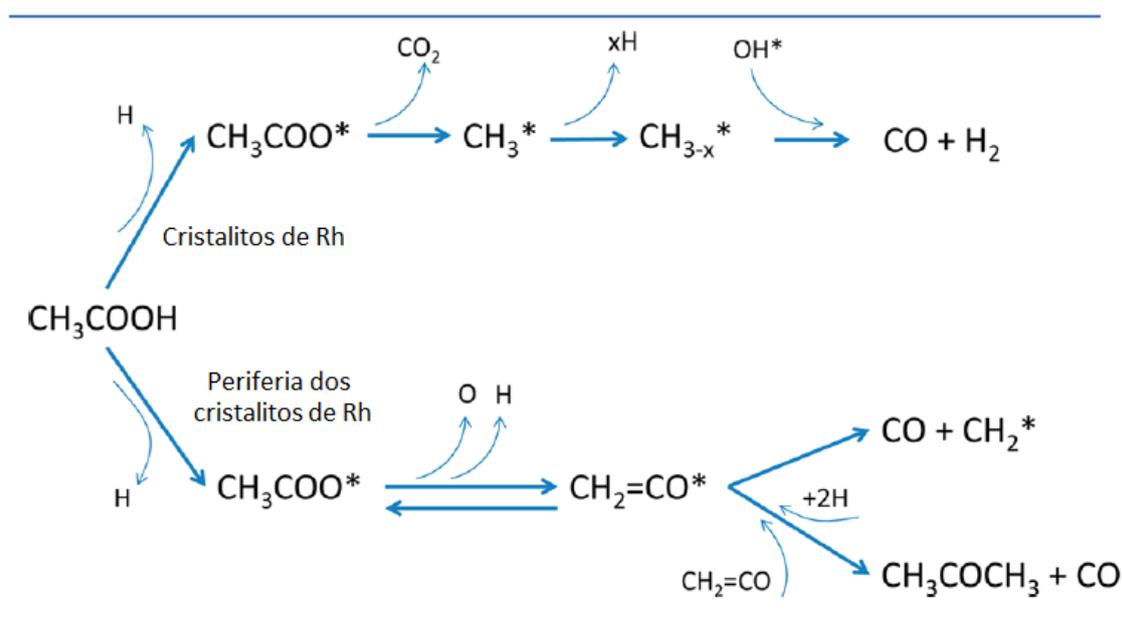


**Figura 3.3:** Distribuição de produtos e reagentes – Reação superficial a temperatura programada de reforma do HAc – Sistema (a) CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e (b) Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

O trabalho mostrou que em presença de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> o consumo de HAc é iniciado a partir de 300°C com formação de acetona. A formação de acetona poderia se dar por via desidratação do HAc (abstração de um hidrogênio alfa e consecutiva formação de água)

e uma sucessiva adsorção da espécie gerada que reagiria com espécies ceteno formando acetona e dióxido de carbono.

Já em presença de Rh (Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>), a produção de hidrogênio de CH<sub>x</sub> é verificada a temperaturas menores que 300°C e traços de metano são observados entre 300 e 400°C. A proposta mecanística apresentada pelos autores é ilustrada pela Figura 3.4.



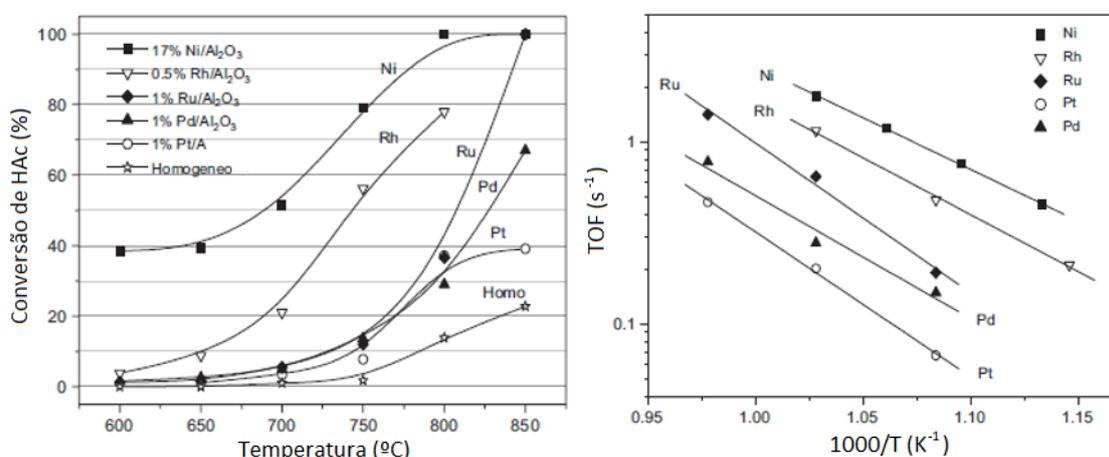
**Figura 3.4:** Esquema reacional apresentado pelo sistema Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

As espécies CH<sub>3</sub>COO\* poderiam ser adsorvidas dissociativamente nos sítios de Rh formando espécies CH<sub>3</sub>\* que seriam rapidamente hidrogenadas. As espécies de carbono remanescentes reagiriam com grupos hidroxila produzindo hidrogênio e óxidos de carbono. Em paralelo a esta via reacional, o HAc adsorvido reagiria por outro caminho, conforme a produção de acetona e monóxido de carbono sugerem. A produção de acetona e de monóxido de carbono entre 250 e 370°C sugerem que uma rota de cetonização também é ativada nessa faixa de temperatura, responsável pela geração de monóxido e dióxido de carbono.

Uma quantidade significativa de metais já foi aplicada na reforma a vapor do HAc. Dentre estes os metais de transição cobalto, níquel, ferro e cobre e os metais nobres paládio, platina, rutênio e ródio. Hu e Lu [68] realizaram um estudo comparativo entre diversos sistemas metal/alumina e foi constatado a superior atividade do níquel e do

cobalto frente ao ferro e cobre. Foi verificado também que o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mais estável do que o Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente a deposição de coque, sinterização da fase ativa e estabilidade também frente a manutenção da fase metálica em meio oxidante.

Verykios e Basagiannis [69] verificaram que os metais ródio e rutênio apresenta maior atividade quando comparados a platina e paládio. Foi verificado também por estes pesquisadores que o níquel apresentou excelente atividade frente a reforma do HAc, porém, menor estabilidade frente a deposição de coque. A comparação também foi realizada analisando os diferentes *turnover frequencies* (TOFs) e tanto esta quanto os resultados de conversão apresentados pelos diversos catalisadores estudados são apresentados pela Figura 3.5.



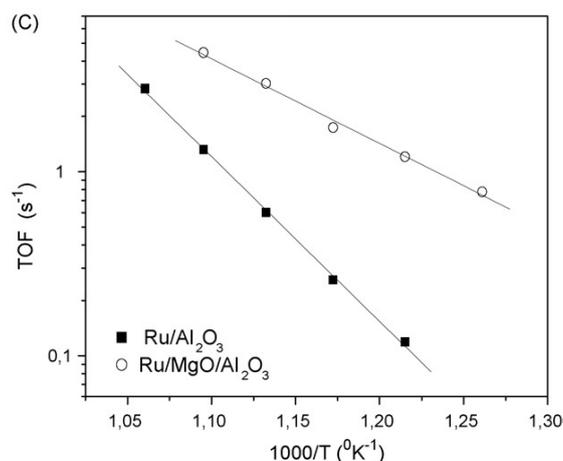
**Figura 3.5:** Conversão de HAc em função da temperatura reacional e a curva de Arrhenius traçada em função da *turnover frequency* da conversão de HAc.

A *turnover frequency* quantifica a atividade de um determinado sítio catalítico frente a uma reação específica numa dada condição experimental, através do número de ciclos catalíticos ou reações por espécie adsorvida que ocorrem no sítio por unidade de tempo. Foi verificado que a atividade catalítica é dependente do tipo de fase metálica empregada, onde o níquel apresenta maior atividade por unidade exposta (Ni<sup>0</sup>) do que os demais estudados.

Em relação a alumina quando utilizada como suporte, seu caráter ácido é a justificativa dada ao maior favorecimento de deposições de coque oriundas de processos de craqueamento não-seletivos. Alguns estudos, entretanto, mostraram que tanto a atividade quanto a estabilidade de catalisadores suportados em alumina podem ser

melhoradas pela adição/modificação do suporte com óxidos básicos a exemplo da magnésia, céria ou lantana [69,70].

Para tentar explicar o papel da alteração da acidez na atividade e estabilidade dos catalisadores é interessante apresentar um resumo da discussão realizada por Takanabe [45]. O mecanismo apresentado por estes autores é do tipo bi-funcional, tendo como primeira via a dissociação do oxigenado sobre o sítio metálico com conseguinte geração de fragmentos  $C_xH_y$  e como segunda via a adsorção seguida de dissociação da água sobre o suporte. Os grupos hidroxila migram em direção ao sítio metálico podendo então assim reagir com os fragmentos  $C_xH_y$  formando hidrogênio e óxidos de carbono. A adição de MgO ao suporte permite reduzir a acidez da superfície e o aumento da atividade nestas condições seria devido ao aumento da quantidade de espécies  $-OH$ , que por possuir determinada mobilidade, seriam utilizadas na limpeza por via reforma dos depósitos de carbono, mantendo o catalisador relativamente mais estável. A diferença de atividade intrínseca quando a acidez é modificada pode ser avaliada através da curva do TOF em função do inverso da temperatura apresentada pela Figura 3.6.



**Figura 3.6:** Curva de Arrhenius traçada em função da *turnover frequency* da conversão de HAc – Efeito da acidez do suporte.

A estabilidade é melhorada em presença de magnésia, uma vez que a população de sítios ácidos é diminuída e a gaseificação dos depósitos de carbono é facilitada por via *spillover* das espécies  $-OH$ , favorecendo mais ainda as reações de reforma e limpeza dos sítios ativos.

### 3.2. Óxidos mistos do tipo perovskitas.

### 3.3. Características gerais.

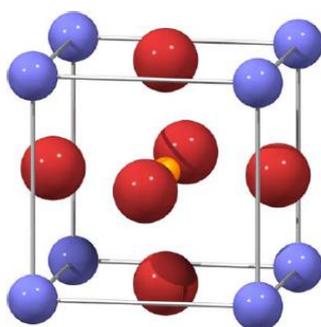
A grande maioria dos catalisadores utilizados na indústria química na atualidade é baseada em misturas de óxidos metálicos [46, 47]. Estas misturas possuem composições diversas e a escolha de seus componentes é norteada sempre objetivando agregar uma série de propriedades físicas e químicas que trarão benefícios tanto na questão de suas propriedades morfológicas, estabilidade frente às condições reacionais, possíveis efeitos secundários a exemplo da formação de coque e também quanto à atividade e seletividade aos produtos de interesse [46].

Uma vez tendo conhecimento da possibilidade de se mesclar as propriedades físicas, químicas e interfaciais destes óxidos, estudos têm sido dirigidos no sentido de otimizar os mais diversos tipos de reações químicas, como por exemplo a obtenção da cloro-soda, eletrólise da água, oxidação de alcoóis e olefinas dentre outros processos de geração de hidrogênio e gás de síntese [48].

Os óxidos podem ser classificados quanto a sua estrutura e arranjo de seus átomos na cela unitária, sendo assim, classificados como perovskitas, espinélios e pirocloros [49]. Dentre estes óxidos mistos, os de estrutura do tipo perovskita ( $ABO_3$ ), tem sido bastante abordadas na literatura [46 - 49]. O mineral perovskita ( $CaTiO_3$ ) foi descoberto nos Montes Urais por Gustav Rose em 1839, que o nomeou como tal, em homenagem ao mineralogista russo chamado Count Lev Aleksevich von Perovski [49]. Desde então, a literatura tem apresentado inúmeras publicações envolvendo óxidos mistos que apresentam estrutura semelhante a da perovskita, por possuírem alta aplicabilidade técnico-científica, como a produção de energia em células (SOFC), encapsulamento de resíduos radioativos [50], e catálise de reações que geram substâncias de alto valor comercial. Cerca de 90% dos elementos metálicos da tabela periódica são conhecidos por se estabilizar na estrutura perovskita.

### 3.4. Características estruturais e aplicações em catálise.

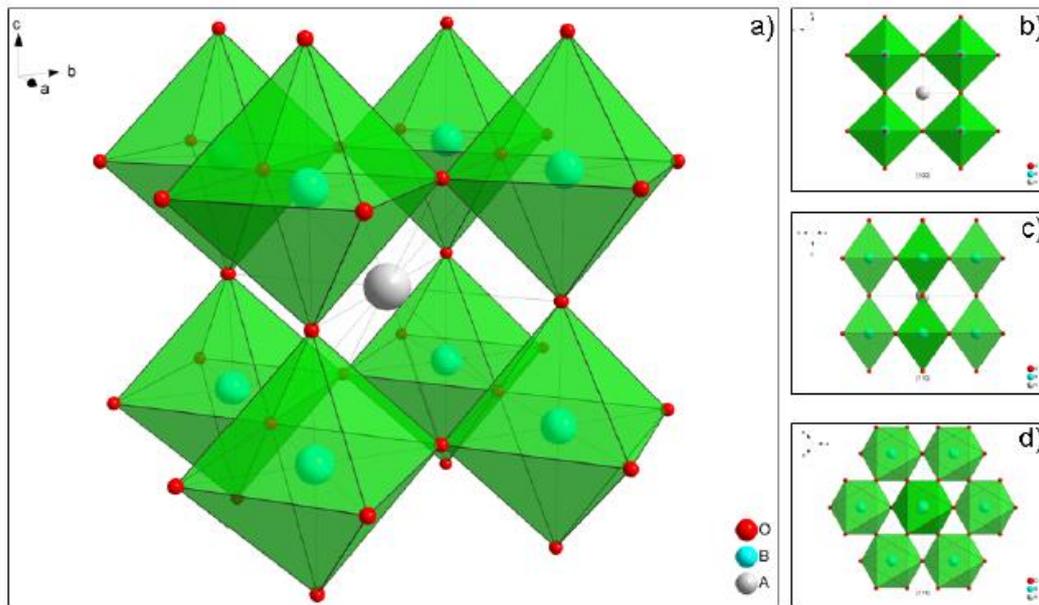
A estrutura perovskita possui por estequiometria a fórmula  $ABO_3$ , na qual o sítio A é um cátion normalmente alcalino, alcalino terroso ou terra rara nos estados de oxidação I, II, III ou IV e o sítio B um cátion de transição que, na maioria dos casos, assume estado de oxidação II, IV e V, sendo estes cátions contrabalanceados eletronicamente pelos ânions oxigênio na estrutura octaédrica. Um fato interessante para a catálise é a estabilização na estrutura  $ABO_3$  de cátions com estados de oxidação pouco usuais como o óxido de valência mista La-Ba-Cu, com cobre oxidado a  $Cu^{2+}$  e  $Cu^{3+}$  [46].



**Figura 3.7:** Célula unitária de uma estrutura perovskita de fase cúbica  $ABO_3$ . Esferas vermelhas representam os sítios A, esferas amarelas representam o cátion B e as azuis representam os ânions oxigênio, formando o octaedro [49].

**Tabela 3.1:** Posições atômicas na perovskita de fase cúbica [51].

Sítio	Posição	Coordenadas
Cátion A	(2a)	(0, 0, 0)
Cátion B	(2a)	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )
Ânion O	(6b)	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , 0) ( $\frac{1}{2}$ , 0, $\frac{1}{2}$ ) (0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )



**Figura 3.8:** Estrutura perovskita ideal cúbica. a) perspectiva, b) [100], c) [110] e d) [111] [52].

A natureza dos sítios A e B é muito diversificada, o que faz com que diferentes tipos de óxidos perovskita de fórmulas do tipo  $A_{1-x}A'_x A''_y B O_3$  (substituição no sítio A) e do tipo  $AB_{1-x}B'_x O_3$  (substituição no sítio B) possam ser encontrados na natureza ou sintetizados em laboratório. Além da estrutura cúbica ideal, as perovskitas podem se apresentar com estrutura romboédrica, tetragonal, monoclínica, triclínica e ortorrômbica. Além disto, a simples distorção estrutural pode acarretar em mudanças significativas em suas características físico-químicas, como, por exemplo, a mudança de caráter semiconductor a metálico sofrida pelo  $SrTi_{1-x}Ru_xO_3$ , quando migra de sua fase cúbica para a ortorrômbica com x entre 0,4 e 0,5 [52].

Ainda de acordo com [46], numa estrutura perovskita ideal, a relação entre os raios iônicos é dada pela equação 3.0 e a existência da estrutura perovskita está condicionada ao fator de tolerância ( $t$ ) de Goldschmidt apresentado pela equação 3.9, que correlaciona os raios iônicos e catiônicos empíricos, quando observados a temperatura ambiente.

$$r_A + r_O = \sqrt{2(r_B + r_O)} \quad (3.8)$$

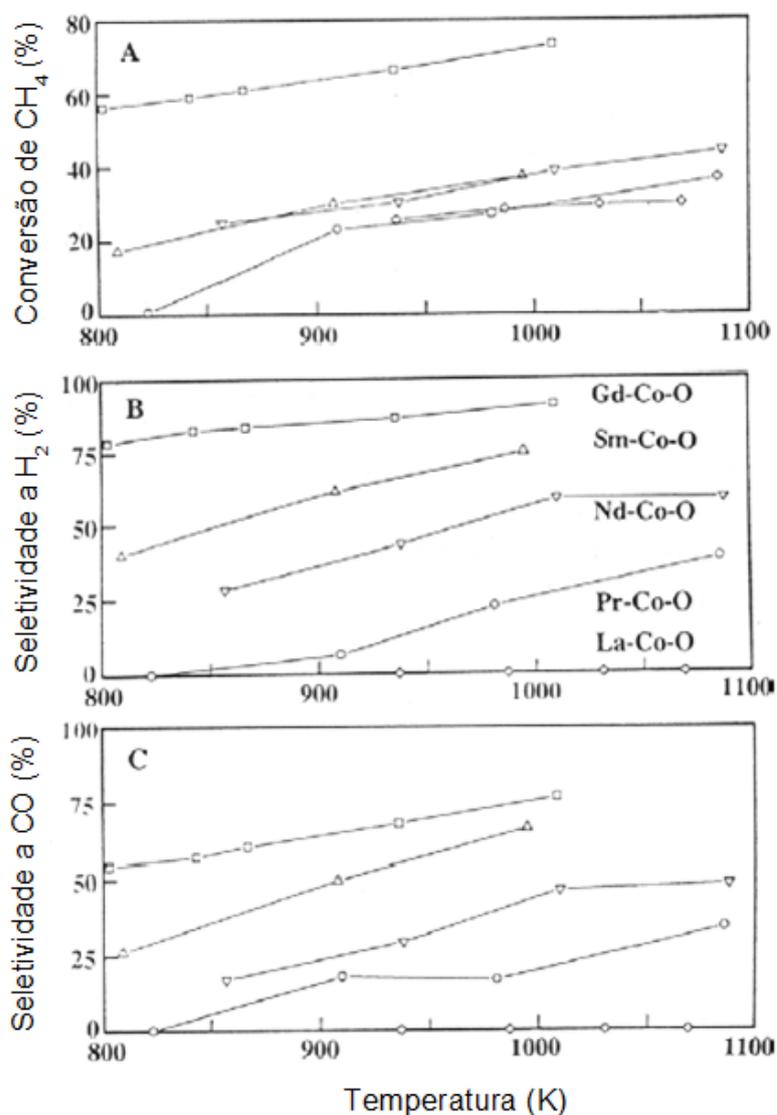
$$t = \left( \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2(r_B + r_O)}} \right) \quad (3.9)$$

Uma perovskita em fase cúbica possui teoricamente fator de tolerância igual à unidade, porém alguns óxidos mistos ainda mantêm a estrutura cúbica com  $(0,75 < t < 1)$ .

Alguns trabalhos na literatura apresentam resultados interessantes a respeito da influência dos sítios A e B das perovskitas, quando estas são aplicadas em reações envolvendo hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos [53, 54]. O efeito da natureza do sítio B em perovskitas  $\text{LaMO}_3$  com  $(M = \text{Mn, Co ou Fe})$ , quando aplicadas à oxidação total do hexano, foi estudado por Spinicci e colaboradores [53]. Estes, por sua vez, verificaram que em comparação aos catalisadores de paládio suportados em alumina, as perovskitas oferecem um caminho reacional de energia de ativação relativamente mais baixa, favorecendo a ativação das ligações C-H a temperaturas mais baixas, obedecendo à ordem  $\text{LaFeO}_3 > \text{LaCoO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{PdO/Al}_2\text{O}_3$ . A chave para se compreender melhor este mecanismo, de acordo com os autores, está diretamente relacionada à interação existente entre o sítio B e os ânions oxigênio da estrutura octaédrica. Petrovic publicou em 2008 [54] informações interessantes a respeito da alteração da disponibilidade dos ânions oxigênio, ao se manipular quimicamente o sítio B do sistema  $\text{LaMO}_3$  com  $(M = \text{Mg, Ti e Fe})$ . De acordo com seus estudos, a atividade catalítica destas perovskitas, quando aplicadas à oxidação total do metano, é maior para as amostras que disponibilizam oxigênio a temperaturas mais baixas, o que é indicativo que para tal reação, os oxigênios lábeis da estrutura, dessorvíveis a baixas temperaturas, participam diretamente do mecanismo reacional.

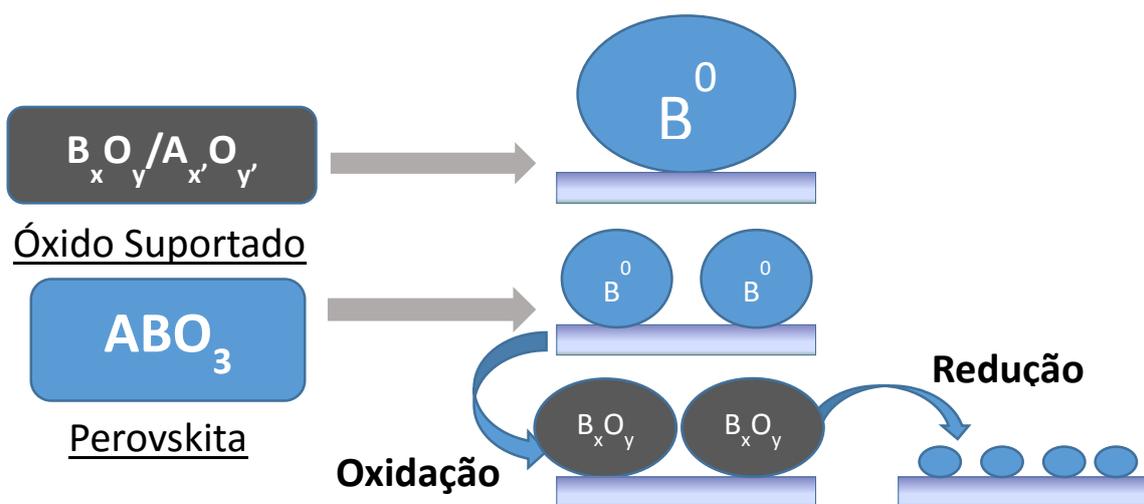
As perovskitas são utilizadas como catalisadores e também como precursores catalíticos de espécies ativas a determinada reação química. Determinadas perovskitas ao serem submetidas à redução controlada, podem gerar catalisadores metálicos suportados de fórmula  $\text{B}^0/\text{A}_x\text{O}_y$ , sendo a estabilidade deste determinada principalmente pela natureza do sítio A de sua perovskita de origem. [55] estudou a influência do sítio A na estabilidade dos catalisadores  $\text{Co}^0/\text{Ln}_2\text{O}_3$  em seu trabalho com perovskitas  $\text{LnCoO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm e Gd}$ ), quando aplicados na conversão de hidrocarbonetos. Nesta publicação, o autor mostra que a atividade catalítica é extremamente dependente da manutenção do cobalto em seu estado de oxidação zero e também que a estabilidade da estrutura  $\text{Co}^0/\text{Ln}_2\text{O}_3$  é extremamente dependente da natureza do sítio A.

Pela análise dos resultados de teste catalítico apresentados na Figura 3.9, pode-se concluir que os sistemas Gd-Co-O e Sm-Co-O foram os que apresentaram melhor atividade na produção de gás de síntese. O autor explica que a maior estabilidade e, conseqüentemente, a maior atividade catalítica de tais materiais está diretamente relacionada com o favorecimento da transformação dos catalisadores às suas perovskitas de origem, quando estas são submetidas às condições reacionais (presença de oxigênio). Esta reação do estado sólido de retomada da estrutura perovskita de origem, é favorecida termodinamicamente dependendo da natureza do sítio A.



**Figura 3.9:** (A) Conversão do metano e seletividades a H<sub>2</sub> (B) e a CO (C) na presença dos catalisadores Co<sup>0</sup>/Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e aplicados na Oxidação parcial do metano [55].

A utilização de perovskitas  $ABO_3$  como precursores catalíticos de espécies do tipo  $B^0/A_xO_y$  tem sido apresentada na literatura como uma alternativa, frente à síntese destas mesmas espécies por rotas do tipo via úmida, tendo como precursores os sais dos cátions A e B constituintes, pois por via redução da perovskita, pode-se obter fase ativa mais dispersa no suporte, o que ocasiona maior atividade catalítica e diminuição da formação de coque [56]. Alguns trabalhos mostram que é possível obter fases ativas ainda mais dispersas do que as obtidas pela redução das perovskitas, por sucessivos ciclos de redução-oxidação das mesmas, conforme mostrado pela Figura 3.10.



**Figura 3.10:** Obtenção do sistema  $B^0/A_xO_y$  a partir da redução de óxidos suportados (menor dispersão de B), perovskitas (dispersão média de B) e sucessivos ciclos de redução e oxidação de perovskitas (alta dispersão de B).

De um modo geral, os sítios A e B são responsáveis tanto pela atividade catalítica quanto pela estabilidade dos catalisadores gerados. Porém, o efeito na atividade é mais influenciado pela natureza do sítio B, sendo o sítio A apontado na literatura como tendo ação majoritária na estabilidade do catalisador.

### 3.5. Principais rotas de síntese.

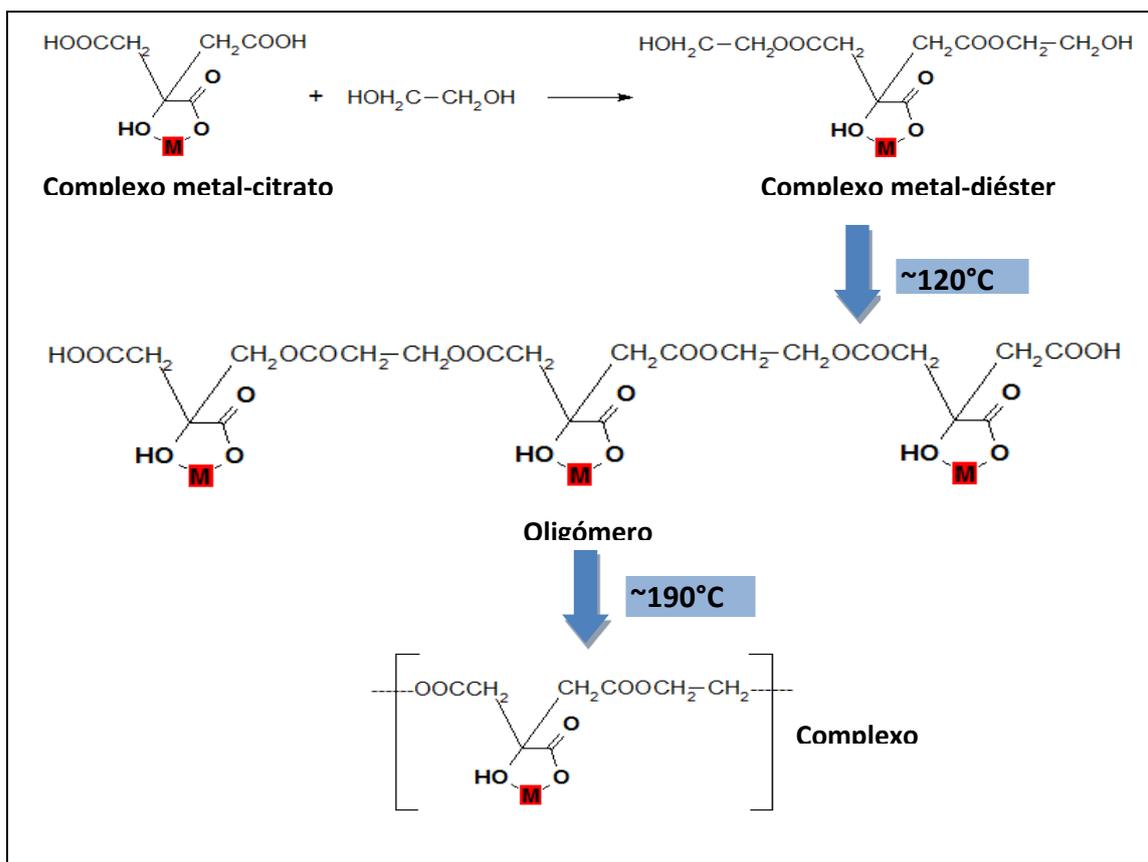
A preparação de óxidos mistos aplicados a catálise com propriedades pré-estabelecidas (*tailor-making materials*) tem sido bastante discutido na literatura desde 1974, com o advento da crise energética e subsequente necessidade de se aperfeiçoar

processos industriais de geração de energia [48]. Métodos de síntese de óxidos mistos devem ser altamente reprodutíveis e fornecer, principalmente, materiais de alta área específica e homogeneidade.

Existem diferentes classificações para os procedimentos de síntese de perovskitas. Do ponto de vista físico dos materiais, estes podem ser classificados como oriundos de reações sólido-sólido (método cerâmico, hidrotérmico, de decomposição de precursores mistos e etc), sólido-líquido (métodos químicos como sol-gel, co-precipitação e etc) e reações sólido-gás [48]. Neste trabalho, os materiais foram preparados por duas metodologias: Co-precipitação e sol-gel, que serão mais bem discutidos a seguir.

A técnica de co-precipitação garante boa homogeneização dos precursores nas razões catiônicas desejadas. Geralmente são utilizados nitratos e acetatos dos metais de interesse, sendo precipitados por carbonatos e bases fortes em geral. O material co-precipitado é lavado com água e secos a temperaturas próximas a 100°C. Estes materiais depois de secos são submetidos a diferentes processos reacionais em fase sólida com o objetivo de se obter o catalisador de interesse com propriedades pré-definidas. Vale ressaltar que o pH deve ser ajustado em valores tais que sejam apenas precipitados os produtos de interesse.

A técnica sol-gel se baseia na capacidade de acoplamento de cátions metálicos por hidroxiácidos. Os métodos sol-gel mais utilizados são o de *Pechini* e o dos *Citratos*. Os dois métodos são bastante semelhantes e se diferenciam apenas na etapa de adição de alcoóis polifuncionais (etilenoglicol), que não ocorre por via citrato. Pelo método de *Pechini*, os complexos são obtidos misturando-se em temperatura branda, a solução que contém os cátions metálicos com o ácido cítrico, seguida da posterior adição do álcool polifuncional. A mistura é, então, mantida sob agitação constante em temperaturas em torno de 80 a 140°C, até a formação da resina viscosa constituída por oligômeros oriundos da reação de esterificação. Tal resina polimérica é decomposta termicamente em atmosfera de ar ou inerte, gerando um material pulverizado que é re-calcinado a temperaturas mais elevadas, sendo então produzidas as perovskitas com a estrutura desejada. A Figura 3.11 apresenta um esquema do mecanismo proposto para a formação do complexo polimerizado.



**Figura 3.11:** Diagrama do mecanismo proposto para a formação do complexo polimerizado [48].

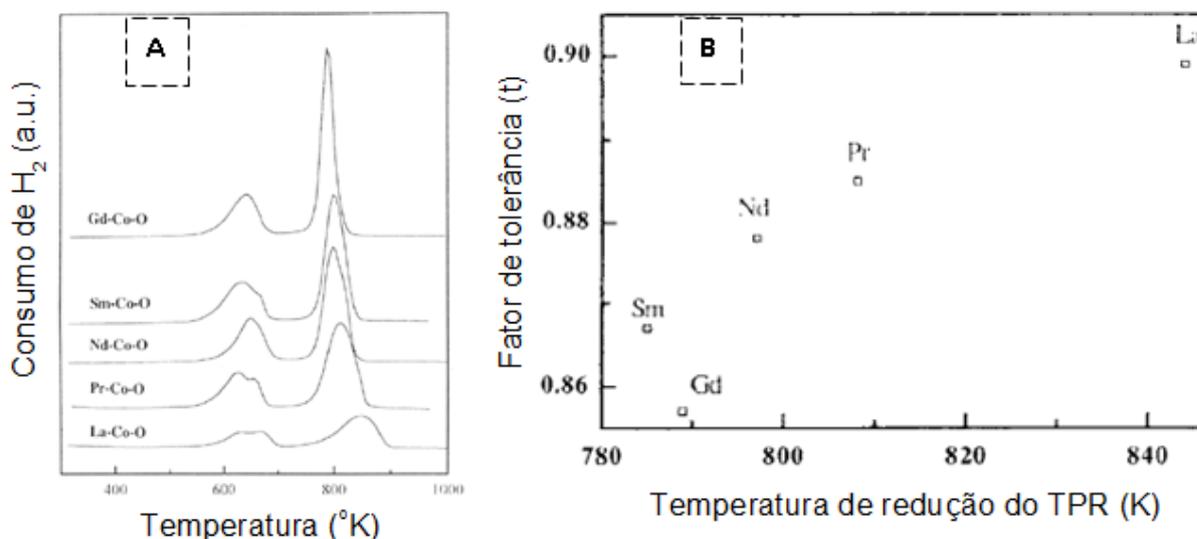
O processo de síntese pelo método dos *citratos* é semelhante ao de *Pechini*. Neste, também é produzida uma estrutura vítrea amorfa que ao ser pré-calcinada, forma um material amorfo que ao ser pulverizado é, então, calcinado nas temperaturas pré-estabelecidas para também atingir as fases de interesse.

### 3.6. Estabilidade térmica em atmosfera redutora.

A substituição dos sítios A e B das perovskitas possui como objetivo a obtenção de maior estabilidade e dispersão de fase ativa e, conseqüentemente, uma maior atividade. Sendo assim, se faz necessário uma breve discussão sobre a estabilidade térmica em atmosfera redutora de tais estruturas perovskitas, para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos neste processo.

A literatura apresenta dados que indicam que a estabilidade térmica em atmosfera redutora é dependente tanto do sítio A quanto do sítio B dos precursores perovskitas.

Lago [55] investigou o efeito da natureza do cátion do sítio A na redução das perovskitas  $\text{LnCoO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  e  $\text{Gd}$ ) a  $\text{Co}^0/\text{Ln}_2\text{O}_3$ , (Figura 3.12).



**Figura 3.12:** (A) Perfil de redução das perovskitas  $\text{LnCoO}_3$  e (B) relação entre a temperatura de redução e o fator de tolerância das perovskitas estudadas [55].

A partir da relação entre o fator de tolerância e a temperatura de redução das perovskitas, pode-se concluir que a estabilidade frente à redução é diretamente proporcional ao aumento do raio iônico do sítio A o que é uma explicação aceitável ao fato da  $\text{LaCoO}_3$  ser estável até  $1177^\circ\text{C}$  em relação aos outros materiais. Esta mesma relação foi constatada por [57] que verificou para o sistema  $\text{ACoO}_3$  ( $\text{A} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$  e  $\text{Gd}$ ) a relação direta entre redutibilidade dos íons  $\text{Co}^{3+}$  e o raio do íon A.

Os sistemas catalíticos oriundos de perovskitas, assim como os que possuem metais nobres se mostraram bastante ativos nos estudos apresentados, porém, ainda existe bastante campo para discussão a respeito da cinética envolvida e também das rotas mecanísticas e o papel tanto da fase ativa quanto do suporte na ativação das moléculas reagentes, na distribuição dos produtos e também no mecanismo de formação de substâncias carbonáceas na superfície do catalisados e seu controle. A proposta deste trabalho é tentar contribuir no aprofundamento das informações já existentes na literatura relacionadas aos tópicos supracitados.

# Objetivos

#### 4. Objetivos:

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a atividade dos catalisadores Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO gerados pelo pré-tratamento *in situ* dos precursores perovskita, frente a reforma a vapor do HAc e também avaliar o efeito dos parâmetros reacionais na atividade e tendência a formação de coque dos catalisadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> depositados em tubos de alumina sinterizada, frente a oxidação parcial e a reforma a vapor do HAc.

Os objetivos específicos são:

1 - Avaliar o efeito da temperatura reacional na atividade catalítica e composição dos produtos ao se aplicar o sistema isento de cálcio;

2 - Avaliar o efeito do teor de cálcio no sistema La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> na atividade catalítica e também na distribuição dos produtos, principalmente a respeito de sua estabilidade frente a formação de coque.

3 - Avaliar os efeitos da velocidade espacial e das concentrações de HAc e oxigênio na oxidação parcial do HAc em presença do catalisador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

4 - Avaliar o efeito da razão H<sub>2</sub>O/HAc na reforma a vapor do HAc em presença do catalisador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5 - Confrontar os catalisadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quando aplicados na reforma a vapor e na oxidação parcial do HAc.

6 - Caracterizar o coque formado em presença de ambos catalisadores por espectroscopia Raman e por oxidação termoprogramada.

# Materiais e métodos

## 5. Materiais e métodos.

O capítulo de materiais e métodos foi dividido em três partes. A primeira descreve todos os experimentos e métodos utilizados no estudo do sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ , a parte dois apresenta a metodologia aplicada nos estudos dos sistemas contendo Rh e a parte três se dedica a metodologia utilizada no estudo termodinâmico por via minimização da energia livre de Gibbs.

### 5.1. Experimentos envolvendo o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ .

#### 5.1.1. Reagentes utilizados.

A Tabela 5.0 apresenta todos os reagentes, suas procedências e graus de pureza, utilizados na síntese dos precursores catalíticos e em todas as análises de caracterização, assim como na calibração dos equipamentos.

**Tabela 5.0:** Reagentes, procedências e graus de pureza utilizados.

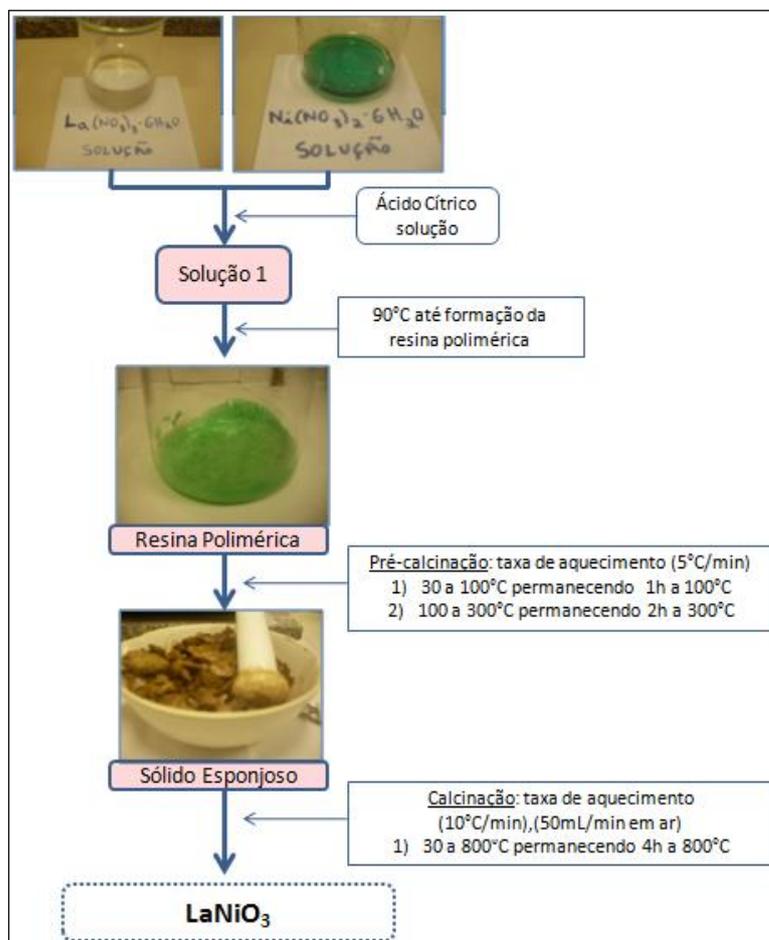
Reagente	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de lantânio III hexahidratado	VETEC	min. 99
Nitrato de níquel II hexahidratado	VETEC	min. 97
Nitrato de cálcio II tetrahidratado	Merck	99,0 – 103,0
Óxido de lantânio III	Aldrich	99,9
Ácido Cítrico	Merck	99,5 – 102
Etilenoglicol	Merck	99,5
Ácido Acético	Merck	99,0
5% $\text{H}_2/\text{He}$	AGA	-
$\text{CH}_4$	AGA	-
Ar sintético	Air products	-
5% $\text{O}_2/\text{He}$	AGA	-
Mistura padrão (cromatografia)	Air products	-

#### 5.1.2. Preparação dos precursores do tipo perovskita.

Os precursores  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  foram preparados pelo método citrato e, a partir destes, após a redução *in situ* anterior às análises de testes catalíticos, foram obtidos catalisadores do tipo Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$ -CaO.

A preparação do  $\text{LaNiO}_3$ , assim como a de todas as perovskitas foi realizada pelo método dos citratos, dissolvendo-se os sais precursores de La e Ni em 100 mL de água destilada cada, gerando soluções equimolares com o objetivo de se obter 10mg de precursor perovskita, com adição de solução de ácido cítrico, de modo a obter uma razão ácido cítrico/íons metálicos igual a 1,5. Em seguida, a solução foi aquecida sob agitação até  $90^\circ\text{C}$  e mantidas nesta temperatura até a formação da resina polimérica, que por sua vez foi pré-calcinada a uma taxa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $100^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura por uma hora para em seguida ser aquecida até  $300^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta por 2 horas.

O sólido esponjoso resultante foi macerado e, em seguida, calcinado a  $800^\circ\text{C}$  por quatro horas em fluxo de  $50\text{ mL}/\text{min}$  de ar. As etapas empregadas na metodologia citrato são apresentadas em fluxograma através da Figura 5.0



**Figura 5.0:** Fluxograma da rota de síntese do  $\text{LaNiO}_3$  via citrato.

Foram sintetizados também os precursores contendo cálcio ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ ;  $x = 0,15; 0,30$  e  $0,50$ ) pela mesma rota de síntese. A única diferença na rota de síntese apresentada anteriormente é a adição da solução do nitrato de cálcio junto à solução dos outros íons metálicos. Os catalisadores do sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ , assim como as nomenclaturas empregadas são apresentados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1:** Sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  via citrato.

<b>Precursor <math>\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3</math></b>	<b>x</b>	<b>Nomenclatura</b>
$\text{La}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{NiO}_3$	0,15	Ca 15%
$\text{La}_{0,70}\text{Ca}_{0,30}\text{NiO}_3$	0,30	Ca 30%
$\text{La}_{0,50}\text{Ca}_{0,50}\text{NiO}_3$	0,50	Ca 50%

### 5.1.3. Caracterizações.

As metodologias utilizadas nas caracterizações são apresentadas nos próximos tópicos, porém, algumas destas não são apresentadas neste trabalho, visto que já foram apresentadas em trabalho de mestrado anterior pelo autor do texto. Sempre que necessário, este documento que é a dissertação de mestrado do autor, será citada.

#### 5.1.3.1. Análise Termogravimétrica (ATG).

As análises termogravimétricas foram realizadas após a etapa de pré-calcinação dos precursores catalíticos pelo método citrato e após os testes catalíticos de longa duração. As amostras pré-calcinadas foram analisadas com o objetivo de se determinar a melhor temperatura da calcinação (etapa seguinte da síntese). As amostras pós-teste catalítico foram analisadas com o objetivo de quantificar/qualificar o carbono depositado nos mesmos. Para a realização destes ensaios, as amostras foram aquecidas sob fluxo de ar (30 mL/min) até  $1000^\circ\text{C}$  numa taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 5.1.3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

As resinas poliméricas obtidas na etapa de pré-calcinação e os precursores catalíticos obtidos após a calcinação a  $800^\circ\text{C}$  foram analisadas por FTIR, com o objetivo de confirmar a retirada das espécies remanescentes da síntese (íons citratos, nitratos e

outros intermediários). As análises foram realizadas num aparelho Jasco modelo Valor III, na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com as amostras prensadas em pastilhas de KBr.

### 5.1.3.3. Difração de raios-X (DRX).

As medidas de difração de raios X das perovskitas  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  e também todas as análises de difração com temperatura e atmosfera controlada (Hot-stage diffraction – HDS) foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando-se a radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) nas dependências do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA. As análises de DRX in situ foram realizadas na linha XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas – São Paulo, utilizando-se ( $\lambda = 1,23970 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram coletados num intervalo de 10 a 80°, com uma velocidade de varredura de 0,25°/min. As amostras em pó foram analisadas sem nenhum tratamento prévio. Foram utilizados como referência os padrões obtidos no banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) do Instituto FIZ Karlsruhe – Leibniz. A mistura utilizada nos experimentos de HDS foi a 5%  $\text{H}_2/\text{He}$ , a mesma utilizada nas análises de TPR.

Os tamanhos médios dos cristalitos foram determinados a partir da equação de Debye Scherer, utilizando-se a largura na metade da altura do pico principal.

$$\tau_{Ni} = \frac{K \cdot \lambda}{b \cdot \cos\theta} \quad (5.0)$$

$\tau$  = Tamanho médio de cristalito;

$\lambda$  = Comprimento de onda da radiação X;

$\theta$  = Ângulo de Bragg;

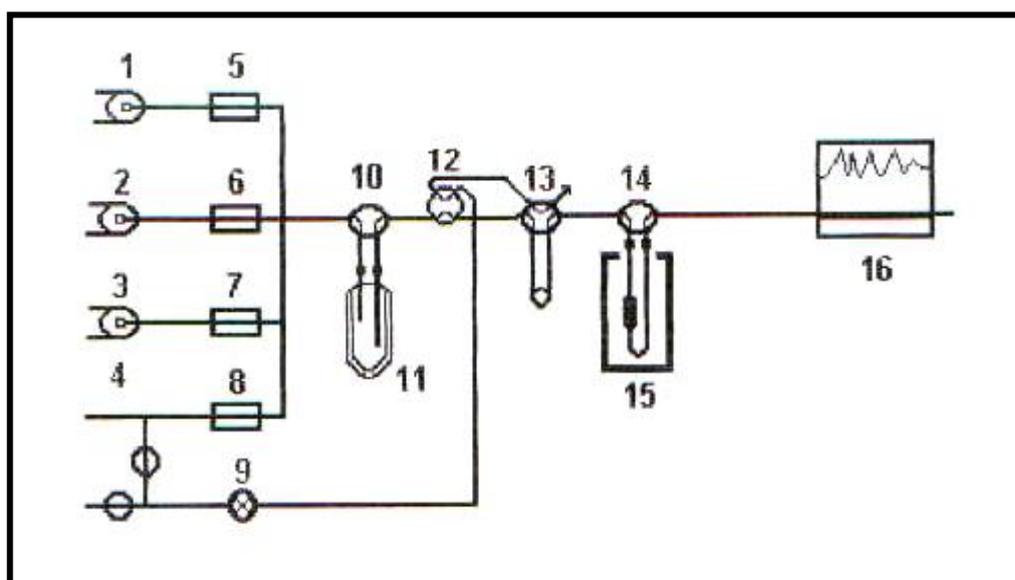
K = Constante que depende da forma dos cristalitos (em geral ~1);

b = Largura na metade da meia altura (em radianos).

#### 5.1.3.4. Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (TPR).

As espécies de níquel presentes nos precursores sintetizados, assim como as espécies formadas após redução foram estudadas por meio de TPR. Para a realização dessas medidas, 20 mg das amostras foram pré-tratadas por aquecimento em fluxo de ar da temperatura ambiente até 500°C. Posteriormente ao pré-tratamento, as amostras foram submetidas a aquecimento sob fluxo de uma mistura 5% de H<sub>2</sub> em He (30 mL/min), numa taxa de 10°C/min até 800°C. As medidas foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas quadrupolar da Balzers, modelo QMS 200, no qual a concentração de hidrogênio na saída do reator foi monitorada através do sinal do fragmento de massa  $m/z = 2$ .

A Figura 5.1 ilustra o esquema da unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massas e utilizada nos experimentos de TPR.



**Figura 5.1:** Unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas, utilizada nos experimentos à temperatura programada.

**Tabela 5.2:** Unidade multipropósito: Posições diversas.

Posição	Item	Posição	Item
1	Válvula de seleção de gases	9	Válvula de ajuste de fluxo para arraste dos pulsos
2	Válvula de seleção de gases	10	Válvula de by-pass do saturador
3	Válvula de seleção de gases	11	Saturador
4	Válvula de seleção de gases	12	Válvula de seleção (reação/pulsos)
5	Controlador de fluxo mássico	13	Válvula de injeção de pulsos
6	Controlador de fluxo mássico	14	Válvula de by-pass do reator
7	Controlador de fluxo mássico	15	Forno do reator
8	Controlador de fluxo mássico	16	Espectrômetro de massas

A unidade é constituída por um controlador de vazão com quatro canais, sendo um exclusivo para o He, gás de arraste. Os outros três canais são utilizados para controle dos fluxos dos demais gases. Cada canal tem capacidade para controlar o fluxo de dois gases. Além disso, a unidade pode operar tanto em modo dinâmico (fluxo contínuo), como em modo de pulsos.

#### 5.1.4. Teste catalítico em regime estacionário – Sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ .

Os testes catalíticos de longa duração foram realizados em um reator de aço tubular de 30,3cm de comprimento e de diâmetro interno igual a 9mm. Foram alimentados no reator cerca de 10 mg de precursor diluído em 150 mg de SiC. A reação foi conduzida a 600°C por 24 h, sob fluxo de solução aquosa de ácido acético de razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{HAc} = 3$ , alimentada por bombeamento a  $0,25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  até o vaporizador, adicionados de  $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de hélio, utilizado como gás diluente. Os gases na saída do reator foram detectados utilizando-se um cromatógrafo a gás equipado com um detector de condutividade térmica.

Antes do teste catalítico, os precursores foram aquecidos até 750°C na presença de  $\text{H}_2$  ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sob uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ , permanecendo nesta temperatura por 1h. Em seguida foram submetidos a um fluxo de He ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a 750°C por 30 minutos.

## 5.2. Experimentos envolvendo os sistemas Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Neste tópico serão apresentados os materiais e métodos utilizados no preparo dos materiais catalíticos assim como na montagem e operação dos testes catalíticos em regime transiente realizados no Politecnico di Milano – POLIMI, durante o estágio de doutorado.

### 5.2.1. Preparação dos catalisadores suportados.

#### 5.2.1.1. Preparação do suporte.

O suporte catalítico  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi obtido através da calcinação de 20g da alumina PURALOX SBa 200 (SASOL). Esta alumina comercial é essencialmente constituída de  $\gamma$ -alumina (96,9%) com traços de impurezas. A sua área superficial atinge os 202 m<sup>2</sup>/g.

A calcinação da alumina comercial foi realizada em mufla a temperatura programada, partindo-se da temperatura ambiente até 1100°C a taxa de aquecimento de 1°C/min. Ao ser atingida a temperatura de 1100°C, o material foi mantido sob esta temperatura por 10h e logo após resfriado a taxa de 2°C/min até a temperatura ambiente. A obtenção da fase gama foi confirmada por análise difratométrica e medidas BET informaram área superficial igual a 9,8m<sup>2</sup>/g.

Um outro suporte também utilizado neste trabalho devido as suas propriedades básicas foi o aluminato de magnésio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), obtido da SIGMA ALDRICH. O aluminato de magnésio foi submetido ao mesmo procedimento de calcinação, gerando no final um suporte de área superficial específica igual a 35,78m<sup>2</sup>/g e volume poroso igual a 0,47 mL/g.

#### 5.2.1.2. Preparação dos catalisadores.

A preparação do catalisador em pó (Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) foi realizada através de impregnação por via seca utilizando-se uma solução de nitrato de ródio (Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). O reagente comercial utilizado foi a solução aquosa de ródio a 15,11% (CHEMPUR).

A impregnação foi realizada gotejando-se com uma pipeta graduada determinada massa de solução até a obtenção de homogeneidade do sistema. O pó impregnado foi seco em estufa a 110°C por 3h.

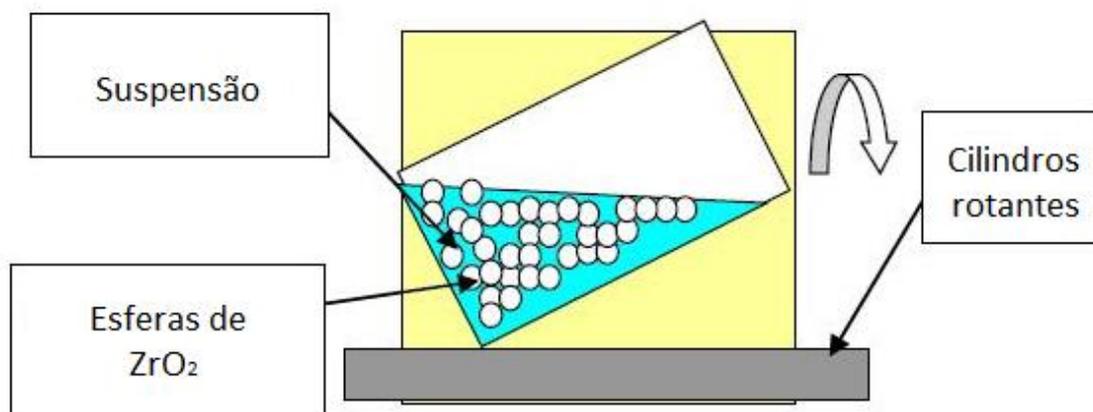
### 5.2.1.3. Preparação da dispersão catalítica.

Uma vez finalizada a etapa de impregnação insipiente da solução de nitrato de ródio no suporte, para efetivar a impregnação deste material nos tubos de alumina (geração dos tubos catalíticos que terão acesso ao reator), se fez necessário preparar o que aqui será chamado de *dispersão catalítica*. A dispersão consiste de uma mistura de catalisador, água e ácido nítrico.

Na tentativa de dispersar ao máximo o catalisador, se fez uso também de um procedimento de ataque físico utilizando-se um *ball-miller* contendo esferas de zircônia por 24h. Imagens ilustrativas são apresentadas pelas Figuras 5.2 e 5.3.



**Figura 5.2:** (Esquerda) Esferas de  $ZrO_2$  e (Direita) *ball-miller*.

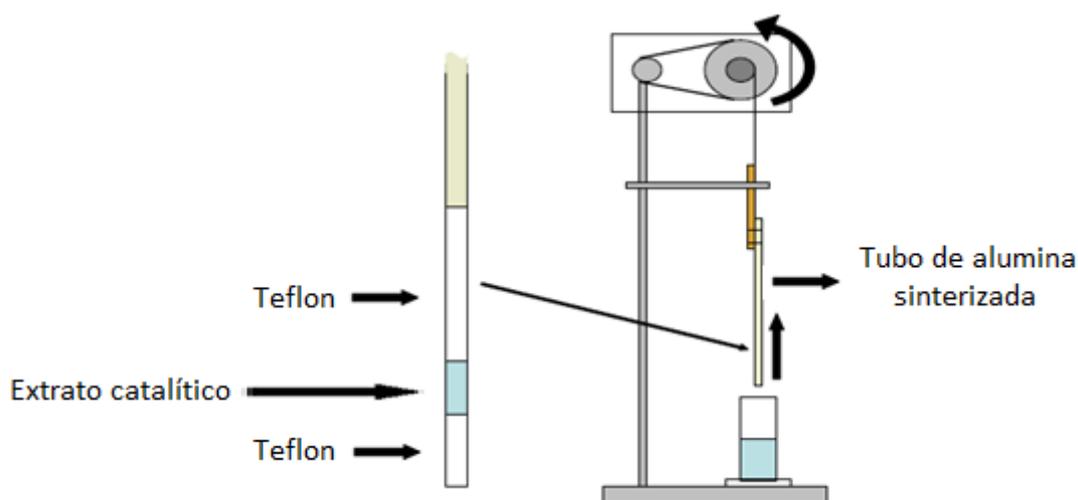


**Figura 5.3:** Visão geral do preparo da *dispersão catalítica*.

O *ball-mill* utilizado no laboratório é constituído por dois cilindros roltativos à velocidade constante sobre os quais se é posicionado o recipiente contendo a dispersão e as esferas de zircônia. Por grama de catalisador foram utilizados 1,7 mL de água e 1,7 mL de ácido nítrico. A massa pesada de esferas de zircônia foi sempre igual a oito vezes a massa do pó catalítico.

#### 5.2.1.4. Procedimento de *dip-coating*.

O procedimento de *dip-coating* tem como objetivo realizar a deposição do catalisador sobre o suporte (tubo comercial de alumina sinterizada). O aparato utilizado é ilustrado através da Figura 5.4.



**Figura 5.4:** Ilustração do aparato utilizado no procedimento de *dip-coating*.

Para se obter deposição do extrato catalítico com perímetro específico (2 ou 4 cm), assim como garantir uma distância entre o extrato e a ponta final do tubo sinterizado, se fez necessário previamente ao procedimento de *dip-coating*, cobrir a parte de fora do leito catalítico (região a ter a dispersão impregnada) com Teflon, conforme apresentado pela Figura 5.5.



**Figura 5.5:** Tubos de alumina sinterizada com região a ser depositada, delimitada por Teflon.

Antes do tubo recoberto por teflon ter a parte exposta submersa na dispersão catalítica, esta região foi recoberta por primer (solução diluída de  $H_2SO_4$ ) e submetido a um tratamento térmico (estufa à  $280^\circ C$  por 2 min) objetivando aumentar a rugosidade da superfície a ser recoberta.

Imediatamente após a realização do *dip-coating*, o tubo agora chamado de tubo catalítico, foi levado a estufa permanecendo a  $280^\circ C$  por mais 10 minutos. O resultado do *dip-coating* foi a impregnação de massa de catalisador de 5 à 12 mg e, a partir destas massas, os fluxos totais foram calculados no intuito a obedecer as velocidades espaciais descritas nos experimentos.

## 5.2.2. Descrição do teste catalítico.

### 5.2.2.1. Seção de alimentação.

As linhas utilizadas na alimentação dos diversos gases utilizados (argônio, nitrogênio, metano, hidrogênio, dióxido de carbono, hélio e argônio), assim como o teste catalítico são ilustrados pelas Figuras 5.6 e 5.7.

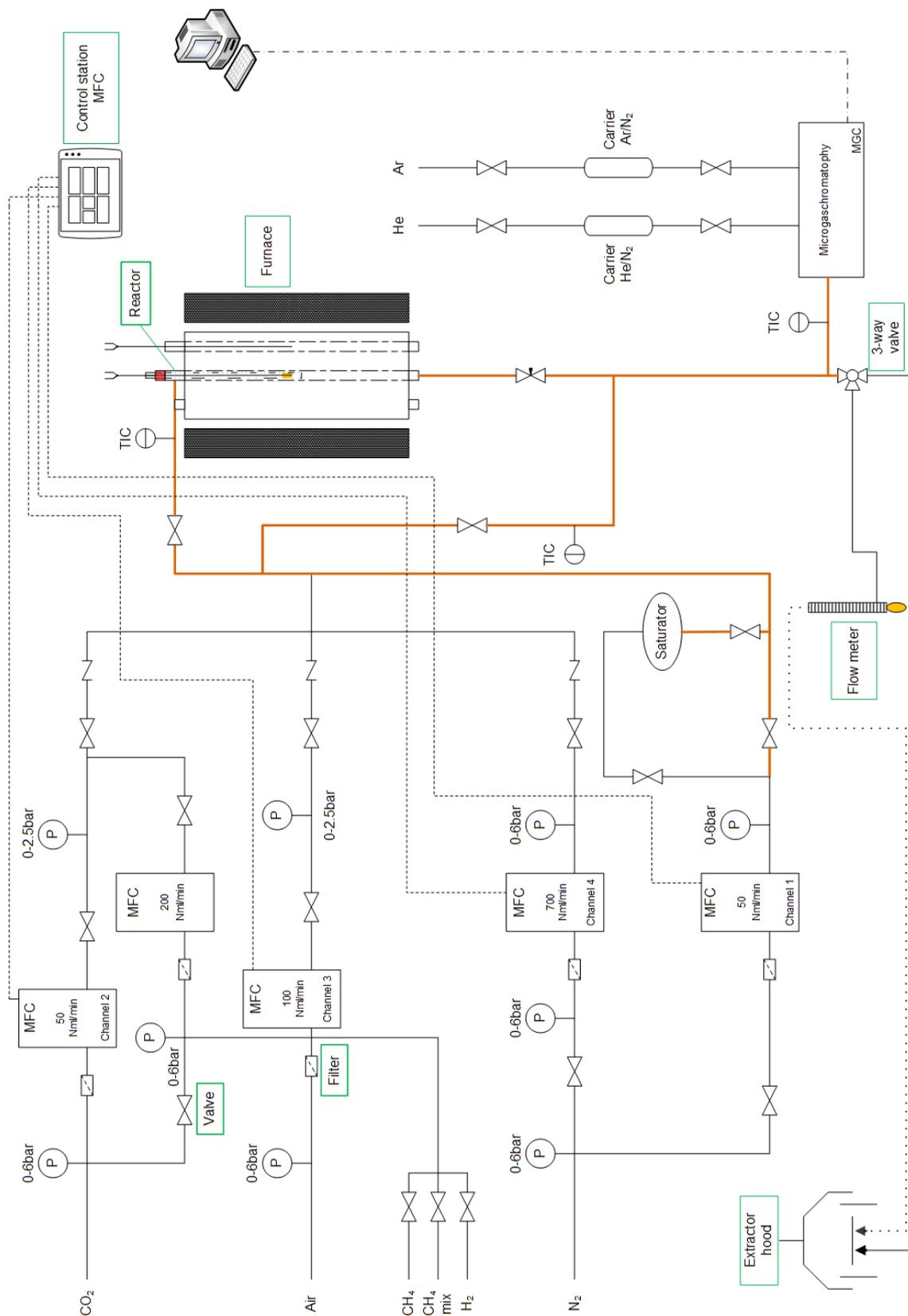
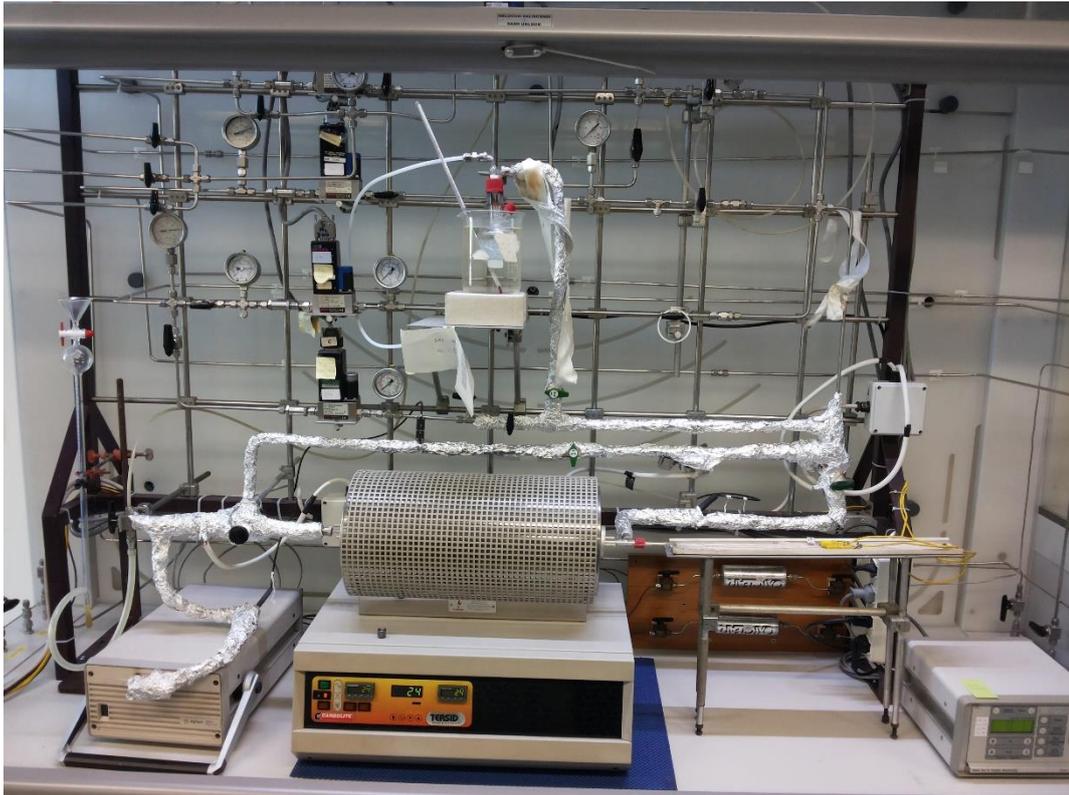


Figura 5.6: Ilustração sistema experimental utilizado.



**Figura 5.7:** Ilustração sistema experimental utilizado.

Os gases alimentados têm seus fluxos mássicos controlados por cinco dispositivos, um para o metano e dióxido de carbono, outro para o ar sintético, outro para o hidrogênio e os outros dois para o nitrogênio que acessa o saturador e para o utilizado como diluente. Apenas o vapor de HAC é alimentado no sistema, sendo o mesmo realizado com o auxílio de um saturador mantido a temperatura ambiente. A Figura 5.8 ilustra o saturador utilizado.



**Figura 5.8:** Saturador utilizado para obter vapor de HAC.

Conforme supracitado, uma das linhas de nitrogênio é destinada a alimentação do saturador, permitindo que o HAc seja carregado em direção ao reator (ou *bypass*). A saída do saturador é revestida por material isolante e aquecida de modo a evitar a condensação do reagente ao longo do percurso até o reator. A quantidade de HAc que é alimentada no reator é controlada por dois parâmetros: a temperatura do saturador contendo HAc e o fluxo de nitrogênio que acessa o saturador. A pressão de vapor ( $P^0$  em torr) à determinada temperatura (T, em °C) é calculada pela equação de Antoine (equação 5.1). O volume de líquido no saturador foi mantido na marca de aferição do balão volumétrico de 250 mL.

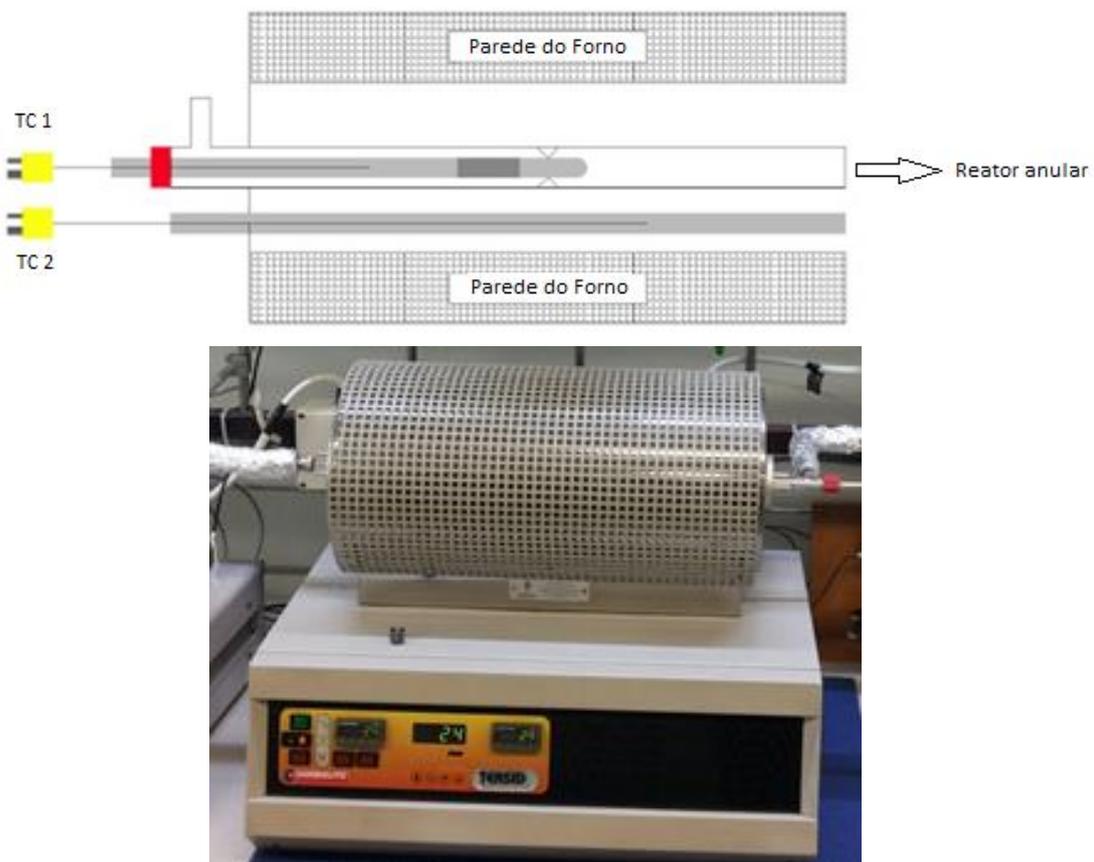
$$\ln P^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (5.1)$$

**Tabela 5.3:** Constantes utilizadas na equação de Antoine para o HAc.

Substância	A	B	C
HAc	8,021	1936,010	258,451

### 5.2.2.2. Seção de reação.

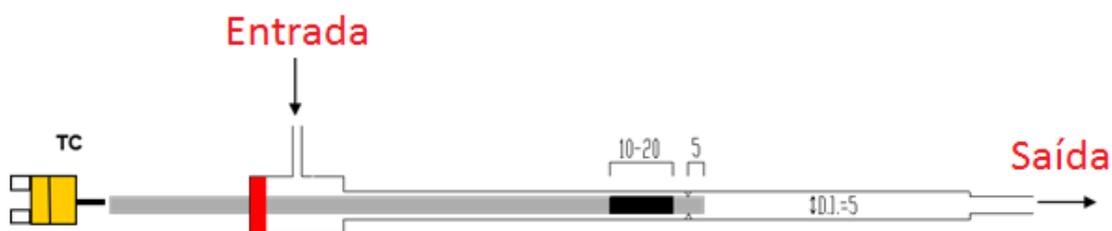
O reator usado nos experimentos tem sua temperatura controlada por um forno de forma cilíndrica, modelo TZF 12/38/400 Carbolite, de diâmetro interno igual a 6 cm e 45 cm de largura. O forno é aquecido através de três resistências elétricas independentes controladas também de forma independente utilizando-se de termopares do tipo N. O controle da temperatura é realizado a partir de um controlador central, no qual é ajustado os valores de temperatura ou até mesmo rampas de temperatura, conforme interesse do operador. A Figura 5.9 ilustra o forno em questão.



**Figura 5.9:** Forno utilizado para aquecer o reator anular nos experimentos realizados.

Através da inserção de um termopar do tipo K (TC 2), é possível acompanhar a temperatura do forno ao longo do eixo axial, da mesma forma que o termopar (TC 1) permite a realização do mesmo controle dentro do reator de quartzo.

O reator utilizado nos experimentos realizados é de geometria anular e tem formato apresentado pela Figura 5.10.



**Figura 5.10:** Tubo catalítico inserido no reator anular de quartzo. Medidas em milímetros.

As condições operacionais específicas de cada experimento são apresentadas nos tópicos 5.2.4 e 5.2.5.

No que se refere a seção de análise, foi-se utilizado um micro GC da Agilent, modelo 3000. O equipamento é constituído de duas colunas capilares, uma responsável pela separação de ar, água, acetona, HAc e óxidos de carbono (Plot Q) e a outra responsável pela separação de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, metano e monóxido de carbono.

#### 5.2.2.3. Procedimento de teste catalítico – Oxidação parcial do HAc (CPO).

Os experimentos de CPO do HAc foram realizados utilizando-se os seguintes parâmetros:

1 – Alimentação do teste padrão constituída de HAc a 0,6% v/v, oxigênio puro à 0,3% v/v, de forma a obter razão  $O_2/HAc$  igual a 0,5. Nitrogênio foi utilizado como balanço. O saturador foi mantido a temperatura ambiente e o controle das composições realizado através do controle do fluxo do nitrogênio de arraste;

2 – GHSV igual a  $1,2 \times 10^6$  NL/kg<sub>cat</sub>/h;

3 – Pressão atmosférica;

4 – Rampa de temperatura de 200 a 850°C, com incremento de 50°C ou outro menor quando necessário.

Os parâmetros se diferenciaram da condição padrão conforme o objetivo do experimento, a exemplo das concentrações e velocidades espaciais empregadas.

#### 5.2.2.4. Procedimento de teste catalítico – Reforma a vapor do HAc (SR).

Os experimentos de SR do HAc foram realizados utilizando-se os seguintes parâmetros:

1 – Alimentação do teste padrão constituída de HAc a 0,6% v/v e concentrações de oxigênio e hidrogênio valorados de forma a obter razão  $H_2O/HAc$  igual a 6,0. Ressalta-se que determinado excesso de hidrogênio foi permitido no sistema com o objetivo de garantir o consumo completo de oxigênio. Nitrogênio foi utilizado como balanço. O saturador foi mantido a temperatura ambiente e o controle das composições realizado através do controle do fluxo do nitrogênio de arraste;

2 – GHSV igual a  $6 \times 10^5$  NL/kg<sub>cat</sub>/h;

3 – Pressão atmosférica;

4 – Rampa de temperatura de 120 a 850°C, com incremento de 50°C ou outro menor quando necessário.

Os parâmetros se diferenciaram da condição padrão conforme o objetivo do experimento, a exemplo das concentrações e velocidades espaciais empregadas.

#### 5.2.3. Caracterização por espectroscopia Raman.

Os experimentos Raman foram coletados utilizando-se um equipamento Raman LabRam HR800, fabricado pela empresa HORIBA JOBIN YVON. A Figura 5.11 apresenta a imagem do equipamento utilizado.



**Figura 5.11:** Imagem do espectroscópio Raman utilizado neste trabalho.

O instrumento consiste de fontes de laser, um sistema de iluminação das amostras e um sistema responsável pela análise da radiação dispersa.

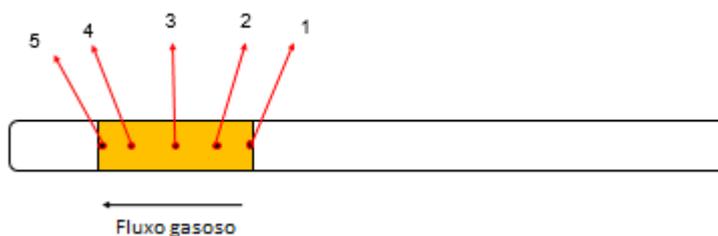
Antes da coleta dos espectros, os tubos catalíticos foram submetidos a testes de CPO chamadas de condicionamento. Os condicionamentos foram procedidos da seguinte forma:

1 – O tubo catalítico é submetido a condição normal (padrão) de reação, conforme estabelecido no tópico 5.2.4 e posteriormente resfriado em inerte até a temperatura ambiente;

2 – Novamente o procedimento acima especificado é realizado, porém até a temperatura na qual se deseja realizar o condicionamento (300, 450 e 600°C por 2h). Vale ressaltar que o condicionamento é apenas realizado na determinada temperatura caso os perfis de conversão de HAC e de oxigênio possuam o mesmo andamento verificado na prova do tópico 1.

3 – Realiza-se então o resfriamento do tubo catalítico em atmosfera inerte.

4 – Uma vez o tubo catalítico atinja a temperatura ambiente, o mesmo é preso na mesa móvel do espectroscópio Raman de modo a possibilitar a coleta de dados em cinco pontos equidistantes do extrato catalítico, conforme apresentado pela Figura 5.12.



**Figura 5.12:** Posições de coleta de espectros no extrato catalítico.

#### 5.2.4. Oxidação a temperatura programada – TPO.

As análises de oxidação termoprogramada foram realizadas para os tubos catalíticos previamente analisados por espectroscopia Raman. O reator foi alimentado com ar sintético (79% de nitrogênio e 21% de oxigênio) à 7 mL/min e pressão atmosférica. O aquecimento partiu da temperatura ambiente até 860°C com taxa de aquecimento igual a 2°C/min.

### 5.3. Método da minimização da energia livre de Gibbs.

Com o objetivo de checar a viabilidade da produção de hidrogênio a partir da oxidação parcial e da reforma a vapor do ácido acético, dados termodinâmicos foram calculados utilizando-se o método da minimização da energia livre de Gibbs com o auxílio do software Mathematica®. Nos cálculos apresentados, foi levada em consideração a presença de carbono grafite no equilíbrio e também a idealidade para todas as substâncias gasosas envolvidas.

Dois tipos de estudo termodinâmico foram realizados para todos os sistemas reacionais, sendo estes o estudo termodinâmico global (*a priori*) e o estudo termodinâmico (*a posteriori*). As duas formas de obtenção de dados termodinâmicos são explicadas nos próximos tópicos.

#### 5.3.1. Estudo termodinâmico global (*a priori*).

O estudo termodinâmico global (ou *a priori*) é realizado com o intuito de se encontrar a composição do sistema reacional prevista no equilíbrio, ou seja, a composição que leva a energia livre de Gibbs ao seu mais baixo valor, tendo em conta as restrições de balanço de matéria. Exemplifica-se a seguir a metodologia utilizada para cálculo na reforma a vapor do ácido acético.

Experimentos prévios precisam ser realizados com o objetivo de determinar quais espécies são detectadas com o aumento da temperatura a pressão constante ao longo da reação. Na reforma a vapor do ácido acético foram detectadas entre a temperatura ambiente e 900°C o HAc, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e acetona. Como o aumento de massa no leito catalítico foi detectado e o balanço a carbono informa que este é de certa forma acumulado no reator, foi também considerado presente no equilíbrio o C<sub>(grafite)</sub>.

A energia livre de Gibbs para um sistema reacional é então obtido por uma equação  $G = G(T,P,n)$ , representada neste exemplo específico pela equação 5.2:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP + \sum_{i=1}^n \mu_{i,T,P} dn_i \quad (5.2)$$

Na qual  $n_i$  representa a quantidade de matéria relativa a espécie  $i$  e  $\mu_i$  o seu potencial químico.

No equilíbrio, a energia livre de Gibbs será calculada a temperatura e pressão constantes, variando apenas com a alteração da composição do sistema, permitindo com que a equação 5.2 seja simplificada na forma apresentada pela equação 5.3:

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_{i,T,P} dn_i \quad (5.3)$$

A equação 5.3 em sua forma integrada e aplicada a reforma a vapor do HAc toma a forma apresentada pela função 5.4:

$$G = \mu_{HAc}n_{HAc} + \mu_{H_2O}n_{H_2O} + \mu_{CO}n_{CO} + \mu_{CO_2}n_{CO_2} + \mu_{H_2}n_{H_2} + \mu_{acetona}n_{acetona} + \mu_{CH_4}n_{CH_4} + \mu_Cn_C \quad (5.4)$$

Restrições de balanço de matéria para cada elemento devem ser impostas a esta minimização, evitando assim que a Lei de Ação das Massas seja desrespeitada [71,72]. Os balanços restritivos de matéria para carbono, hidrogênio e oxigênio são apresentados respectivamente pelas equações 5.5, 5.6 e 5.7:

$$\text{balanço C:} \quad 2 n_{HAc}^0 = 2 n_{HAc} + n_{CO} + n_{CO_2} + 3 n_{acetona} + n_{CH_4} + n_C \quad (5.5)$$

$$\text{balanço H:} \quad 4 n_{HAc}^0 + 2 n_{H_2O}^0 = 4 n_{HAc} + 2 n_{H_2O} + 2 n_{H_2} + 6 n_{acetona} + 4 n_{CH_4} \quad (5.6)$$

$$\text{balanço O:} \quad 2 n_{HAc}^0 + n_{H_2O}^0 = 2 n_{HAc} + n_{H_2O} + 2 n_{CO_2} + n_{CO} + n_{acetona} \quad (5.7)$$

Sendo  $n_i^0$  a quantidade de matéria da espécie  $i$  na alimentação. Vale ressaltar que devido as restrições de balanço de matéria, o equilíbrio pode ser atingido num valor de  $\frac{dG}{dn} \neq 0$  [71,72].

A vantagem de utilizar este método é a não necessidade de se conhecer o mecanismo pelo qual a reação ocorre. Uma vez conhecendo a composição no equilíbrio em toda a faixa de temperatura de trabalho, inferências frente às prováveis reações favorecidas/desfavorecidas podem ser realizadas e assim, o mecanismo proposto poderá ser dito de ter *consistência termodinâmica*.

### 5.3.2. Estudo termodinâmico (*a posteriori*).

De posse dos valores experimentais de composição do sistema e dos resultados de composição calculados por minimização da energia livre de Gibbs (*a priori*) para determinadas reações químicas, o estudo realizado *a posteriori* é a verificação da potencialidade da ocorrência destas últimas. Observe agora que, de forma diferente do estudo *a priori*, a composição da alimentação não é mais levada em consideração, mas sim a composição real do sistema a cada passo. A fim de exemplificar este estudo, mais uma vez seleciona-se neste trabalho a reforma a vapor do HAc.

Suponha-se que numa determinada condição de temperatura, pressão e composição se deseje saber a potencialidade da ocorrência da reação de cetonização do HAc. Para tal se deve calcular a constante de equilíbrio desta reação específica ( $K_{eq}$ ) com os dados obtidos da minimização *a priori* e também um ( $K_{exp}$ ) com os dados reais do sistema. Tanto  $K_{eq}$  quanto  $K_{exp}$  são calculados com a mesma expressão apresentada pela equação 5.8:

$$K = \frac{p_{acetona} * p_{H2O} * p_{CO2}}{p_{HAc}^2} \quad (5.8)$$

Sendo  $p_i$  a pressão parcial da espécie  $i$  no equilíbrio para o  $K_{eq}$  e na condição verificada empiricamente para o  $K_{exp}$ . Se os valores de  $K_{eq}$  e  $K_{exp}$  são iguais, considera-se que o sistema atingiu a condição de equilíbrio. A potencialidade ou não da ocorrência da reação em específico será analisada pela razão  $K_{exp}/K_{eq}$ . Se  $K_{exp}/K_{eq}$  for menor do que a unidade, a reação de cetonização terá potencial à ocorrer no sentido a igualar a razão a unidade.

# Resultados e Discussão

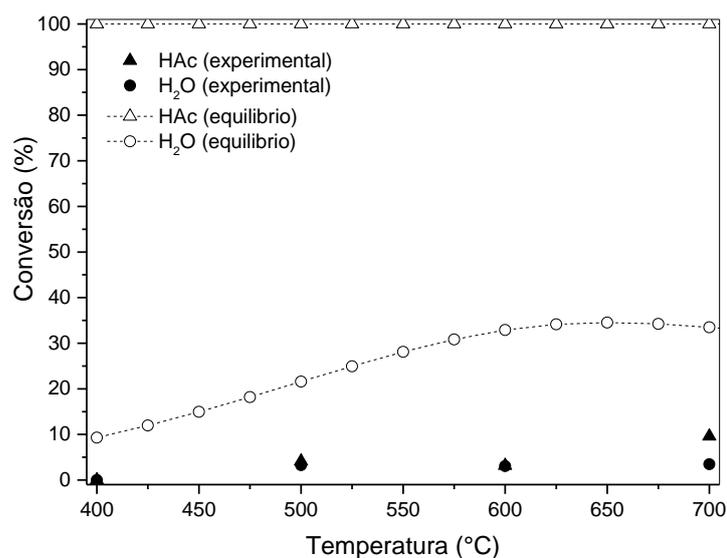
## 6. Resultados e Discussão.

### 6.1. Sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ .

Decidiu-se neste trabalho, estudar o efeito da modificação da composição do suporte por adição de óxido de cálcio por via indireta, ou seja, gerando catalisadores  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  por redução dos precursores  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ . Os precursores foram obtidos pela rota de síntese por via citrato, obedecendo à metodologia apresentada no item 5.2.1. As caracterizações destes sistemas catalíticos foram apresentadas na dissertação de mestrado do autor deste trabalho e serão referenciadas sempre que necessário.

### 6.2. Reforma a vapor do HAc (SR) – Sistemas $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$ .

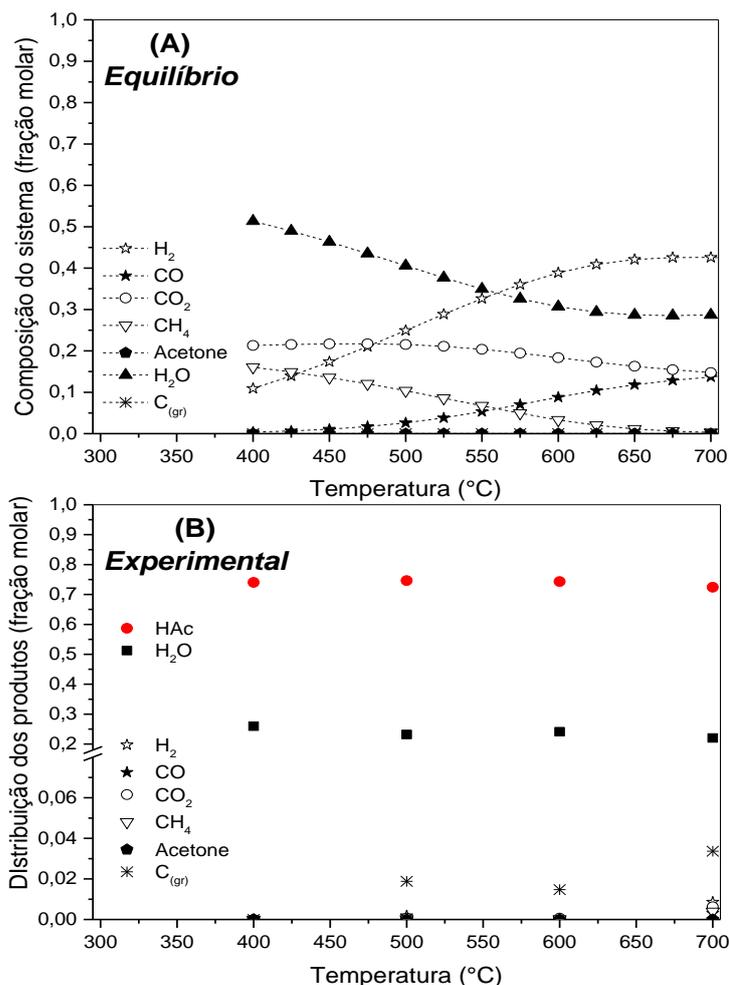
Com o objetivo de estudar a viabilidade da produção de hidrogênio a partir da reforma do ácido acético nas condições experimentais previamente informadas, dados termodinâmicos foram obtidos a partir do método da minimização da energia livre de Gibbs. Para tal finalidade foram considerados a presença de carbono grafítico no equilíbrio e também o comportamento ideal de todas as substâncias gasosas envolvidas. Nas condições experimentais utilizadas nesta parte do trabalho, a reforma a vapor do ácido acético gera apenas hidrogênio, metano, monóxido e dióxido de carbono e acetona como produtos gasoso. As conversões experimentais e de equilíbrio do HAc e da água são apresentadas pela Figura 6.0.



**Figura 6.0:** Reforma homogênea do HAc. Conversão dos reagentes.

Como pode ser verificado na Figura 6.0, a conversão do HAc não é limitada pela termodinâmica em toda a faixa de temperatura deste estudo, porém, a sua conversão na ausência de catalisadores é cineticamente desfavorecida. A conversão máxima de HAc na reforma homogênea ocorre a 700 °C e é menor do que 10%. A conversão da água é ainda menor do que a conversão do HAc.

A Figura 6.1 apresenta a composição no equilíbrio e a composição observada durante a reforma homogênea do HAc.



**Figura 6.1:** Reforma a vapor do HAc: Composição do sistema (A) no equilíbrio e (B) na reação homogênea.

No equilíbrio, apenas traços de acetona e de carbono grafítico são verificados entre 400 – 700°C. A formação de gás de síntese é favorecida com o aumento da temperatura e o aumento das frações molares de hidrogênio e de monóxido de carbono partindo de baixas temperaturas é acompanhado pelo consumo de metano e água, podendo ser atribuído a ocorrência de reforma a vapor do metano. Uma vez o metano

sendo exaurido no sistema, o hidrogênio tende a encontrar seu valor máximo de fração molar em torno de 650 °C e a concentração da água não sofre mais alteração. O experimento em fase homogênea apresentado pela Figura 6.1 (B) revela uma conversão pouco significativa dos reagentes, porém, a pouca quantidade de HAc convertida é direcionada a formação de uma grande quantidade de coque, quando comparada a quantidade dos demais produtos de reação. Apenas a 700°C traços de produtos gasosos são detectados no sistema.

### 6.2.1. Efeito da temperatura de reação.

Com o objetivo de compreender o efeito da temperatura na reforma catalítica do HAc, o catalisador obtido pela redução do  $\text{LaNiO}_3$  foi testado por 24h TOS na faixa de 400-700°C, com incrementos de 100°C. Os resultados de conversão e composição do sistema são apresentados pela Figura 6.2.

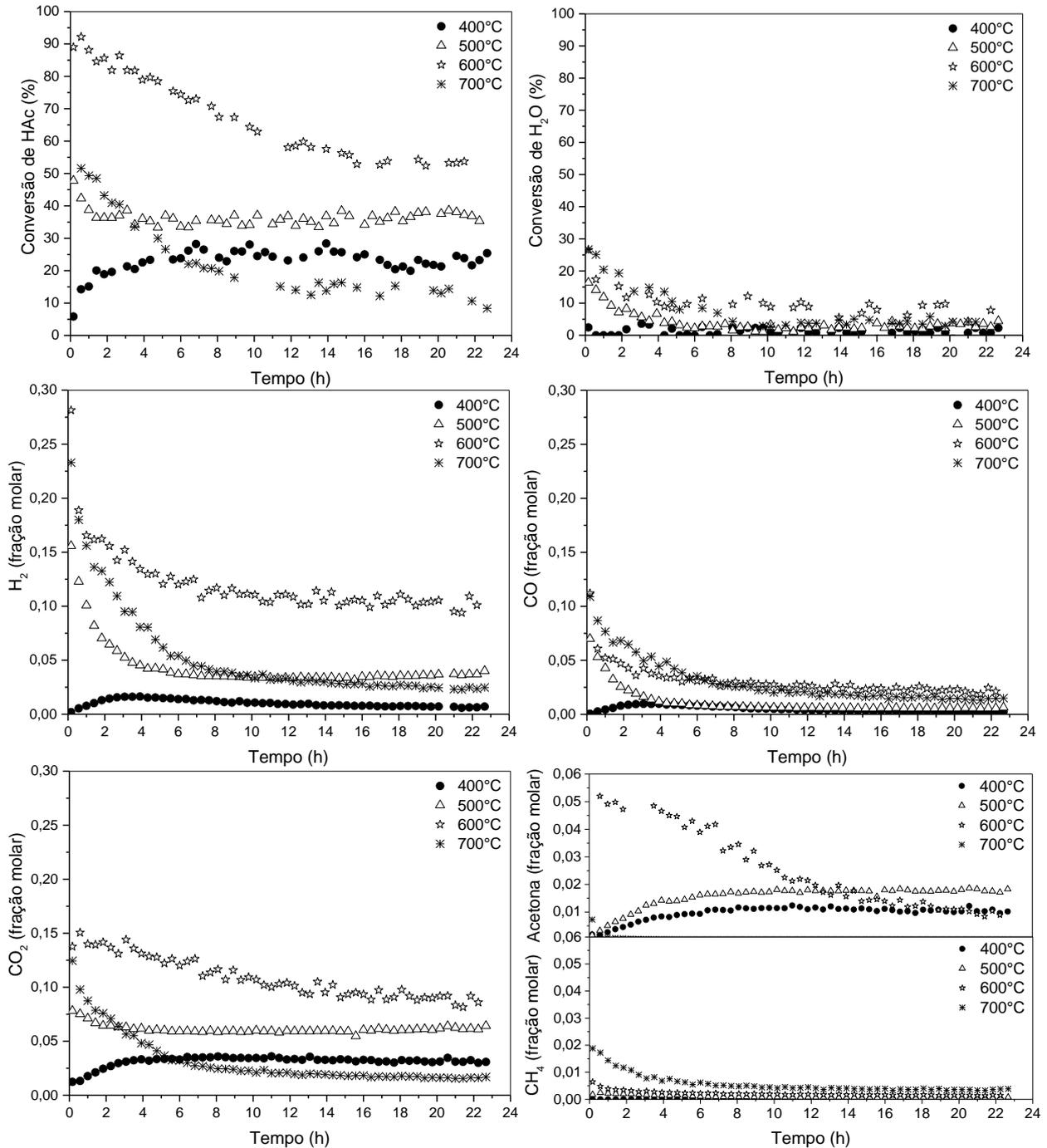
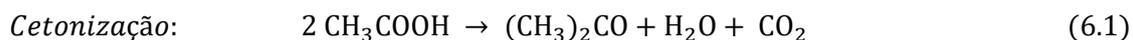


Figura 6.2:  $\text{LaNiO}_3$  testado a 400, 500, 600 e 700°C.

O sistema catalítico se mostrou bastante sensível a variação de temperatura. O aumento da temperatura teve efeito significativo na conversão de HAc e também na distribuição dos produtos. Em toda a faixa de temperatura apenas metano, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e acetona foram detectados. A 400°C, a baixa conversão de HAc é direcionada quase que completamente aos seus produtos de cetonização (Eq. 6.1), o que está completamente de acordo com a presença de dióxido de carbono e acetona na fase gás.

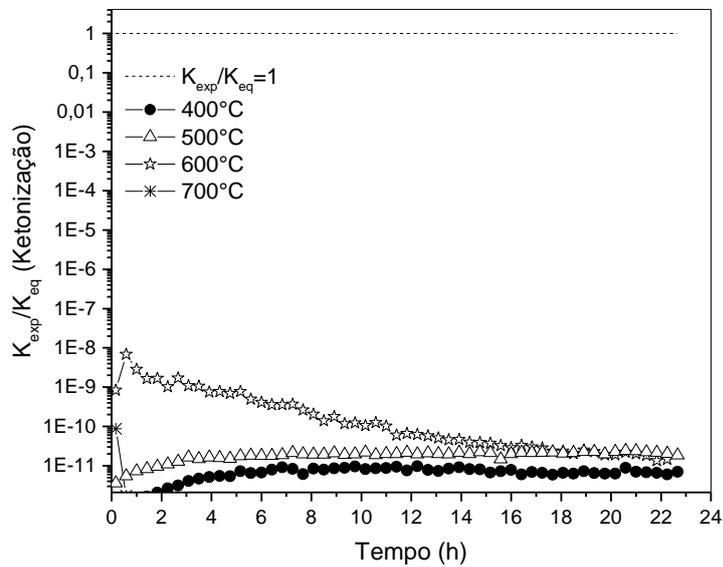


Nas horas iniciais a conversão do HAc é relativamente baixa, mas aumenta simultaneamente com o surgimento de hidrogênio no sistema. Este fato pode ser relacionado ao caráter oxido-redutos da mistura gasosa. A mistura gasosa no início poderia de certa forma reoxidar parcialmente os sítios de Ni<sup>0</sup> causando a perda na atividade, mas com a formação de hidrogênio no sistema ocorrendo em simultâneo, as espécies oxidadas de níquel tenderiam a retomar sua forma metálica e como consequência, verificar-se-ia a retomada na atividade catalítica. A esta temperatura a conversão de água é significativamente baixa e sendo baixas também a produção de gás de síntese.

É verificado que a conversão de HAc aumenta com a temperatura até 600 °C e que também o tempo para que se atinja o estado estacionário relacionado a sua conversão é atrasado, sendo este último atingido em todas as temperaturas exatamente no momento em que a concentração de acetona passa a ser invariante no sistema. Em todas as temperaturas de teste, exceto 400 °C, a conversão de HAc é máxima no início dos testes, mas é diminuída rapidamente com concomitante desativação do catalisador. A desativação observada pode ser explicada pela formação de coque no sistema que é diretamente relacionada com a presença de acetona [45]. A acetona poderia sofrer reações de condensação aldólica no suporte gerando depósitos de substâncias carbonáceas que causariam perda de atividade catalítica.

Como já apresentado na Figura 6.1, a conversão do HAc não possui restrições termodinâmicas em toda faixa de temperatura em estudo e restrições de ordem cinéticas poderiam favorecer a formação de depósitos de carbono no catalisador. A Figura 6.3

mostra a potencialidade da reação de cetonização do HAc (estudo termodinâmico *a posteriori*) nas condições de composição gasosa estabelecidas no andamento da reação.



**Figura 6.3:** Potencialidade à ocorrência de reação de cetonização de 400 à 700°C.

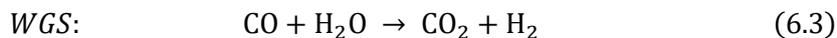
A constante  $K_{exp}$  (experimental) e  $K_{eq}$  (equilíbrio) foram calculadas usando a equação 6.2.

$$K = \frac{p_{acetone} * p_{H2O} * p_{CO2}}{p_{acetic\ acid}^2} \quad (6.2)$$

$K_{exp}$  foi calculada utilizando as pressões parciais dos componentes da mistura reacional detectadas ao longo dos testes e  $K_{eq}$  utilizando dados de equilíbrio. Em todas as temperaturas e ao longo de todo o intervalo de tempo dos experimentos a razão  $K_{exp}/K_{eq}$  foi sempre menor do que a unidade, o que significa dizer que a formação de acetona é favorecida pela termodinâmica em todas as situações mencionadas.

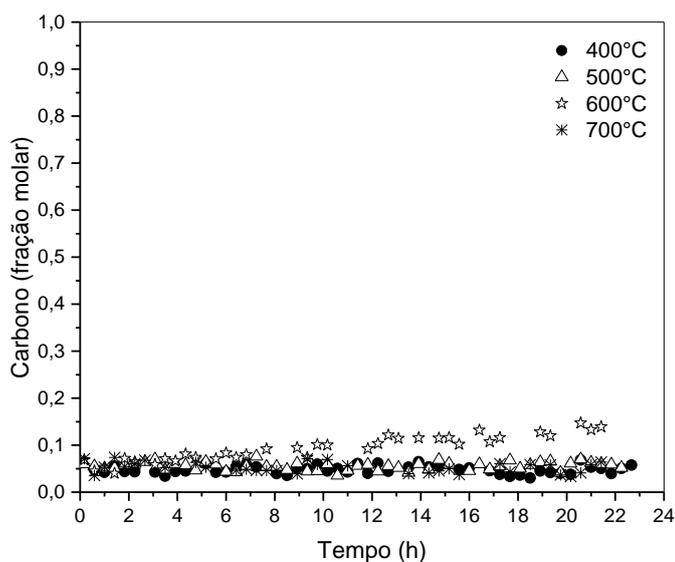
A presença de metano a 700°C nas primeiras horas de reação é maior do que em todos os outros experimentos. Sua presença é explicada pela literatura como oriunda da decomposição direta do HAc. Takanabe propôs um esquema cinético no qual o HAc se decompõe à metano,  $CO_x$  e hidrogênio, mostrando ainda que a possível contribuição na formação de metano por via hidrogenação do CO é irrelevante. Neste trabalho também é possível endereçar um mecanismo bifuncional ao processo. Como proposta, a água

poderia ser ativada quando adsorvida no suporte, gerando assim grupos hidroxílicos que uma vez formados, seriam utilizados nas reações de reforma ou WGS.



Por sua vez, o HAc poderia ser decomposto em hidrogênio, metano, monóxido e dióxido de carbono e espécies  $\text{CH}_x$ . As espécies  $\text{CH}_x$  participariam de reações de oligomerização, bloqueando os sítios catalíticos e também participando de rota sintética de acetona (que também é matéria prima nas reações de oligomerização). A ativação da água no suporte é fundamental tanto na etapa de formação de hidrogênio (recombinação de átomos de hidrogênio adsorvidos) quanto na limpeza dos sítios ativos, através de mecanismo de hidrogenação das espécies  $\text{CH}_x$  previamente discutidas.

A fração molar de carbono calculada por balanço de matéria nas diversas temperaturas estudadas é apresentada pela Figura 6.4.



**Figura 6.4:** Fração molar de carbono calculada por balanço de massa de 400 à 700°C.

Como pode ser verificado, a fração molar de carbono é bastante significativa em todas as temperaturas estudadas.

### 6.2.2. Efeito do teor de cálcio.

O efeito do teor de cálcio nos catalisadores obtidos através da redução dos sistemas  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  foi estudado à  $600^\circ\text{C}$  e seus respectivos perfis são apresentados pela Figura 6.5. A temperatura de  $600^\circ\text{C}$  foi escolhida devido ao fato de ser a que mantêm bom compromisso entre conversão e estabilidade ao longo do TOS.

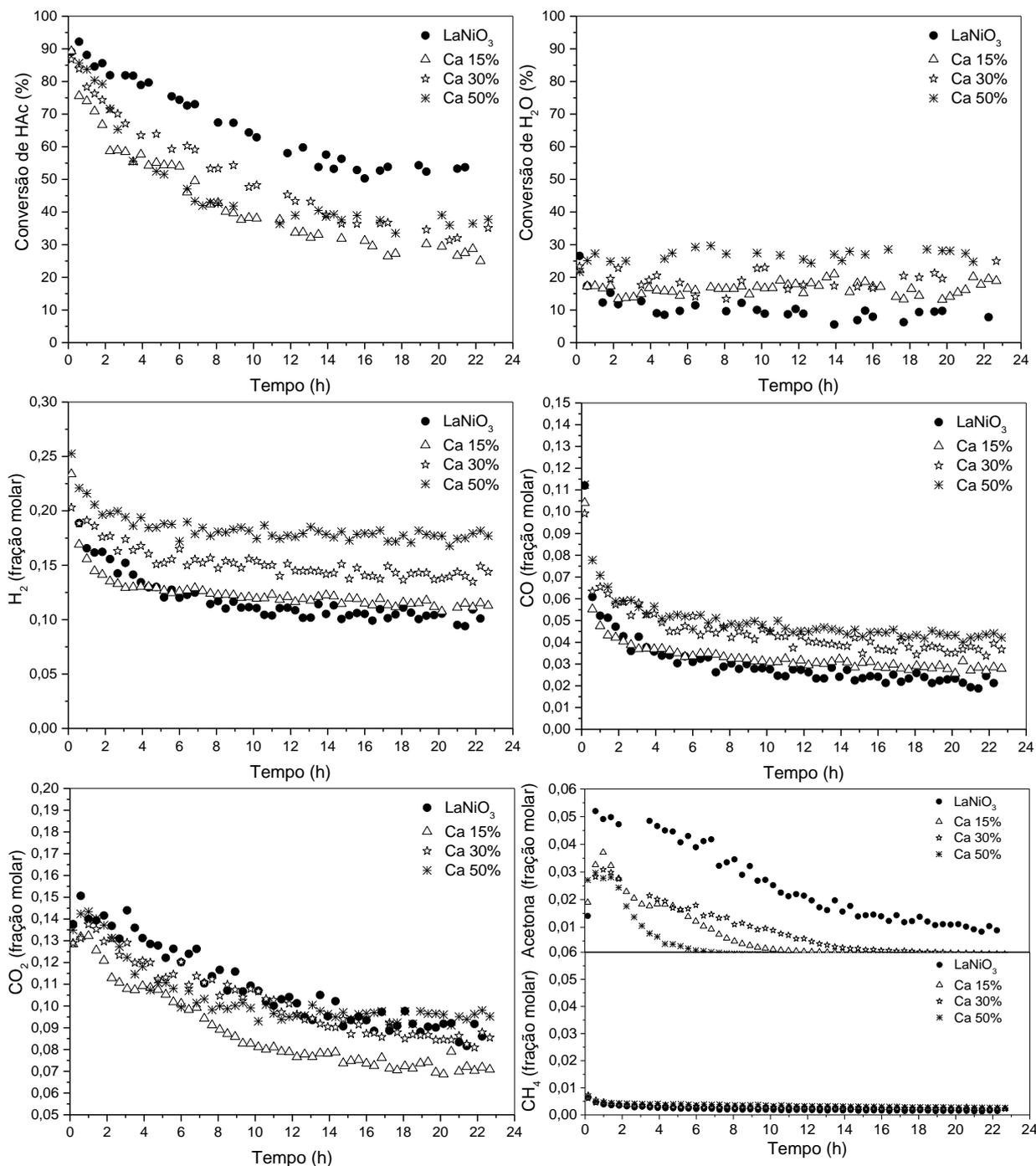


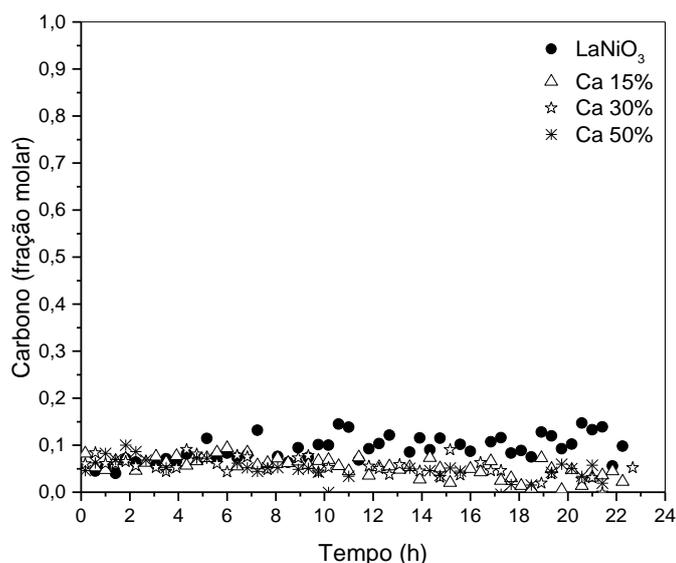
Figura 6.5: Catalisadores oriundos do sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  avaliados a  $600^\circ\text{C}$ .

As conversões de HAc apresentadas pelos sistemas contendo cálcio são inferiores às atingidas pelo sistema oriundo da redução do  $\text{LaNiO}_3$ . A Tabela 6.2 apresenta a relação entre conversões e diâmetros de cristalito de  $\text{Ni}^0$  calculados com a equação de Debye Scherrer.

**Tabela 6.2:** Conversão de HAc a  $600^\circ\text{C}$  e respectivos tamanhos médios de cristalito calculados com a equação de Debye Scherrer. Sistemas  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  reduzidos.

Precursor	Conversão de HAc (%)	Conversão de $\text{H}_2\text{O}$ (%)	$\text{Ni}^0$ (nm)
$\text{LaNiO}_3$	52.8	7.0	22
Ca 15%	28.1	16.6	40
Ca 30%	33.2	20.5	43
Ca 50%	37.1	28.5	47

Como pode ser visto na Tabela 6.2, é possível que exista correlação entre a conversão de HAc e o tamanho médio dos cristalitos de  $\text{Ni}^0$ . O tamanho médio dos cristalitos de níquel metálico obtido na redução *in situ* do  $\text{LaNiO}_3$  é em média 50% menor do que o tamanho dos mesmos nos sistemas contendo cálcio, o que em termos gerais significa dizer que a presença de cálcio reduz a disponibilidade de sítios ativos praticamente pela metade. A presença de cálcio tem efeito positivo na conversão da água e, quanto maior for o seu teor no material catalítico, maior é a conversão. A presença de cálcio a 50% aumenta a conversão da água em causa um aumento na conversão de água de aproximadamente 300%. De fato, a maior conversão de água ocasionada pela presença de cálcio é acompanhada pelo aumento das quantidades de hidrogênio e CO. A maior quantidade de hidrogênio sendo formada no sistema favorece a hidrogenação de espécies  $\text{CH}_x$ , suprimindo a quantidade de coque formada no sistema, informação que pode ser verificada na Figura 6.6.

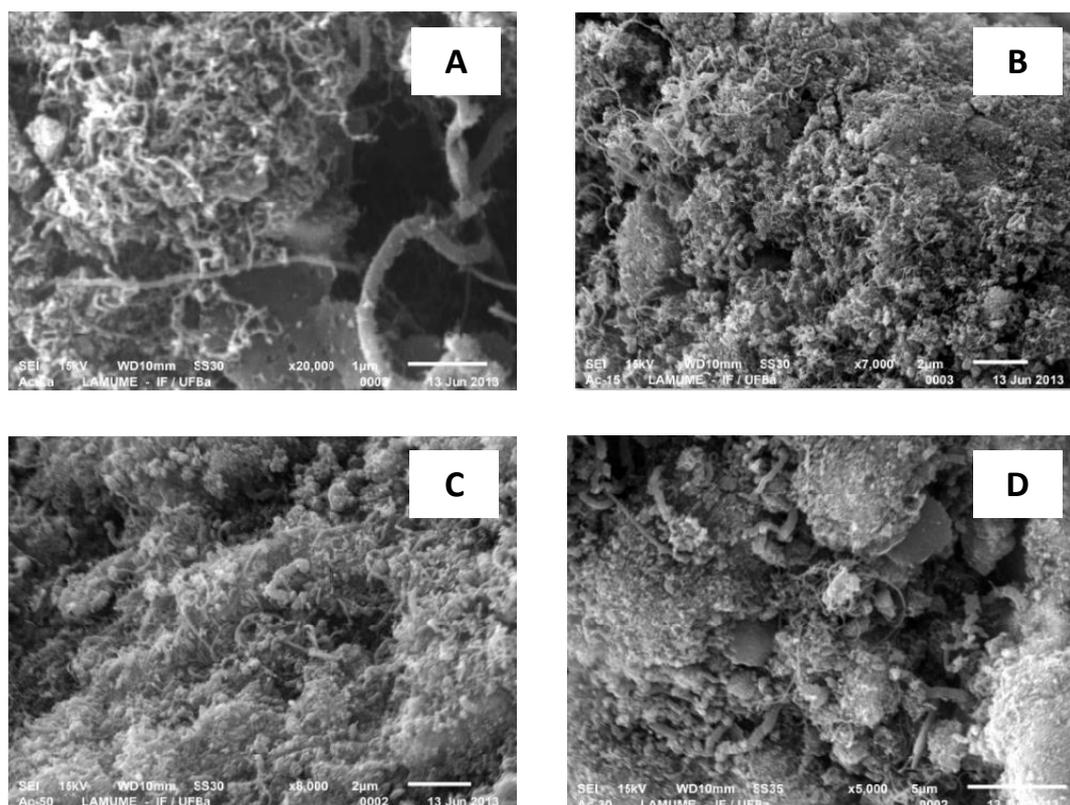


**Figura 6.6:** Fração molar de carbono calculada por balanço de massa à  $600^\circ\text{C}$ .

A presença de cálcio se mostrou eficiente na supressão do mecanismo de conversão do HAC à acetona. Pode-se verificar que quanto maior é o teor de cálcio no sistema, mais rápido é o desaparecimento da acetona no meio reacional.

### 6.2.3. Microscopia eletrônica de varredura – MEV Pós-teste.

As amostras envelhecidas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias são apresentadas pela Figura 6.7.



**Figura 6.7:** Micrografias do sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_3$  pós-teste catalítico. (A) – Material isento de cálcio, (B) – Ca 15%, (C) – Ca 30%, (D) – Ca 50%.

As micrografias mostram a presença de filamentos de carbono, independente do teor de cálcio existente nos catalisadores. Provavelmente a desativação experimentada por todas as amostras nas horas iniciais se deve ao bloqueio dos sítios ativos causado pela deposição significativa de substâncias carbonáceas.

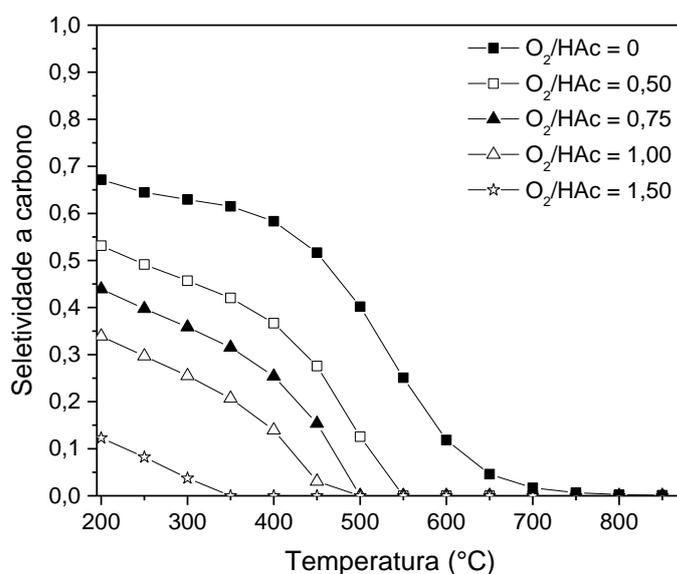
Os catalisadores gerados a partir das perovskitas se mostraram ativos na reforma a vapor do ácido acético, porém, a favorecida geração de coque em presença de níquel torna de certa forma inviável a realização de um estudo cinético e mecanístico mais aprofundado. Com o intuito de seguir com estudos mecanísticos e então tentar colaborar

com o conhecimento relacionado a ativação das moléculas reagentes já contido na literatura, decidiu-se continuar estudando a reação com sistemas relativamente mais estáveis contendo ródio. Os estudos com estes novos sistemas catalíticos (Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) permitiram coletar informações relacionadas à efeitos de velocidade espacial, concentrações dos reagentes, presença de oxigênio no sistema e inclusive o efeito do suporte na ativação da molécula de água e formação de coque. Os resultados são discutidos nos próximos tópicos.

### 6.3. Oxidação Parcial do HAc (CPO) – Sistema Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

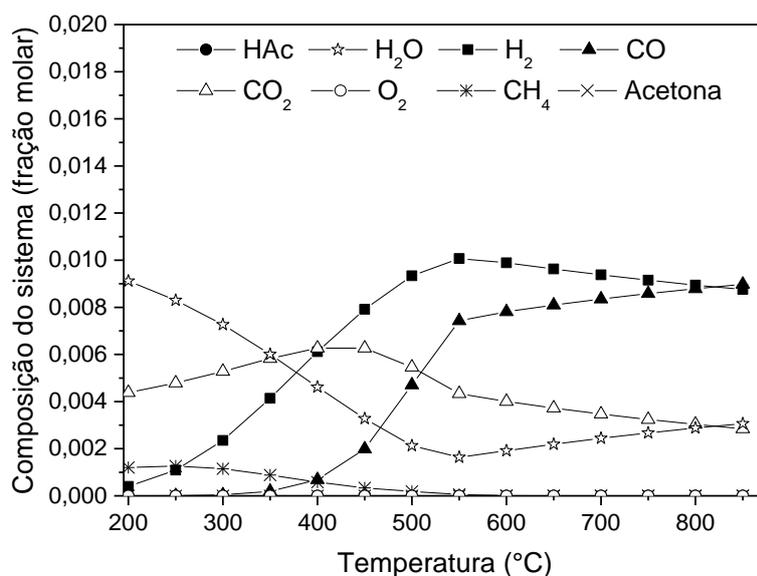
#### 6.3.1. Estudo termodinâmico global *à priori*.

Ao invés de co-alimentar HAc com água, decidiu-se realizar a co-alimentação com oxigênio, uma vez que a reforma a vapor nestas circunstâncias também é possível de ser estudada, como mostram os resultados experimentais nos tópicos subsequentes. A decisão pelo estudo inicial do comportamento do HAc frente ao oxigênio também foi tomada levando em consideração a cultura do grupo de estudar a oxidação parcial de orgânicos como abordagem inicial. A Figura 6.8 apresenta o efeito da razão O<sub>2</sub>/HAc na formação de carbono grafítico no equilíbrio.



**Figura 6.8:** CPO do HAc: Efeito da razão O<sub>2</sub>/HAc na seletividade à carbono. Cálculos termodinâmicos.

Pode-se observar que a termodinâmica desfavorece a formação de carbono sólido com o aumento do teor de oxigênio no sistema. A maior disponibilidade de oxigênio favorece a combustão dos possíveis depósitos de carbono sólido no meio reacional. A distribuição dos produtos e reagentes estabelecida no equilíbrio nas condições experimentais apresentadas na parte de materiais e métodos deste trabalho são apresentados pela Figura 6.9.

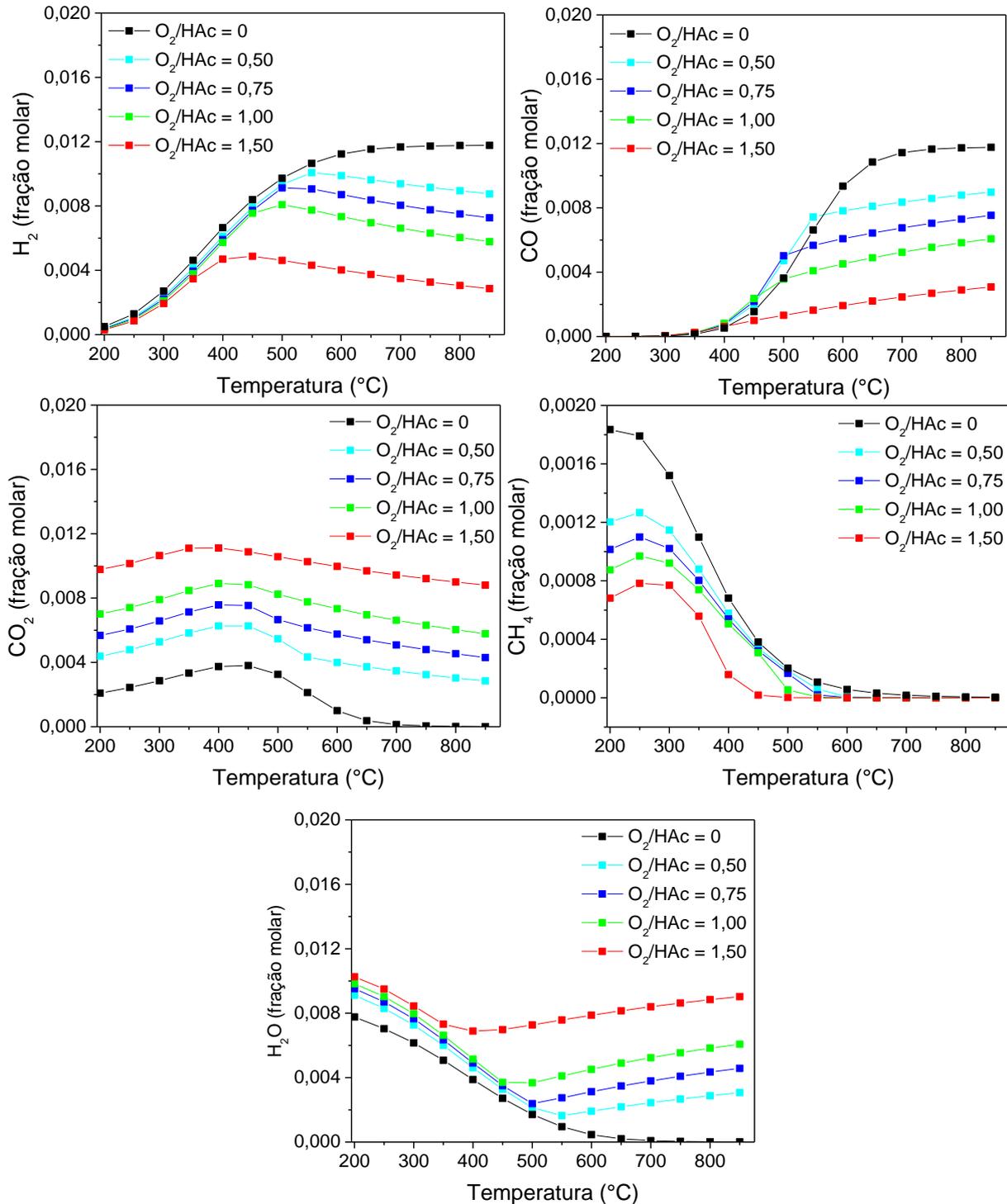


**Figura 6.9:** CPO do HAc: Distribuição de produtos e reagentes.  $O_2/HAc = 0,50$ .  
Cálculos termodinâmicos.

Nas condições experimentais estabelecidas verifica-se que as conversões de HAc e de oxigênio também não são limitadas pela termodinâmica, independente da razão  $O_2/HAc$  aplicada, apresentando o máximo de 100% em toda a faixa de temperatura em estudo.

Pode-se verificar que tanto co-alimentando água (análise termodinâmica da seção 6.2) quanto co-alimentando  $O_2$ , a termodinâmica apresenta a baixas temperaturas um maior favorecimento a decomposição do HAc preferencialmente à dióxido de carbono e metano. O aumento da temperatura causa diminuição das frações molares de água e de metano com simultânea geração de hidrogênio e monóxido de carbono, o que pode ser relacionado a ocorrência de reforma a vapor do metano. A partir do momento em que metano não é mais observado no sistema o hidrogênio também atinge seu valor máximo, porém tende a ter a sua fração molar diminuída. A diminuição da fração molar do hidrogênio é acompanhada da diminuição da fração molar do dióxido de carbono e

simultâneos aumentos das frações molares de monóxido de carbono e água, o que é característico da reação reversa de water-gas shift – RWGS. A Figura 6.10 apresenta os perfis de distribuição dos produtos em função da razão  $O_2/HAc$ .



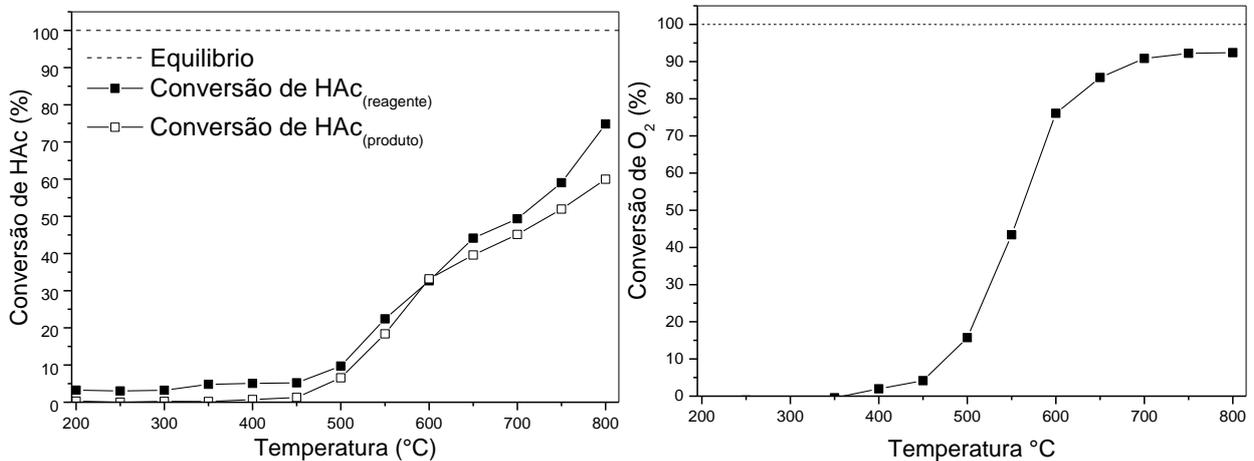
**Figura 6.10:** CPO do HAc: Distribuição dos produtos. Efeito da razão  $O_2/HAc$ .

Cálculos termodinâmicos.

Ao analisarmos os perfis mostrados pela Figura 6.10, observamos que a produção de hidrogênio é inversamente proporcional a concentração de oxigênio. Quanto maior for a concentração de oxigênio no sistema, mais favorecida será a reação de combustão total, gerando dióxido de carbono e água, em detrimento da formação de gás de síntese. A reação reversa de WGS é significativamente favorecida ao estabelecer  $O_2/HAc = 1,5$  e tal efeito pode ser explicado pela alta concentração de dióxido de carbono no sistema.

### 6.3.2. Oxidação parcial do HAc em fase homogênea.

A reação na ausência de catalisador foi realizada com o objetivo de verificar a existência de contribuições de mecanismos reacionais senão aqueles favorecidos na superfície do catalisador. A Figura 6.11 apresenta os perfis de conversão do HAc e do oxigênio quando submetidos a razão  $O_2/HAc$  padrão de 0,5.



**Figura 6.11:** Conversões de HAc e oxigênio em fase homogênea.  $O_2/HAc = 0,5$ .

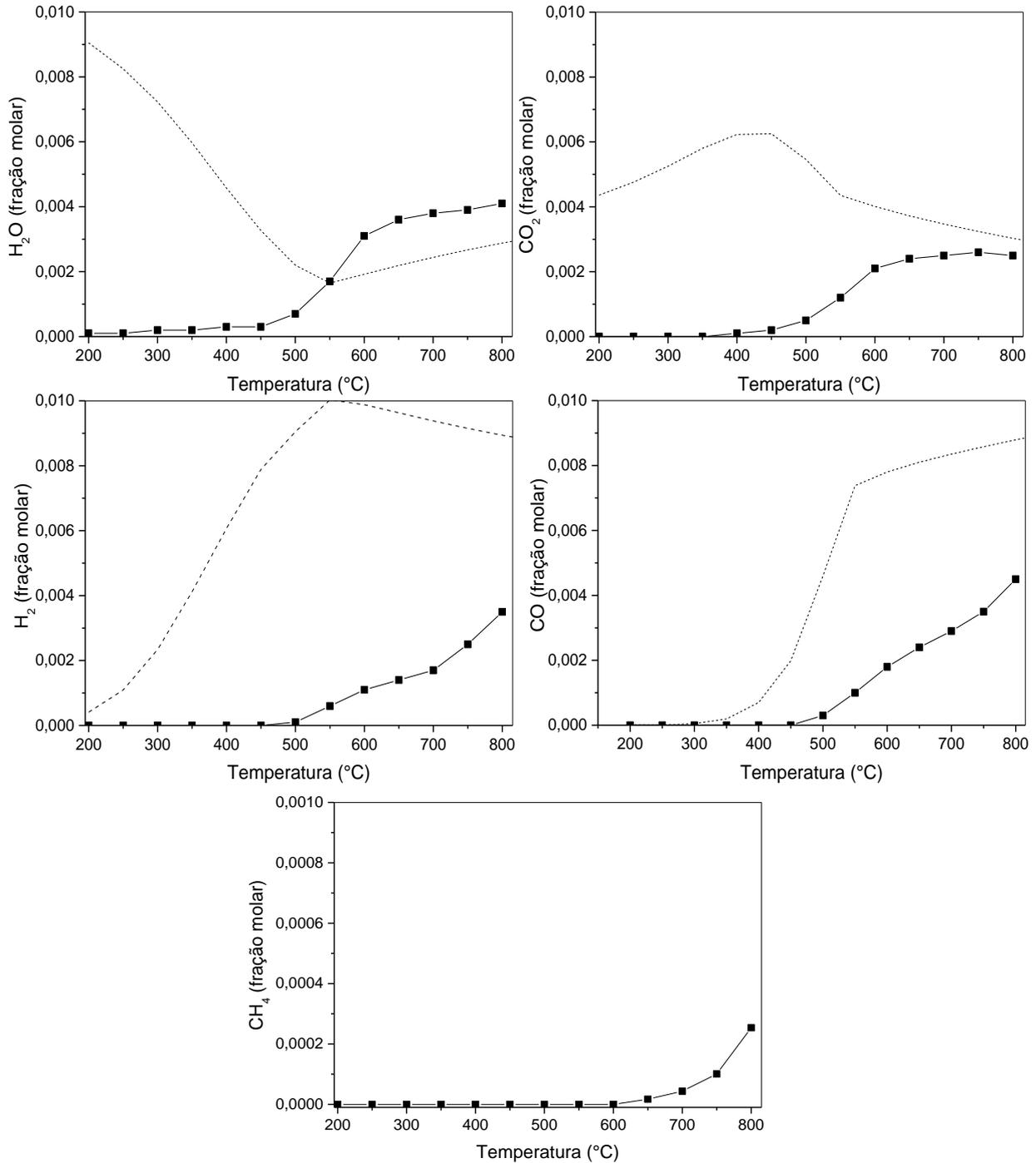
A conversão de HAc foi apresentada pela Figura 6.11: Conversão de  $HAc_{(reagente)}$  e Conversão de  $HAc_{(produto)}$ , calculadas utilizando-se as equações 6.4 e 6.5 respectivamente.

$$Conversão\ de\ HAc_{(reagente)} = 100 * \frac{n_{HAc}^0 - n_{HAc}}{n_{HAc}^0} \quad (6.4)$$

$$Conversão\ de\ HAc_{(produto)} = \frac{n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + 2 * n_{HAc}}{2 * n_{HAc}^0} \quad (6.5)$$

O fato da conversão de HAc calculada pela equação 6.4 ser relativamente maior do que a calculada pela equação 6.5 revela que a quantidade de carbono convertido não é

direcionada completamente a geração de produtos gasosos, sendo evidência de possível mecanismo de formação de substâncias sólidas no sistema. Tanto a conversão de HAC quanto a de oxigênio iniciam em torno de 350°C. Os perfis dos produtos da reação em fase homogênea são apresentados pela Figura 6.12.



**Figura 6.12:** CPO em fase homogênea. Razão O<sub>2</sub>/HAc = 0,5.

Os primeiros produtos verificados no sistema são a água e o dióxido de carbono, característicos da combustão do HAc. Hidrogênio e monóxido de carbono são verificados a partir de 500°C e, como via mecanística propõe-se a própria decomposição do HAc, apresentada pela Equação 6.6.



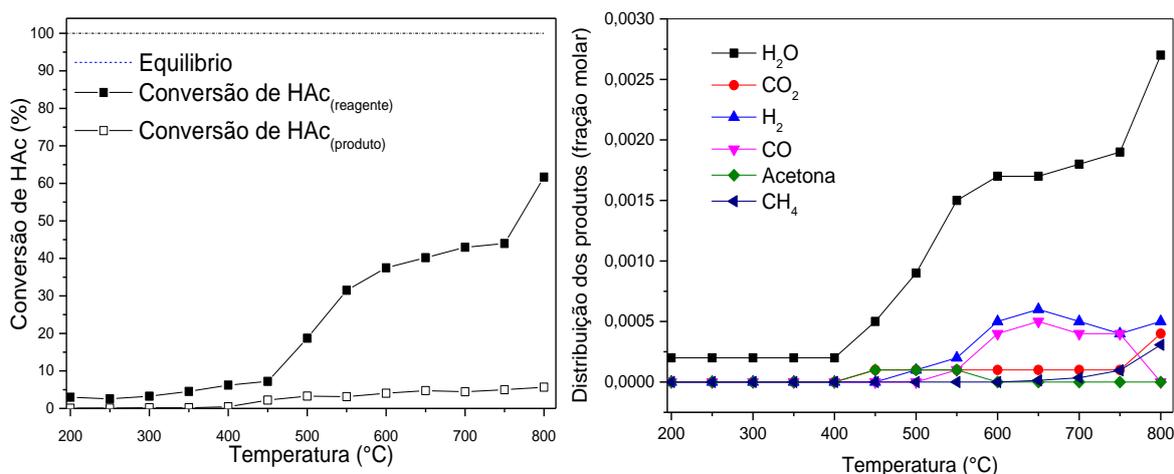
A formação significativa de água também a 500°C pode também receber contribuição da combustão do hidrogênio apresentada pela Equação 6.7.



A partir de 600°C a taxa de formação de água sofre diminuição significativa, porém ainda positiva. Tal alteração em sua velocidade de formação é justificada pela ocorrência das reações de RWGS e reforma a vapor. É verificada a presença de metano à altas temperaturas e uma provável via de formação deste seria a descarboxilação do HAc.

### 6.3.3. Decomposição do HAc sobre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

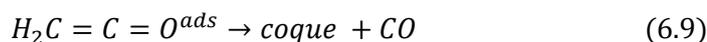
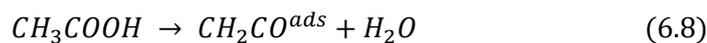
O comportamento do HAc diluído em nitrogênio ([HAc] = 0,6%) em presença do catalisador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi investigado. Os perfis de conversão apresentados pela Figura 6.13 foram obtidos a partir da utilização das equações 6.4 e 6.5. As frações molares dos produtos constam na mesma Figura.



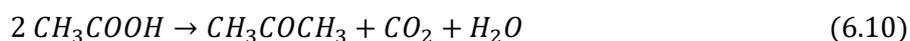
**Figura 6.13:** Decomposição do HAc em presença de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O consumo de HAc apresentado pela Figura 6.13 passa a ser significativa a partir de 450°C. Tal conversão de HAc é acompanhada da formação praticamente equimolar de água, sendo detectadas também no sistema quantidades relativamente baixas de hidrogênio, acetona e monóxido e dióxido de carbono.

A baixa quantidade de produtos gasosos, com a exceção de água, obtida neste experimento está de acordo com a conversão de HAc que, quando calculada através dos produtos em fase gás (Equação 6.5) é significativamente baixa. É notável a diferença entre as conversões calculadas pelas equações 6.4 e 6.5, indicando que uma quantidade significativa de carbono é retida no reator, não sendo verificada em fase gás. A produção equimolar de água supracitada e a não detecção de quantidade significativa de produtos em fase gás que contenham carbono permitem inferir a ocorrência de um mecanismo de geração de um intermediário C<sub>2</sub>, conforme apresentado pelas equações 6.8 e 6.9



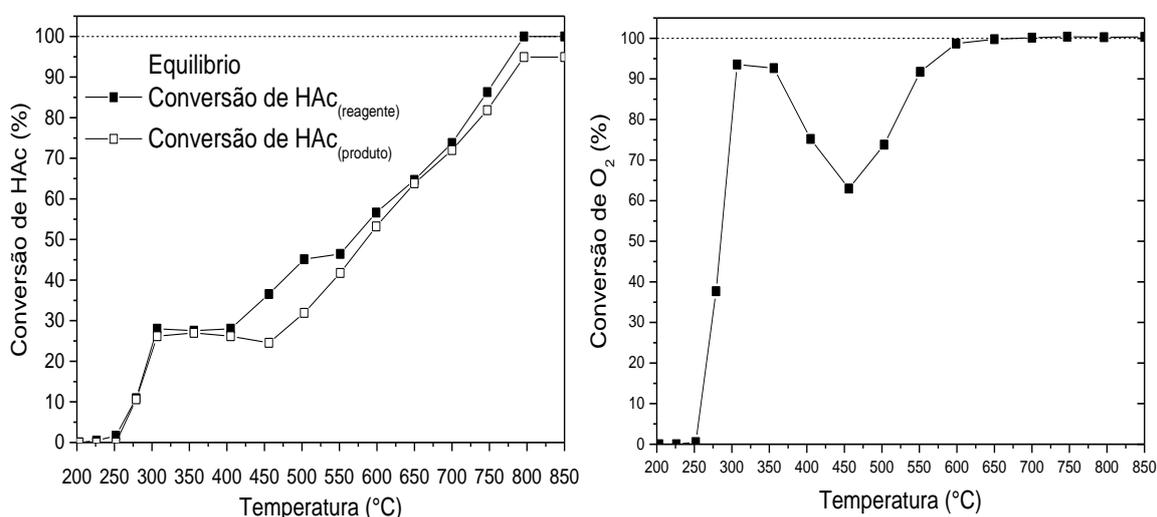
A formação de acetona é proveniente então da reação de cetonização do HAc (Equação 6.10) e a produção de metano a altas temperaturas pode ser explicada pela ocorrência de reação de descarboxilação do ácido acético, visto que é acompanhada de formação de dióxido de carbono (Equação 6.11).



#### 6.3.4. Oxidação parcial do HAc sobre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

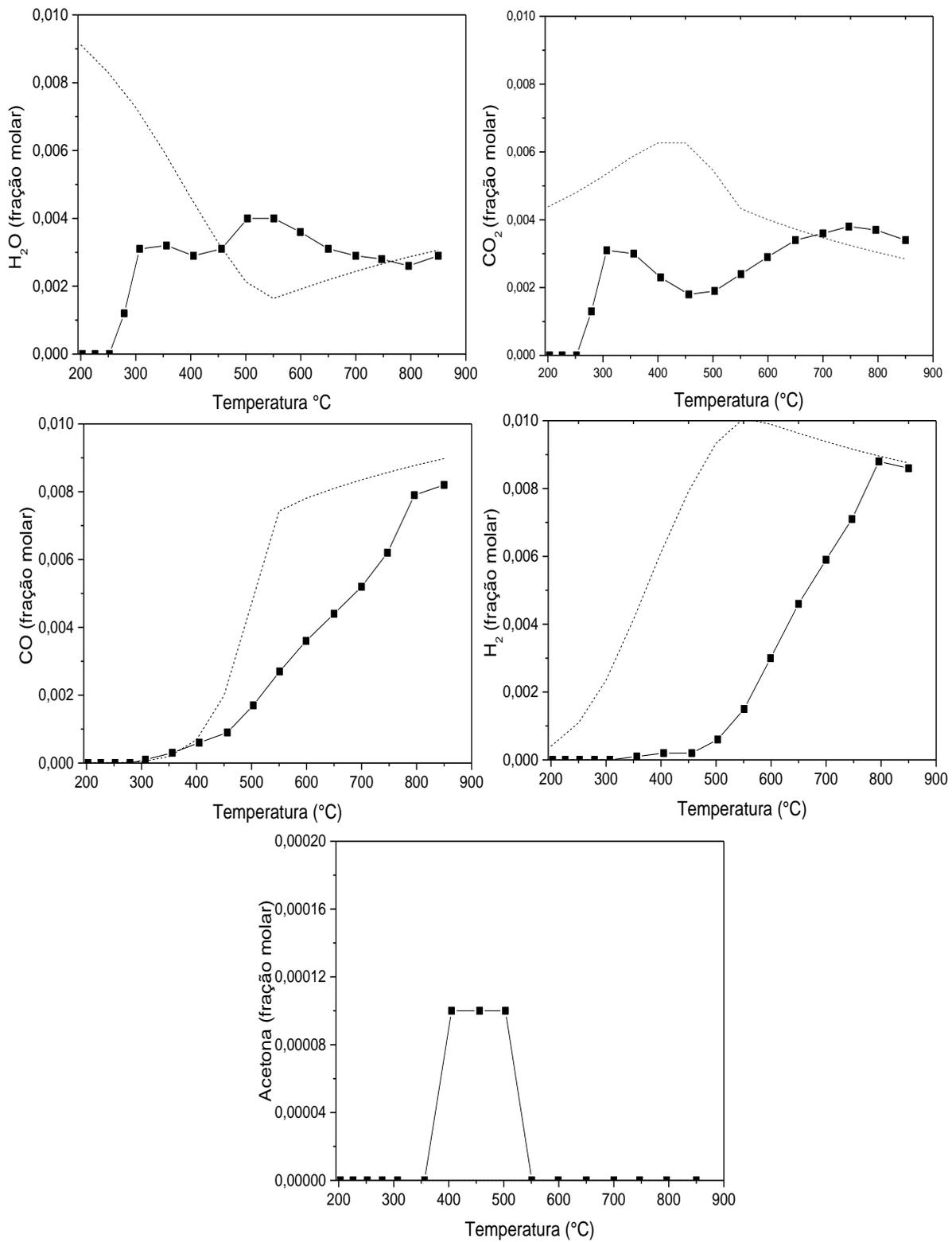
Após ter-se realizado a análise termodinâmica, experimentos em fase homogênea e de decomposição catalítica, neste tópico serão apresentados os experimentos de oxidação parcial catalítica do HAc sobre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Inicialmente serão apresentados os resultados dos testes na condição estabelecida como referência e, sempre em comparação a esta condição, serão estudados os efeitos da velocidade espacial e das concentrações de oxigênio e de HAc.

A condição estabelecida como referência é a oxidação parcial catalítica do HAc realizada a  $1,2 \times 10^6$  NL/kg<sub>cat</sub>/h e razão O<sub>2</sub>/HAc = 0,5, com [HAc] = 0,6%. A Figura 6.14 apresenta os perfis de conversão de HAc e oxigênio.



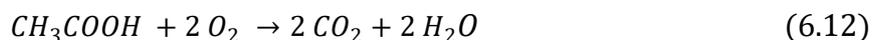
**Figura 6.14:** Conversões de HAc e oxigênio em presença de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

As conversões de HAc e oxigênio se iniciam em torno de 250°C. A conversão de oxigênio possui taxa relativamente elevada, sendo acompanhada pela conversão estequiométrica de HAc, numa possível rota de combustão total. Entre 300 e 400°C pode-se verificar um patamar no perfil de conversão de HAc em torno de 30% e simultânea diminuição da conversão de oxigênio até atingir um valor mínimo a 450°C. A partir de 450°C as conversões de HAc e de oxigênio são retomadas rumo a 100%. Esse detalhamento global dos perfis permite constatar que o processo possui certo grau de complexidade e que provavelmente é composto por uma quantidade significativa de etapas mecânicas, sendo algumas destas propostas neste trabalho. A Figura 6.15 apresenta os perfis de distribuição dos produtos desta reação.



**Figura 6.15:** Distribuição dos produtos. CPO em presença de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A baixas temperaturas, entre 250° e 300°, as conversões de HAc e oxigênio são direcionadas a formação equimolar de apenas água e dióxido de carbono, o que evidencia a etapa de combustão total do ácido acético conforme representado pela Equação 6.12.

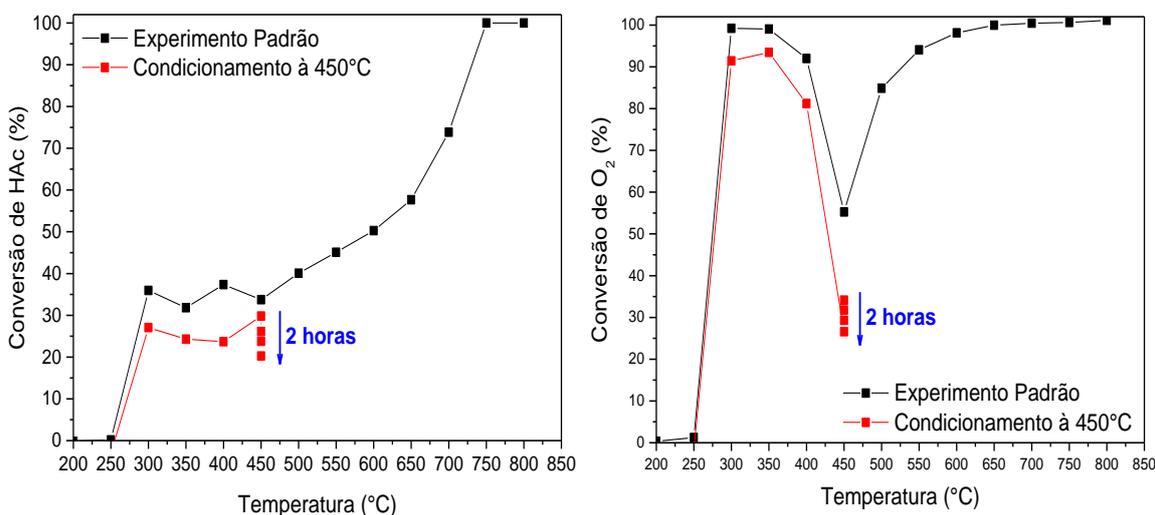


Após 300°C, a diminuição do consumo de oxigênio e da formação de dióxido de carbono aliados a constância no consumo de HAc e ao aumento da fração molar de água inferem a ocorrência de rotas reacionais de consumo do último que não passam necessariamente pela etapa de combustão completa (era de se esperar que a água diminuísse de forma proporcional a diminuição de dióxido de carbono se apenas combustão total ocorresse). A produção de acetona verificada entre 350 e 550°C está associada a ocorrência de reação de cetonização do HAc com a co-produção de água e dióxido de carbono. A queda da conversão de oxigênio ocorre praticamente na mesma faixa de temperatura na qual as conversões de HAc calculadas utilizando as informações dos produtos gasosos e utilizando apenas informações de concentração do HAc deixam de estar sobrepostas, indicando que a queda de conversão do oxigênio está de certa forma correlacionada com a produção de compostos carbonáceos sólidos na superfície do catalisador. A partir de 450°C ocorre no sistema um aumento significativo da fração molar de água até seu máximo à 500°C. A partir de 500°C a fração molar de água volta a diminuir simultaneamente ao início da formação de hidrogênio, evidenciando a ativação de uma possível via de reforma a vapor.

Como observado anteriormente, a diminuição da conversão de oxigênio observada entre 300°C e 450°C e a diminuição da fração molar de dióxido de carbono, ambos ocorrendo de forma simultânea e não acompanhados de diminuição da conversão de HAc (a conversão de HAc permanece constante nessa faixa de temperatura) evidencia a existência de prováveis rotas secundárias de conversão de HAc excetuando a simples combustão total. A não sobreposição das curvas de conversão de HAc apresentadas pela Figura 6.14 aliada às informações supracitadas fundamentam propostas de rotas secundárias de formação de substâncias carbonáceas sólidas na superfície do catalisador.

Com a finalidade de aprofundar os estudos a respeito das prováveis rotas secundárias que ocorrem nesta faixa de temperatura, foi realizado um experimento nas mesmas condições em que inicialmente o catalisador foi submetido a um teste padrão

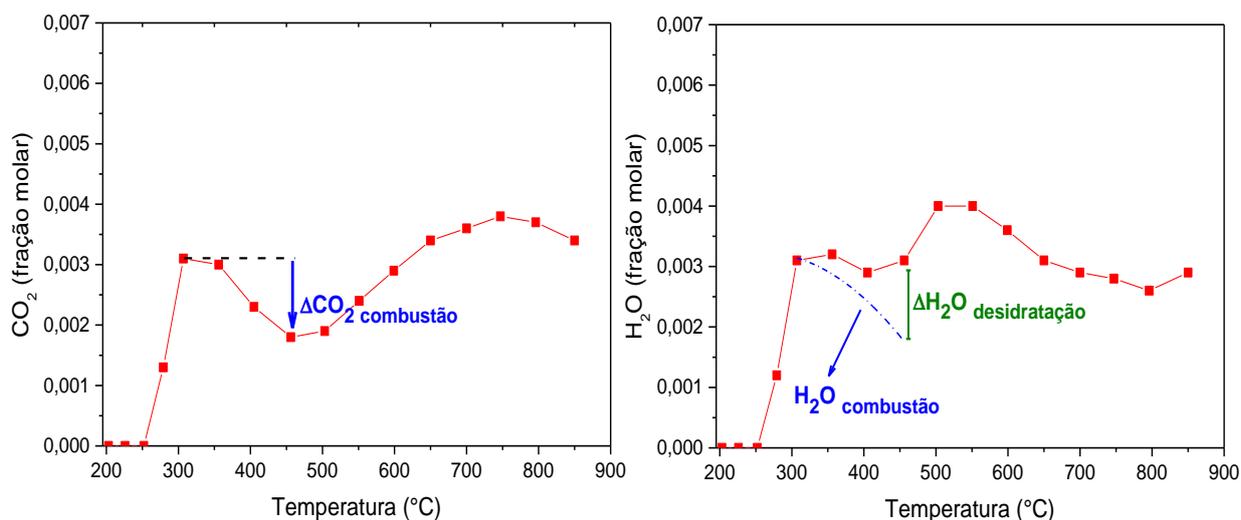
(verificação do perfil de conversão do HAc e do oxigênio – curvas em preto na Figura 6.16) e posteriormente repetido da temperatura ambiente até atingir 450°C (temperatura da perda máxima de conversão). A 450° o sistema foi mantido por duas horas e o resultado é apresentado pela Figura 6.16.



**Figura 6.16:** Catalisador condicionado à 450° durante 2h. Condição Padrão.

Pode-se constatar a partir da análise do resultado deste experimento que no intervalo de duas horas, à temperatura constante, as conversões de HAc e oxigênio foram aos poucos tendo seus valores diminuídos, o que fortalece ainda mais a proposta de desativação intermediária por via formação de coque na superfície do catalisador.

A diminuição da taxa da reação de combustão total, a manutenção do valor constante de conversão de HAc e aumento da fração molar de água verificados entre 300 e 450° permitem propor como reação paralela a desidratação do HAc com geração de um intermediário C<sub>2</sub>. Para fundamentar esta proposta, uma análise estequiométrica foi realizada utilizando-se os dados do experimento em condição padrão. A discussão será facilitada a partir da interpretação dos perfis apresentada pela Figura 6.17.



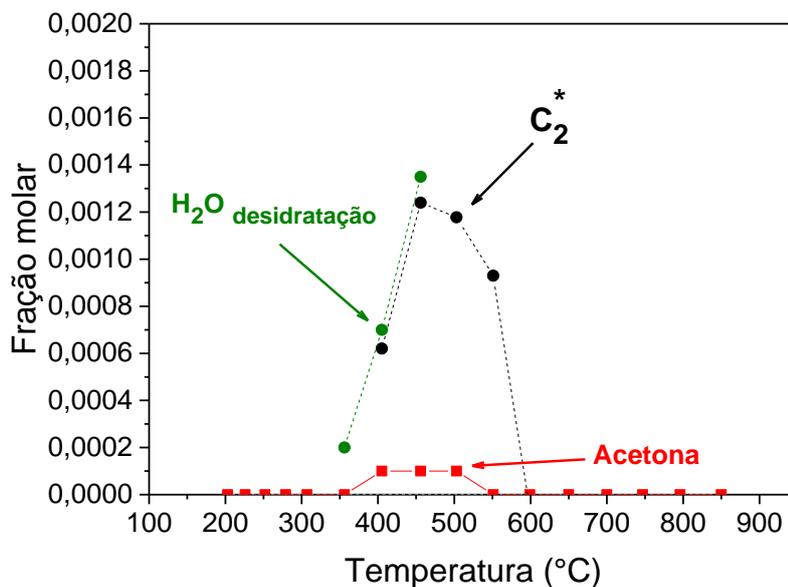
**Figura 6.17:** Perfis das frações molares de dióxido de carbono e água.

Caso apenas oxidação total estivesse ocorrendo entre 300 e 450°C, o perfil de água deveria ser semelhante ao perfil de dióxido de carbono (curvas em vermelho), conforme estabelecido pela Equação 6.12, mas, de acordo com o observado na Figura 6.17, a diminuição da concentração do dióxido de carbono não é acompanhada pela diminuição equimolar de água, mas sim de sua manutenção. A diminuição esperada caso ocorresse apenas combustão completa nessa faixa de temperatura é indicada pela curva tracejada azul (H<sub>2</sub>O combustão), logo, a diferença entre as curvas vermelha (fração molar total de água no sistema) e azul tracejada (fração molar de água considerando ocorrência apenas da combustão total) geraria a quantidade de água adicional e oriunda de outras vias reacionais, exceto combustão. Propõe-se neste trabalho que a água adicional verificada no sistema nesta faixa de temperatura é oriunda de um mecanismo iniciado pela desidratação do HAc com geração de um intermediário ceteno (CH<sub>2</sub>CO\*) (Equação 6.13).



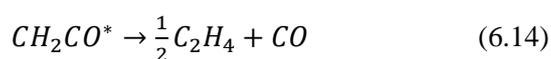
Já foi verificada a existência de erro no balanço de carbono através da análise das conversões de HAc apresentadas na Figura 6.14. Através da análise desta Figura pode-se constatar que uma parte do carbono que acessa o reator não o abandona, ficando retido de alguma forma no meio reacional. Este carbono retido, quantificado como possível espécie intermediária C<sub>2</sub>, tem sua fração molar comparada com a fração molar de água adicional (água proposta como oriunda de reação de desidratação – Figura 6.17) e a fração

molar de acetona verificada nesta faixa de temperatura. Estes perfis são apresentados pela Figura 6.18.



**Figura 6.18:** Frações molares de água, intermediário C<sub>2</sub> e acetona.

Percebe-se através da análise da Figura 6.18 que as curvas de água de desidratação e da fração molar do possível intermediário C<sub>2</sub> se sobrepõem entre 350 e 450°C, permitindo inferir formação equimolar destes, fortalecendo a proposta mecanística representada pela Equação 6.13. De fato, o intermediário ceteno é significativamente instável e pode ser descarbonilado gerando monóxido de carbono e eteno. O eteno por sua vez pode se polimerizar com a conseguinte formação de coque na superfície do catalisador. As equações 6.14 e 6.15 retratam a proposta supracitada.



Vale ressaltar que às frações molares do intermediário C<sub>2</sub> e da acetona possuem o mesmo comportamento na faixa de temperatura em estudo, o que sugere a existência de um intermediário comum entre estas substâncias. De posse destas informações, pode-se então delinear um possível mecanismo de reação.

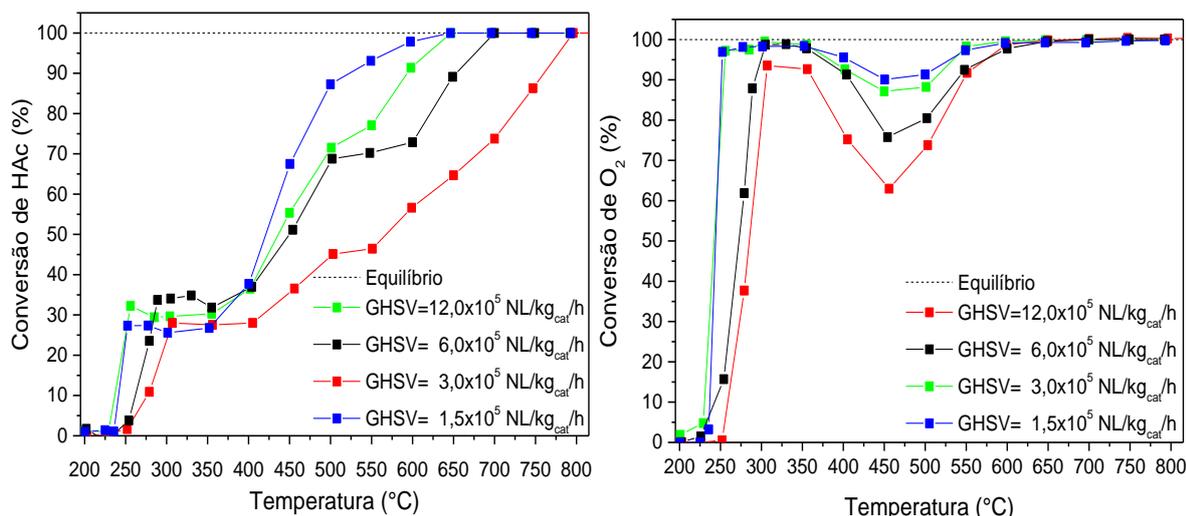
A baixas temperaturas, observa-se a ocorrência de combustão total do HAc. De acordo com a literatura, sabe-se que a combustão de hidrocarbonetos ocorre sobre os sítios Rh-O\* através da ruptura de ligações C-H e C-C. Esta proposta pode ser extrapolada

para a combustão do HAc, envolvendo ruptura das ligações C-H do grupo metílico seguidas de rompimento da ligação C-C e consecutiva liberação de dióxido de carbono. Uma vez finalizada a etapa de combustão (fração molar de oxigênio do sistema tendendo a zero), é observada a presença de rota de consumo de HAc secundária, sendo esta identificada como sendo a desidratação do HAc gerando água e intermediário C<sub>2</sub>. Tal via secundária poderia ser originada pela adsorção de HAc sobre sítios de Rh com a posterior formação de espécie intermediária disponível à ruptura da ligação CH<sub>3</sub><sup>ads</sup>-COOH<sup>ads</sup> com possível formação de coque ou acetona.

O surgimento de erro no balanço de massa de carbono é acompanhado pela queda da conversão de oxigênio, situação que pode ter como possível explicação a existência de competição entre às moléculas de HAc e oxigênio na adsorção. O primeiro responsável pela reação de combustão total e o segundo pela geração de coque na superfície do catalisador, causando perda na atividade. Apenas a temperaturas superiores a 450°C é evidenciado a presença de mecanismo de reforma a vapor, com respectiva geração de hidrogênio no sistema. No que se refere a produção de coque, entende-se que se trata de um fenômeno progressivo e propõe-se que a sua ocorrência é devida a polimerização dos intermediários reacionais e a condensação da acetona.

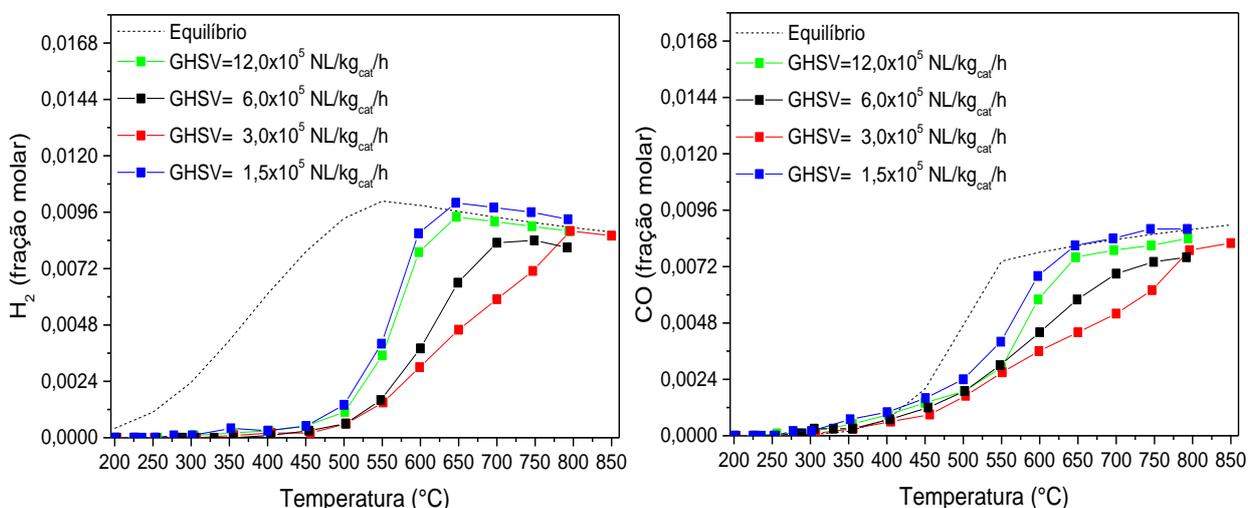
#### 6.3.4.1. Efeito da velocidade espacial.

Os experimentos realizados para a avaliação dos efeitos da variação da velocidade espacial foram realizados mantendo a condição padrão apresentada previamente, ou seja, concentração de HAc igual a 0,6% e razão O<sub>2</sub>/HAc igual a 0,5, com a exceção obviamente da velocidade espacial. A Figura 6.19 apresenta os perfis de conversão para cada ensaio realizado.



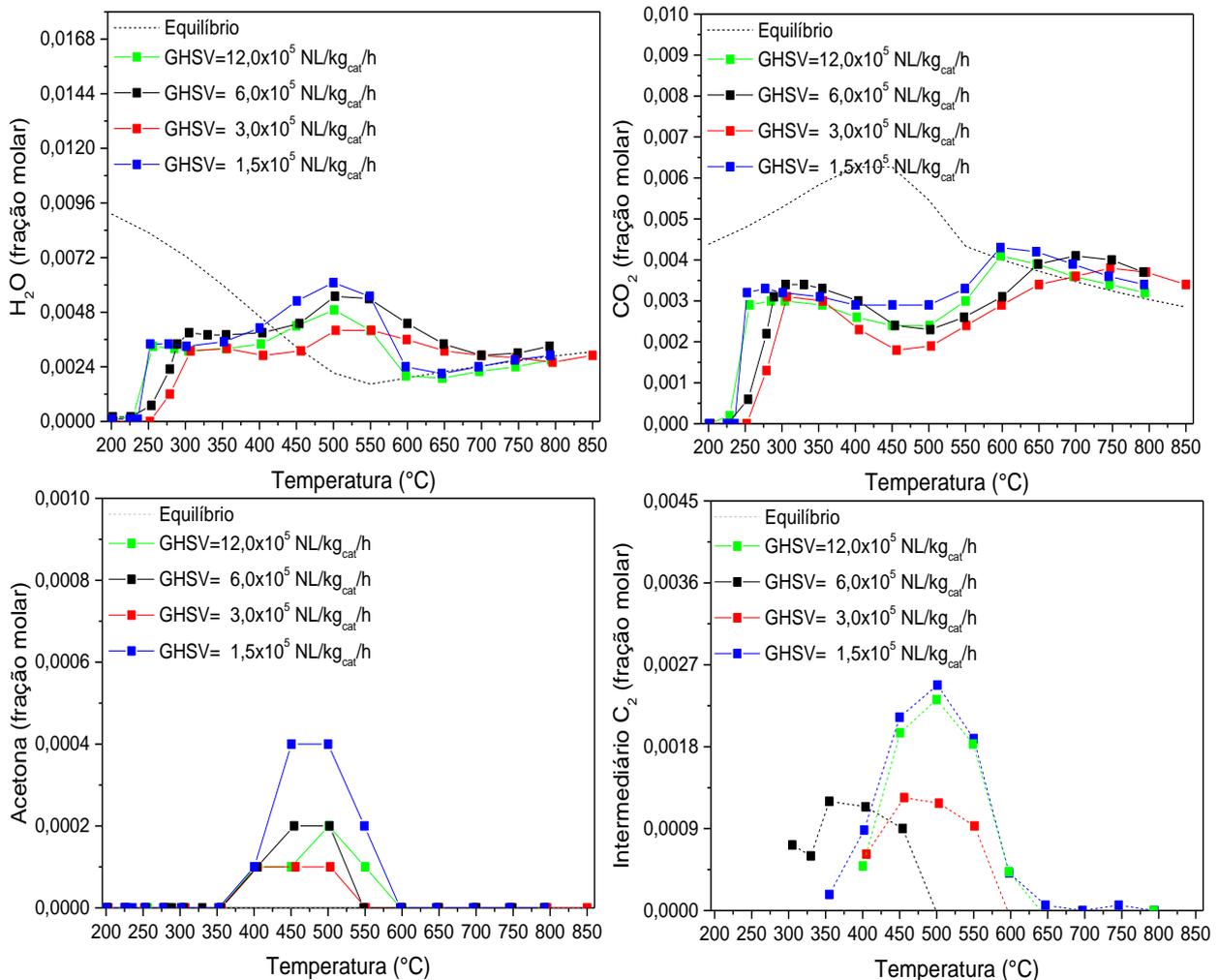
**Figura 6.19:** Conversões de HAC e oxigênio. Efeito da velocidade espacial.

Analisando os resultados apresentados pela Figura 6.19, pode-se verificar que o aumento do tempo de contato tende a reduzir a temperatura na qual os reagentes iniciam a ser consumidos. Também é verificado um favorecimento às reações de reforma a vapor com o aumento do tempo de contato, resultando na maior formação de monóxido de carbono e hidrogênio, conforme visto na Figura 6.20.



**Figura 6.20:** Frações molares de hidrogênio e monóxido de carbono. Efeito da velocidade espacial.

Os perfis de fração molar da água, dióxido de carbono, acetona e do possível intermediário C<sub>2</sub> são apresentados na Figura 6.21.



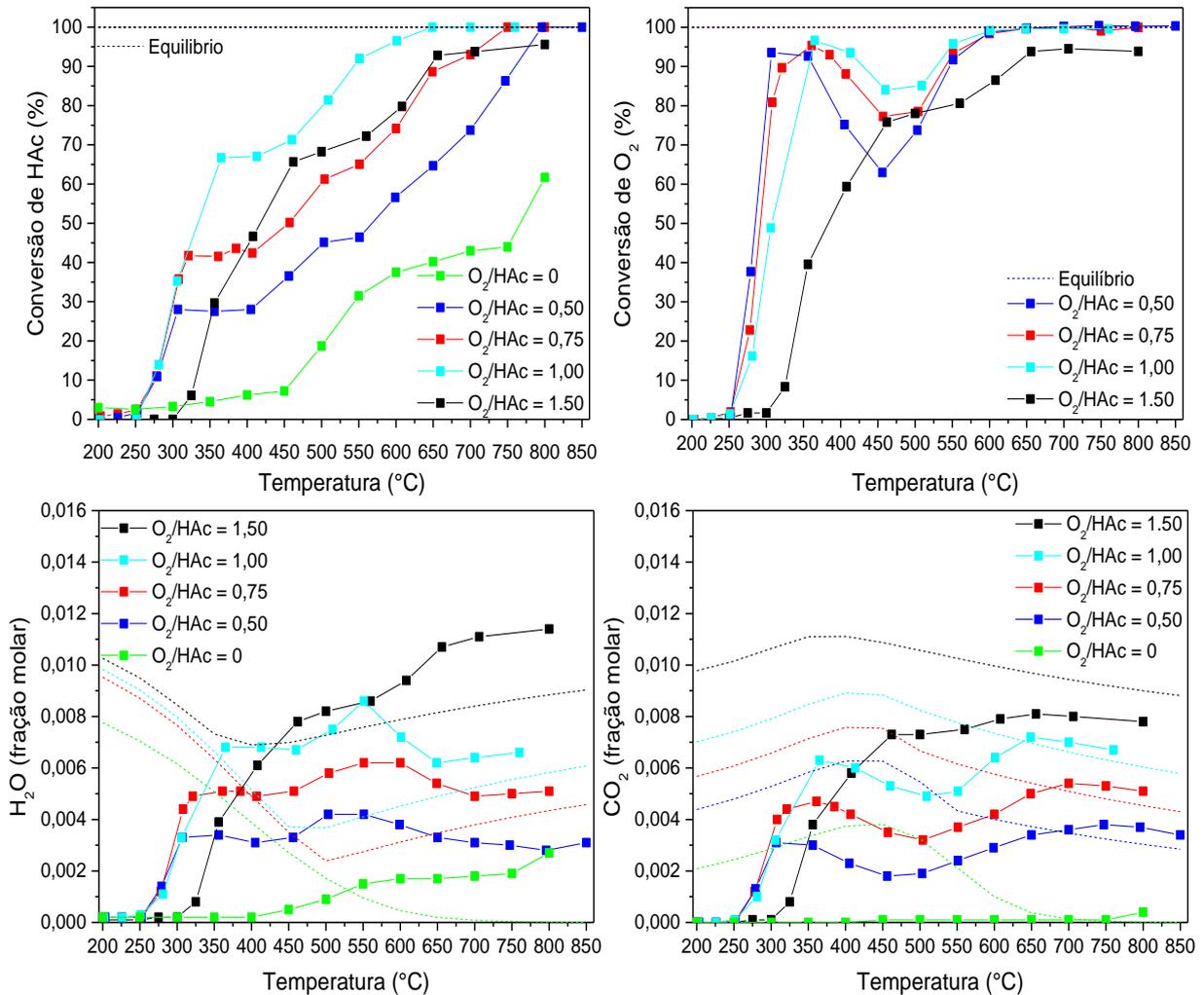
**Figura 6.21:** Frações molares de água, dióxido de carbono, intermediário C<sub>2</sub> e acetona. Efeito da velocidade espacial.

É possível observar que o máximo apresentado pelas curvas de fração molar de água em torno de 500°C é aumentado com o aumento do tempo de contato, podendo ser também verificado um aumento na produção de acetona. O aumento no tempo de contato também causa aumento significativo do erro do balanço de massa do carbono, sendo verificado no perfil de fração molar do provável intermediário C<sub>2</sub> um aumento proporcional. O metano foi detectado em quantidades insignificantes e não teve seu perfil apresentado neste trabalho. Ressalta-se que mesmo estando presente em traços, maior foi a concentração de metano quanto mais favorecida foram as reações de reforma, sendo explicado pela concentração significativamente superior de hidrogênio, o que favoreceria a hidrogenação dos intermediários CH<sub>x</sub> presentes na superfície.

### 6.3.4.2. Efeito da concentração de oxigênio.

Verificou-se também o efeito da concentração de oxigênio, variando sua concentração de 0 a 1,5%, mantendo a concentração de HAc constante igual ao valor padrão anteriormente estabelecido de 0,6%. A velocidade espacial também foi mantida igual ao valor padrão anteriormente informado de  $1,2 \times 10^6$  NL/kg<sub>cat</sub>/h.

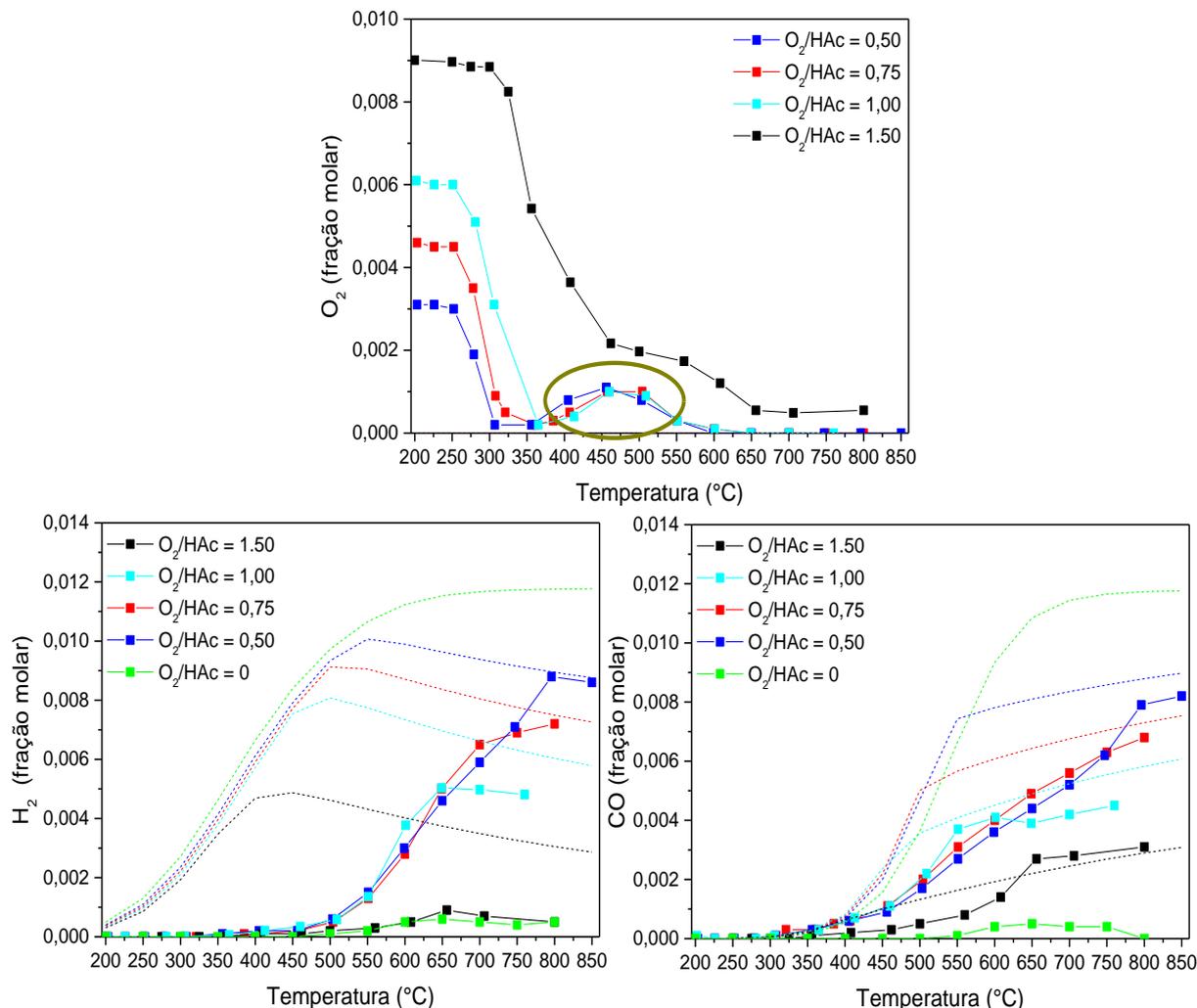
Os perfis de conversão de HAc e oxigênio, assim como os das frações molares de água e dióxido de carbono são apresentados pela Figura 6.22.



**Figura 6.22:** Conversões de HAc e oxigênio e frações molares de água e dióxido de carbono. Efeito da concentração de oxigênio.

Entre 250 e 300°C para as razões 0,5 e 0,75 e até 350°C para razão igual a 1,0, percebe-se que às velocidades de formação dos produtos de combustão completa não sofrem interferência da concentração de oxigênio. Tal característica pode ser relacionada

com a existência de um mecanismo de adsorção de HAc com respectiva quebra de ligações C-H sobre superfície saturada de espécies  $O^*$ . A Figura 6.23 apresenta os perfis de fração molar do oxigênio, hidrogênio e monóxido de carbono para as diferentes razões  $O_2/HAc$  utilizadas neste trabalho.



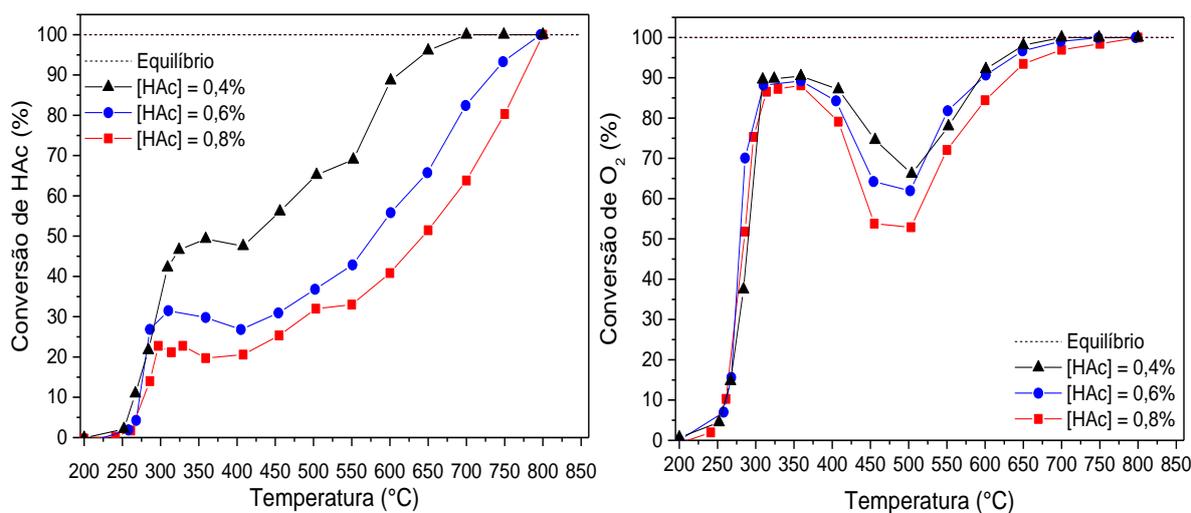
**Figura 6.23:** Frações molares de oxigênio, hidrogênio e monóxido de carbono. Efeito da concentração de oxigênio.

Na faixa de temperatura na qual a diminuição da conversão de oxigênio é verificada (350 – 550°C), observa-se que as curvas de fração molar de oxigênio se sobrepõem. Esta sobreposição, que independe das concentrações de oxigênio avaliadas neste experimento, informa que provavelmente a perda de atividade nesta faixa de temperatura está relacionada à concentração de HAc. Na região de temperatura característica de reforma, temperaturas superiores a 450°C, verifica-se que a taxa de geração de gás de síntese é independente da concentração de oxigênio, o que levanta a suspeita de que a cinética de produção de hidrogênio e monóxido de carbono independem

da concentração de água o sistema, pois esta última é aumentada com o aumento da concentração de oxigênio no sistema. O perfil verificado para a razão  $O_2/HAc$  igual a 1,5 é relativamente diferente dos perfis apresentados pelas razões. As conversões de HAc e oxigênio são ativadas a temperaturas significativamente mais elevadas e ao invés de uma queda na conversão de oxigênio (verificada nas demais razões  $O_2/HAc$ ) se é verificada a formação de um patamar. Esta elevada concentração de oxigênio causa muito provavelmente uma oxidação significativa do catalisador, o que faz com que a cinética de ativação seja alterada.

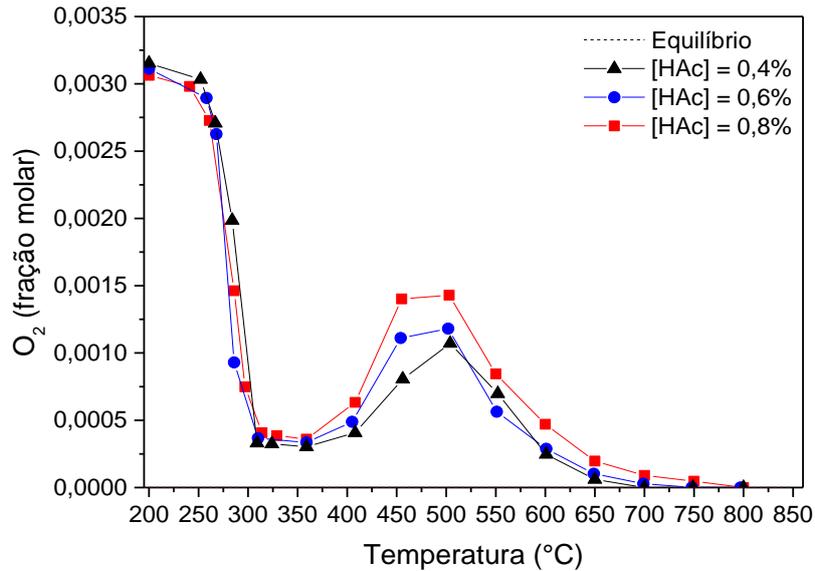
#### 6.3.4.3. Efeito do teor de HAc.

Para avaliar o efeito da concentração de HAc, variou-se sua concentração de 0,4 à 0,8%, mantendo a concentração de oxigênio constante e igual a 0,3%. A velocidade espacial foi mantida igual a padrão ( $1,2 \times 10^6$  NL/kg<sub>cat</sub>/h). As conversões de HAc e oxigênio são apresentadas pela Figura 6.24.



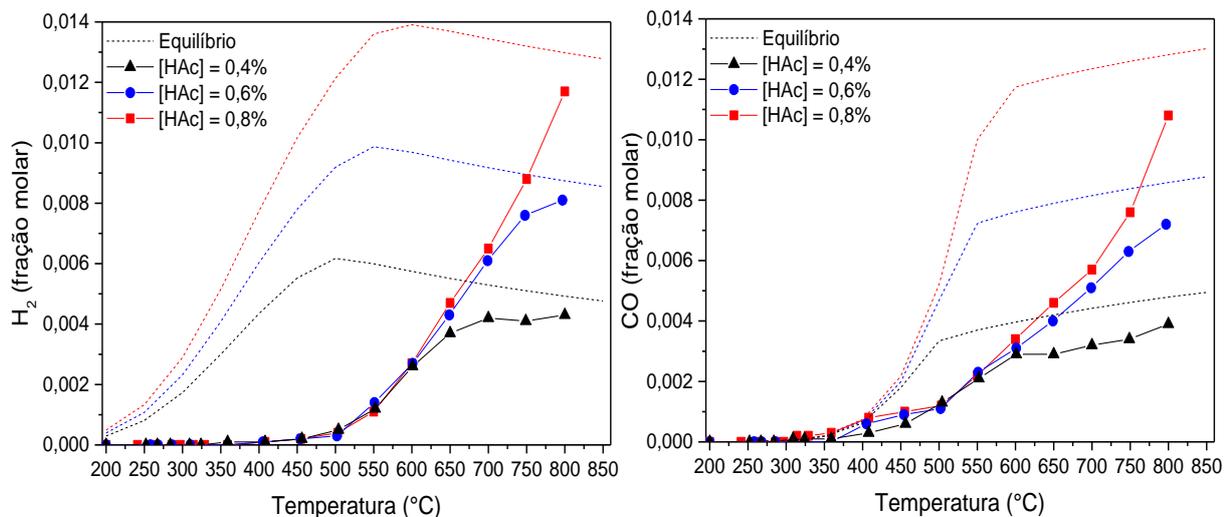
**Figura 6.24:** Conversões de HAc e oxigênio. Efeito da concentração de HAc.

Os perfis de conversão confirmam a dependência estequiométrica da conversão de HAc com a quantidade de oxigênio no meio reacional, ou seja, o oxigênio é neste caso o reagente limitante. É importante verificar que de forma diferente da apresentada pela Figura 6.24, os perfis de fração molar do oxigênio não se sobrepõem na faixa de temperatura em que foi verificada a desativação parcial do catalisador (350 – 550°C), como pode ser verificado na Figura 6.25.



**Figura 6.25:** Fração molar de oxigênio. Efeito da concentração de HAc.

O aumento do teor de HAc no sistema causa um abaixamento da temperatura do mínimo de conversão de oxigênio verificado a 450°C. Da análise dos perfis de fração molar do oxigênio, pode-se deduzir que ao aumentar a concentração de HAc no sistema, uma maior quantidade de sítios se tornam passíveis à adsorção e, por conseguinte, mais favorecidas serão as reações de geração de produtos sólidos na superfície do catalisador. As frações molares de água e de dióxido de carbono não sofreram alterações significativas. A cinética das reações de reforma a vapor não apresentou alteração significativa com o aumento da concentração de HAc, como pode ser verificado através da análise dos perfis da Figura 6.26.

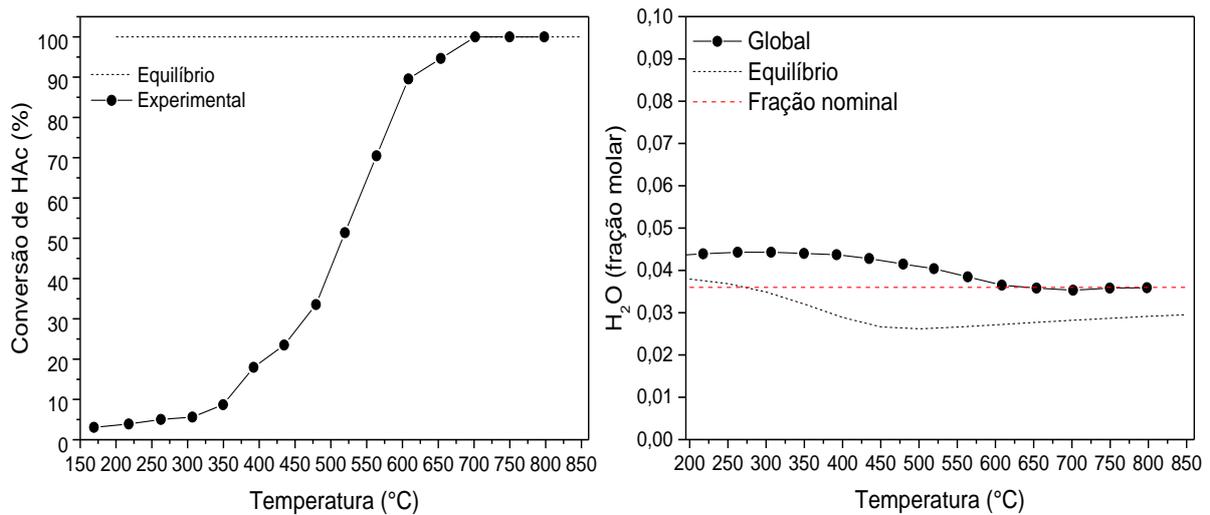


**Figura 6.26:** Frações molares de hidrogênio e monóxido de carbono. Efeito da concentração de HAc.

A diferença apresentada pelos perfis de fração molar de hidrogênio e monóxido de carbono é verificada apenas devido a maior quantidade de HAc disponível para as etapas de reforma. Também é verificada a altas temperaturas uma formação significativamente baixa, porém detectável, de metano que também aqui é explicada pela maior quantidade de hidrogênio no sistema, capaz de hidrogenar possíveis intermediários  $\text{CH}_x$  presentes na superfície.

#### 6.4. Reforma a vapor do HAc (SR) – Sistema Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

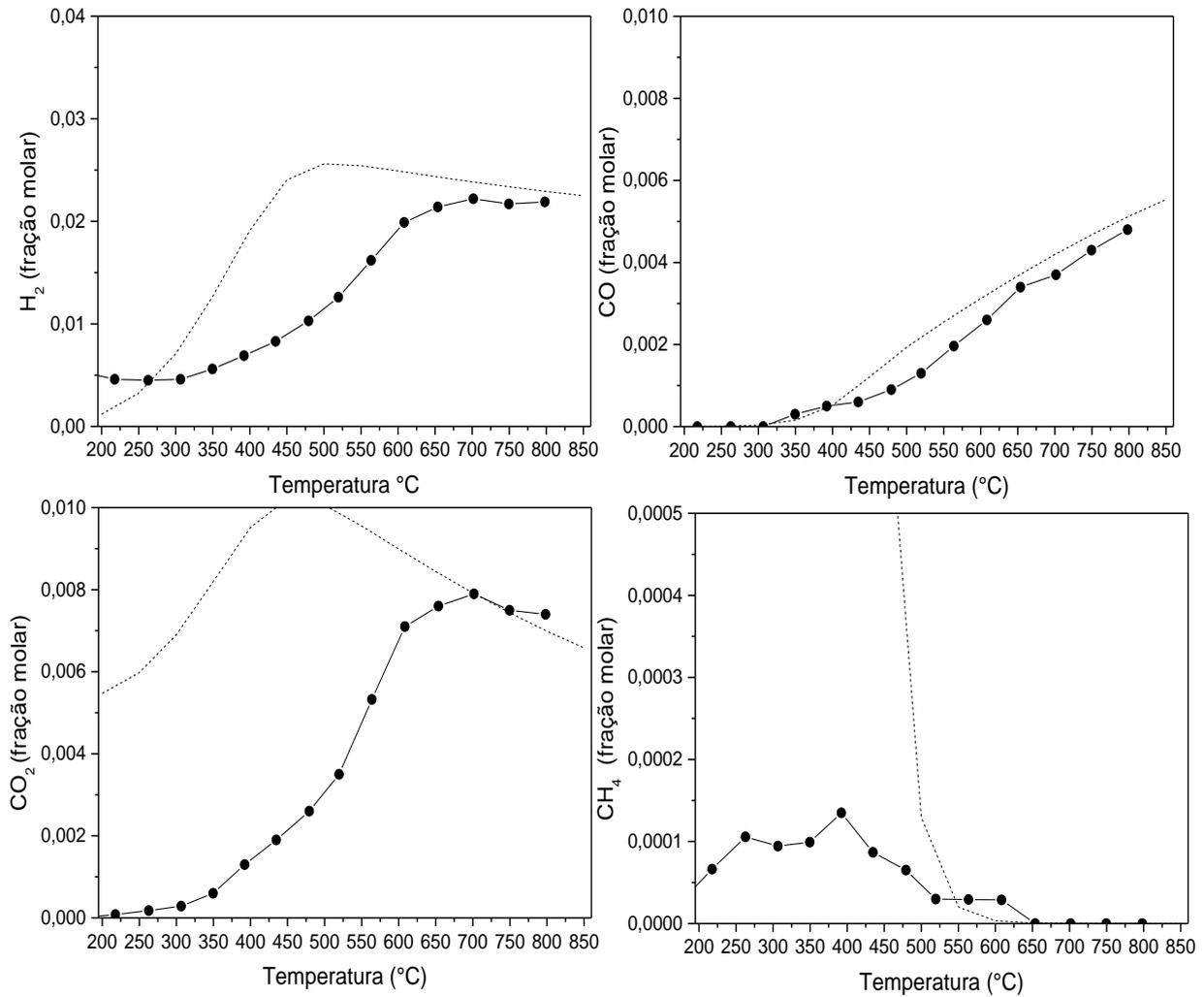
Escolheu-se também iniciar os estudos da reforma a vapor do HAc partindo-se de uma condição padrão. Esta foi estabelecida com os seguintes parâmetros: GHSV =  $6 \times 10^5$  NL/kg<sub>cat</sub>/h, [HAc] = 0,6%, [H<sub>2</sub>] = 4% e [O<sub>2</sub>] = 1,8%. A água reagente de reforma é gerada *in situ* pela combustão do oxigênio e, nas condições supracitadas se torna possível obter razão H<sub>2</sub>O/HAc = 6. A Figura 6.27 apresenta os perfis de conversão do HAc e também da fração molar da água.



**Figura 6.27:** Conversão de HAc e fração molar da água. Reforma a vapor do HAc.

Observa-se que o HAc começa a ser convertido de forma significativa a partir de 300°C, porém, certa quantidade de HAc é convertida a temperaturas inferiores (cerca de 5% de conversão a temperaturas inferiores a 300°C). A conversão de HAc a baixas temperaturas está relacionada com a sua combustão completa, favorecida pela presença de oxigênio em excesso oriunda da combustão do hidrogênio para geração de água *in situ*. Observa-se que a quantidade nominal de água no início, estabelecida para a obtenção da razão H<sub>2</sub>O/HAc igual a 6 (fração molar igual a 0,036 – curva vermelha tracejada), está abaixo da curva que representa a fração global de água no sistema. A diferença entre essas duas curvas se deve ao favorecimento da combustão completa do HAc em presença do excesso de oxigênio.

Os perfis de fração molar do hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e também do metano são apresentados pela Figura 6.28.



**Figura 6.28:** Frações molares de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e metano.

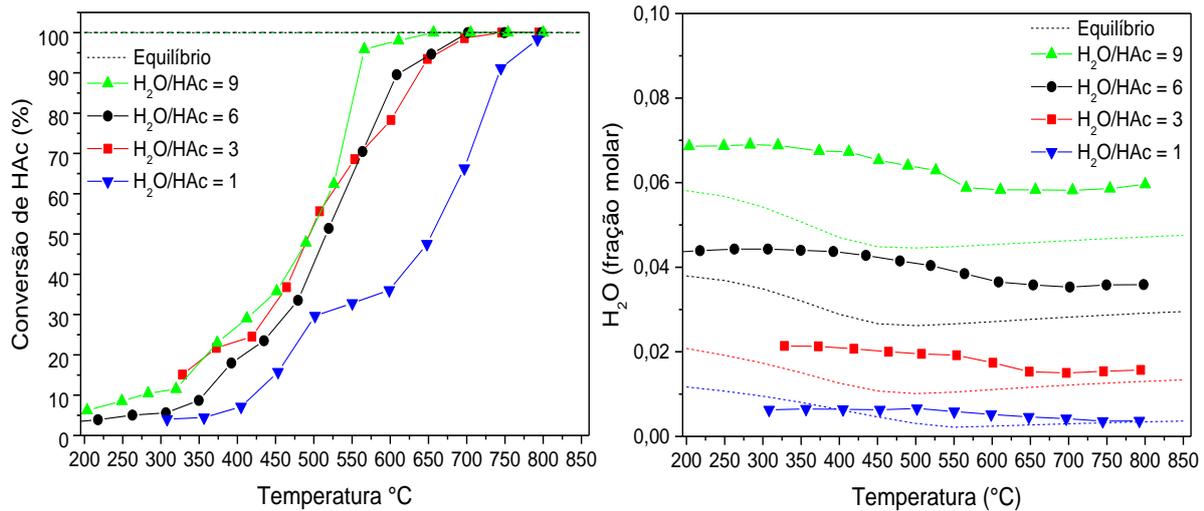
Reforma a vapor do HAC.

A partir de 300°C pode-se verificar pelos perfis apresentados na Figura 6.28 o início das reações de reforma a vapor, com respectiva geração de gás de síntese e dióxido de carbono. A partir de 650°C a R-WGS é favorecida e se faz possível verificar no sistema o consumo de hidrogênio e de dióxido de carbono com a simultânea formação de monóxido de carbono. A produção de metano detectada neste experimento entre 200 e 650°C se deve muito provavelmente à metanação do dióxido de carbono (Equação 6.16). Sabe-se da literatura [73] que razões H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> maiores do que 1 favorecem a formação de metano à baixas temperaturas.



#### 6.4.1. Efeito da razão $H_2O/HAc$ .

Nesta parte do trabalho desejou-se estudar o efeito da variação da concentração de água no sistema. A concentração de HAc foi mantida constante e igual a 0,6% e a razão  $H_2O/HAc$  foi permitida variar entre 1,0 e 9,3. A GHSV foi fixada à  $6 \times 10^5$  NL/kg<sub>cat</sub>/h. A Figura 6.29 apresenta os perfis de conversão de HAc e fração molar de água.

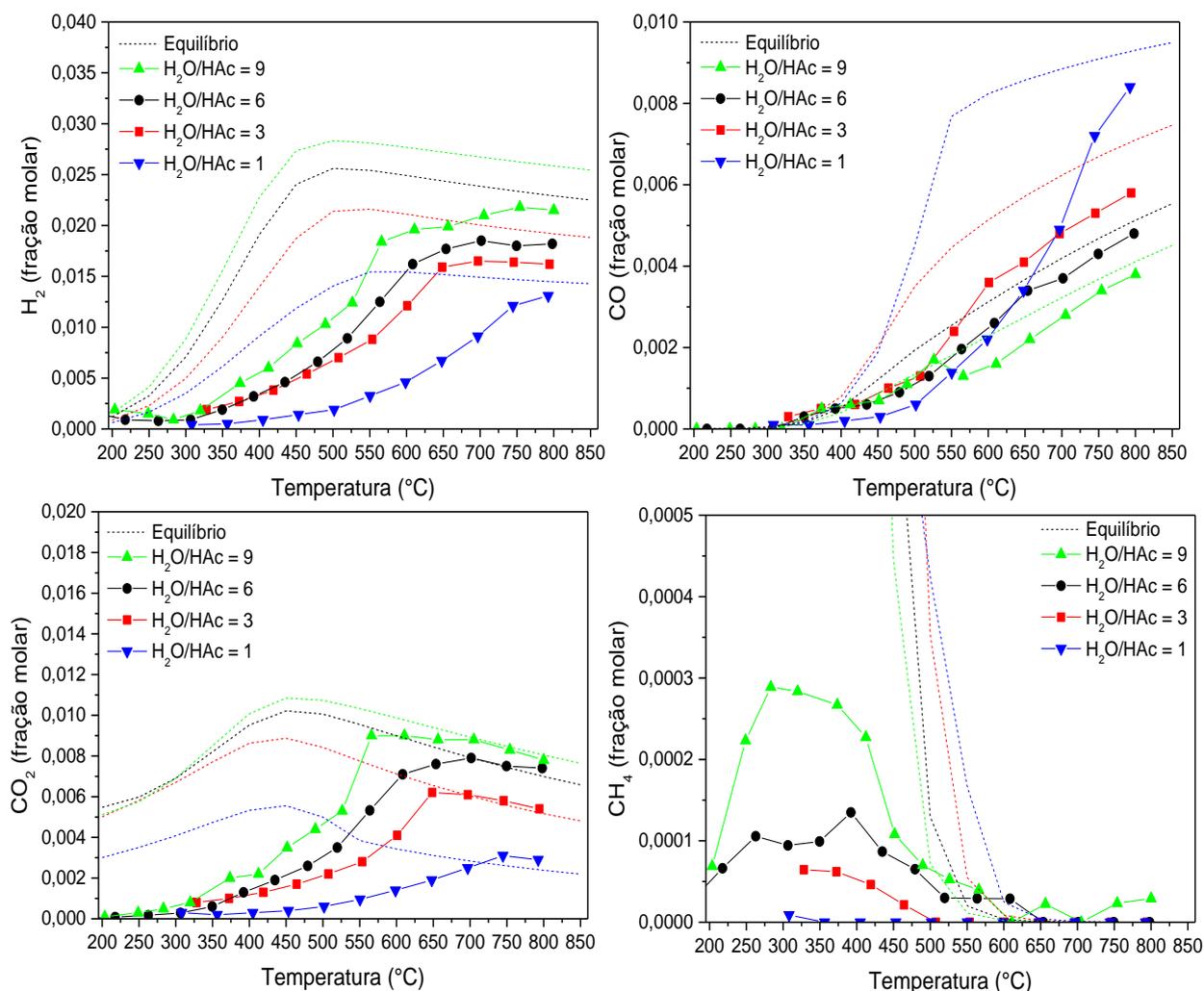


**Figura 6.29:** Conversões de HAc fração molar de água. Reforma a vapor do HAc.

Observa-se que a cinética de reforma a vapor para independe da concentração de água alimentada, pois as alterações causadas nos perfis de gás de síntese são meramente estequiométricas.

A partir da razão  $H_2O/HAc$  maior do que 3 os perfis de conversão de HAc são bastante semelhantes, apenas quando estes perfis são confrontados com o gerado pela razão  $H_2O/HAc$  igual a 1 que a diferença se apresenta significativa. O consumo de HAc em situações nas quais a concentração de água é relativamente mais baixa é significativamente afetado.

A Figura 6.30 apresenta as frações molares dos produtos obtidos em fase gasosa.



**Figura 6.30:** Frações molares de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e metano. Reforma a vapor do HAc.

O aumento na concentração de água no sistema colabora de forma positiva com a produção de hidrogênio e dióxido de carbono. Após 500°C é possível perceber diferença significativa entre os perfis de conversão de HAc e de consumo de CO, o que se deve ao fato de que o equilíbrio da reação de WGS é já atingido a esta temperatura. O aumento das frações molares de hidrogênio e de dióxido de carbono supracitadas são concordantes com o efeito esperado ao se aumentar a concentração de água na WGS em equilíbrio.

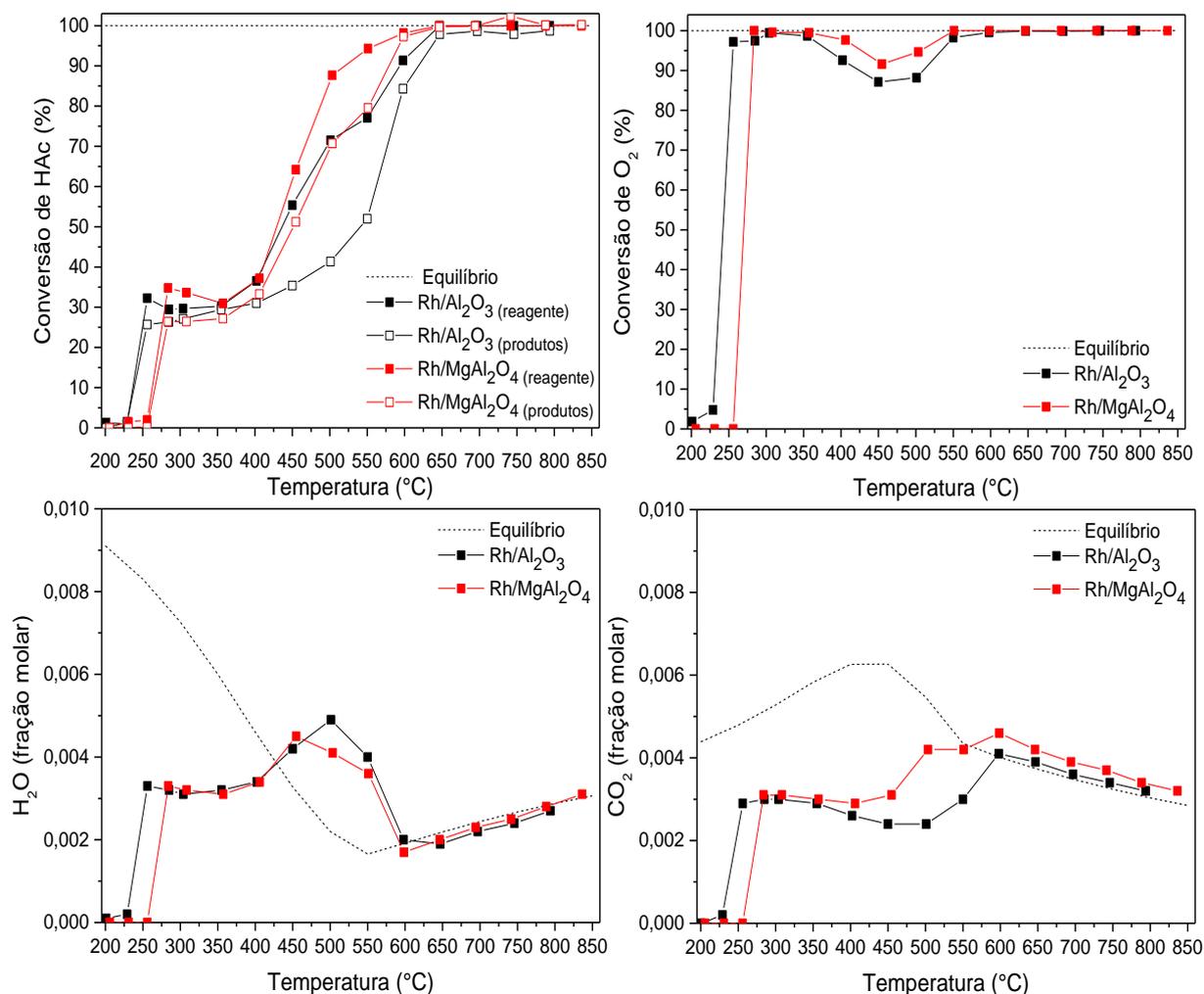
Mais uma vez se explica o aumento da fração molar de metano no sistema na faixa de 200 a 500°C com o aumento da fração molar de água pelo maior favorecimento à hidrogenação do dióxido de carbono.

## 6.5. Confronto entre os catalisadores Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – (CPO) e (SR).

Os experimentos realizados com o sistema Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> discutidos nos tópicos anteriores apresentaram significativa tendência à formação de compostos carbonáceos de superfície. Nesta parte do trabalho decidiu-se testar o MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como novo suporte, sendo então sintetizado o catalisador Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de mesmo conteúdo em Rh (2%).

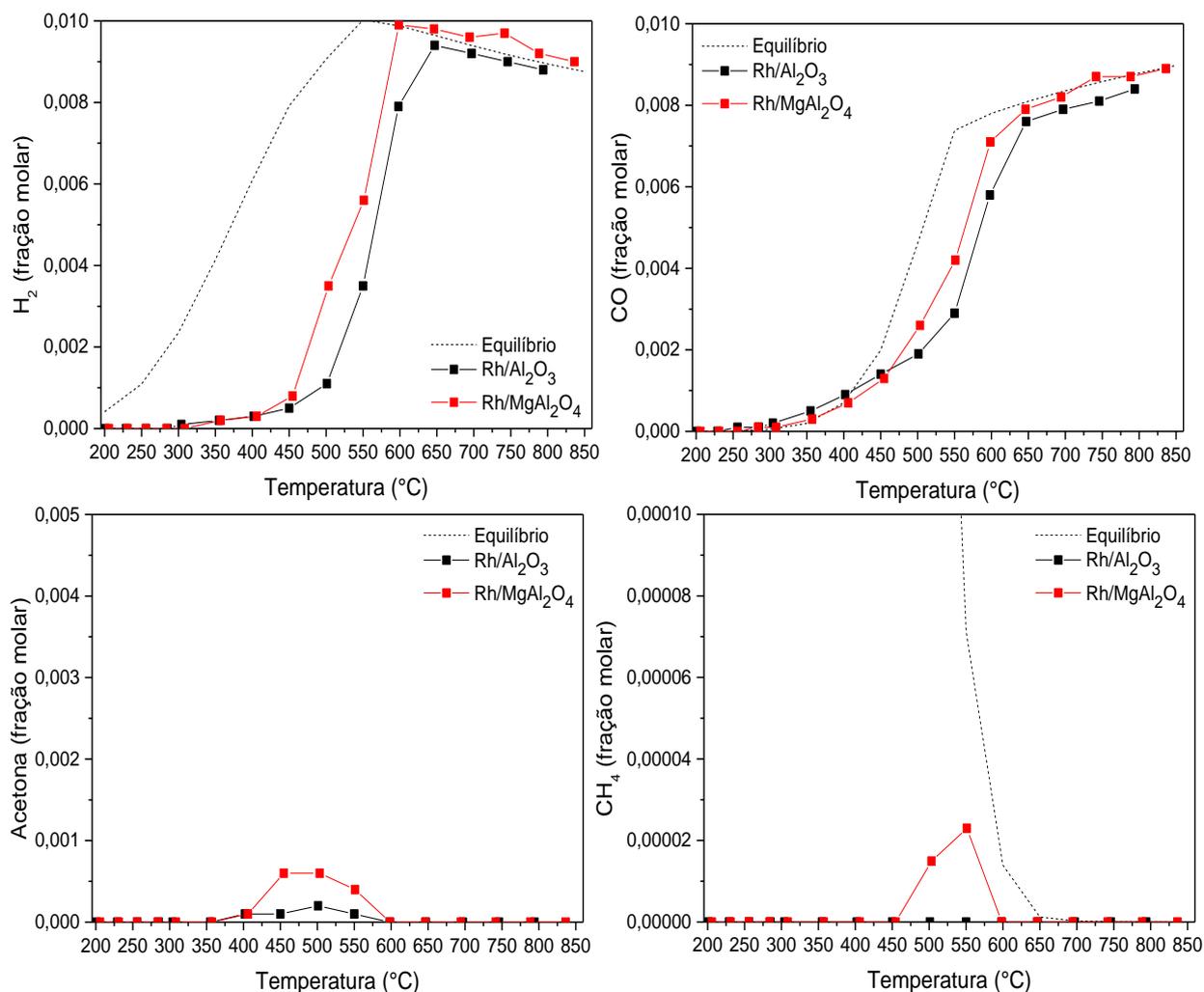
### 6.5.1. (CPO) – Confronto entre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Os experimentos de CPO foram conduzidos à concentração de HAc igual a 0,6%, razão O<sub>2</sub>/HAc igual a 0,6 e GHSV de 3x10<sup>5</sup> NL/kg<sub>cat</sub>/h. A Figura 6.31 apresenta as conversões de HAc calculadas pelas equações 6.4 e 6.5 para os dois catalisadores e também as suas respectivas conversões de oxigênio.



**Figura 6.31:** Conversões de HAc e oxigênio, frações molares de água e de dióxido de carbono. Confronto entre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - (CPO).

Um atraso na reação de combustão completa é verificado na presença de magnésio no suporte, conforme pode ser verificado após a análise das conversões de HAc e oxigênio, assim como das frações molares de água de dióxido de carbono. O máximo de conversão de oxigênio a 300°C é aproximadamente igual, independente do catalisador utilizado. A Figura 6.32 apresenta as frações molares de hidrogênio, monóxido de carbono, metano e acetona.



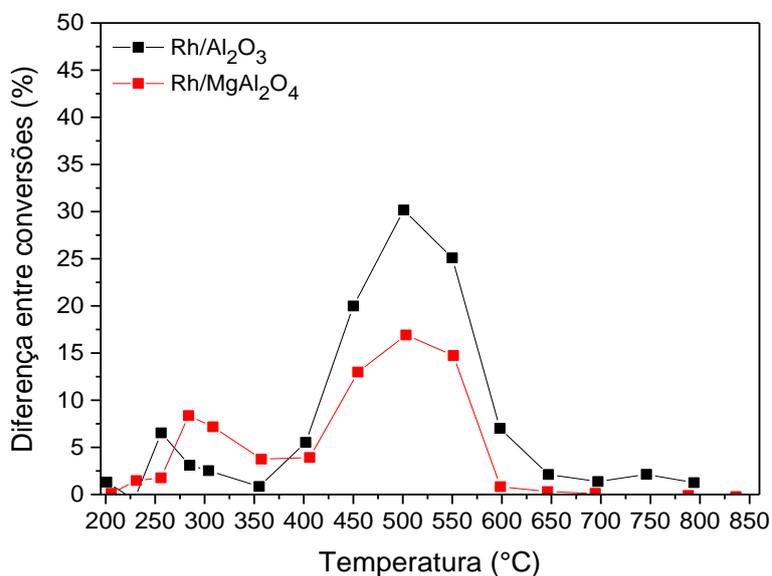
**Figura 6.32:** Frações molares de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetona e metano. Confronto entre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - (CPO).

Observa-se que ao se utilizar o catalisador Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a temperatura de ativação das reações de reforma (formação de gás de síntese) é diminuída, sendo que os perfis de hidrogênio e monóxido de carbono se sobrepõem as suas respectivas curvas do sistema Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando o equilíbrio é atingido. É interessante o fato de que no sistema contendo magnésio, a perda na conversão experimentada pelo oxigênio à 450°C é relativamente

menor, assim como menor também é a formação de monóxido de carbono. Estes fatos experimentais vindos em conjunto nesta faixa de temperatura indicam que o sistema Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oferece de certa forma limitação à reação de desidratação do HAC.

Uma maior fração molar de acetona é verificada no sistema contendo magnésio, porém, sabe-se da literatura que este suporte favorece sua formação entre 350 e 450°C. Essa maior formação de acetona está em concordância com o aumento das frações molares de água e de dióxido de carbono no intervalo de temperatura supracitado.

A Figura 6.33 mostra a evolução da diferença entre as conversões de HAC calculadas pelas equações 6.4 e 6.5, para os dois sistemas catalíticos.

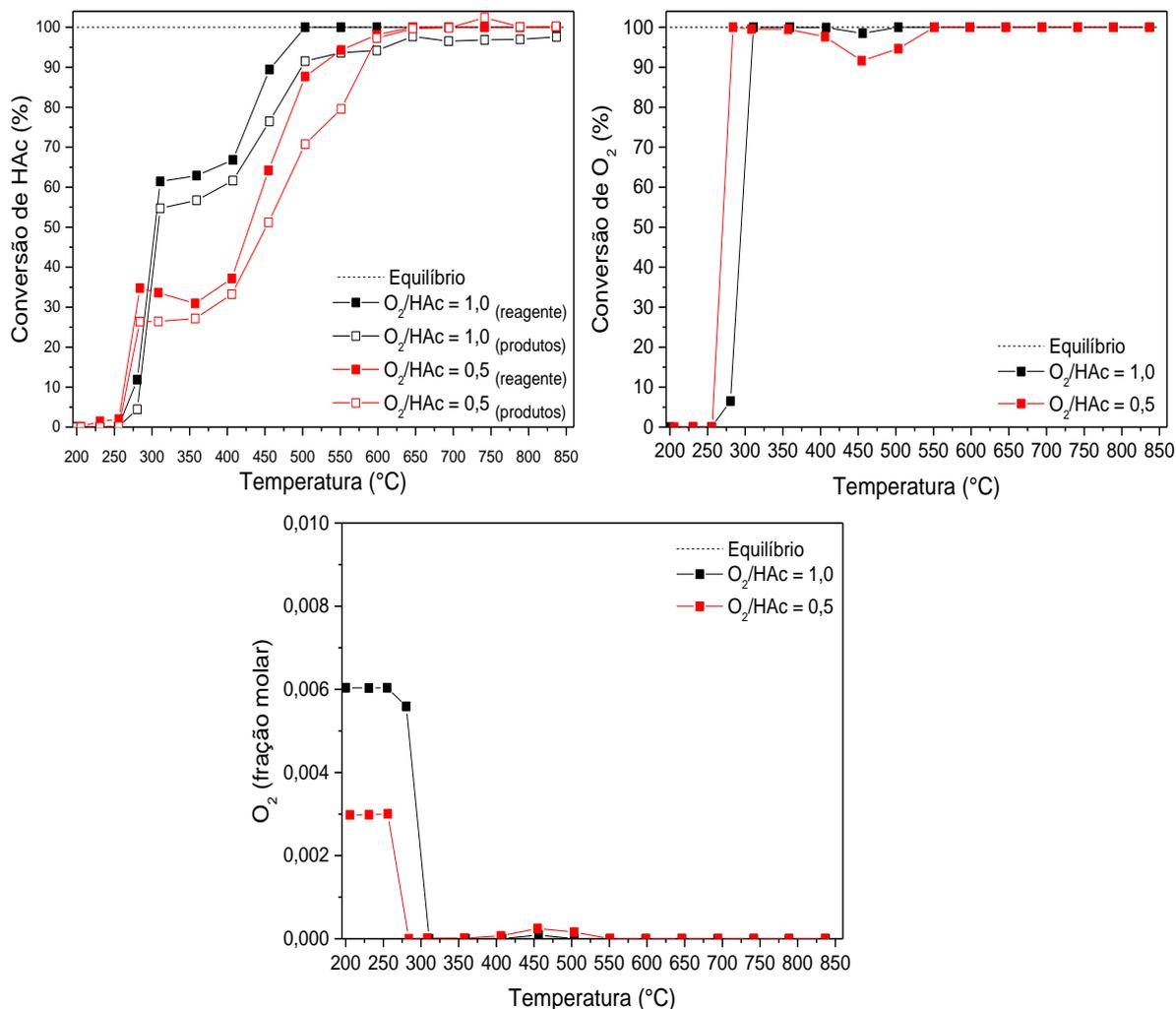


**Figura 6.33:** Diferença entre as conversões de HAC calculadas a partir do reagente e dos produtos contendo carbono (Equações 6.4 e 6.5). Confronto entre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - (CPO).

Observa-se pela análise da Figura 6.33 que a CPO realizada em presença do catalisador contendo magnésio favorece a diminuição da formação de coque na superfície do material catalítico.

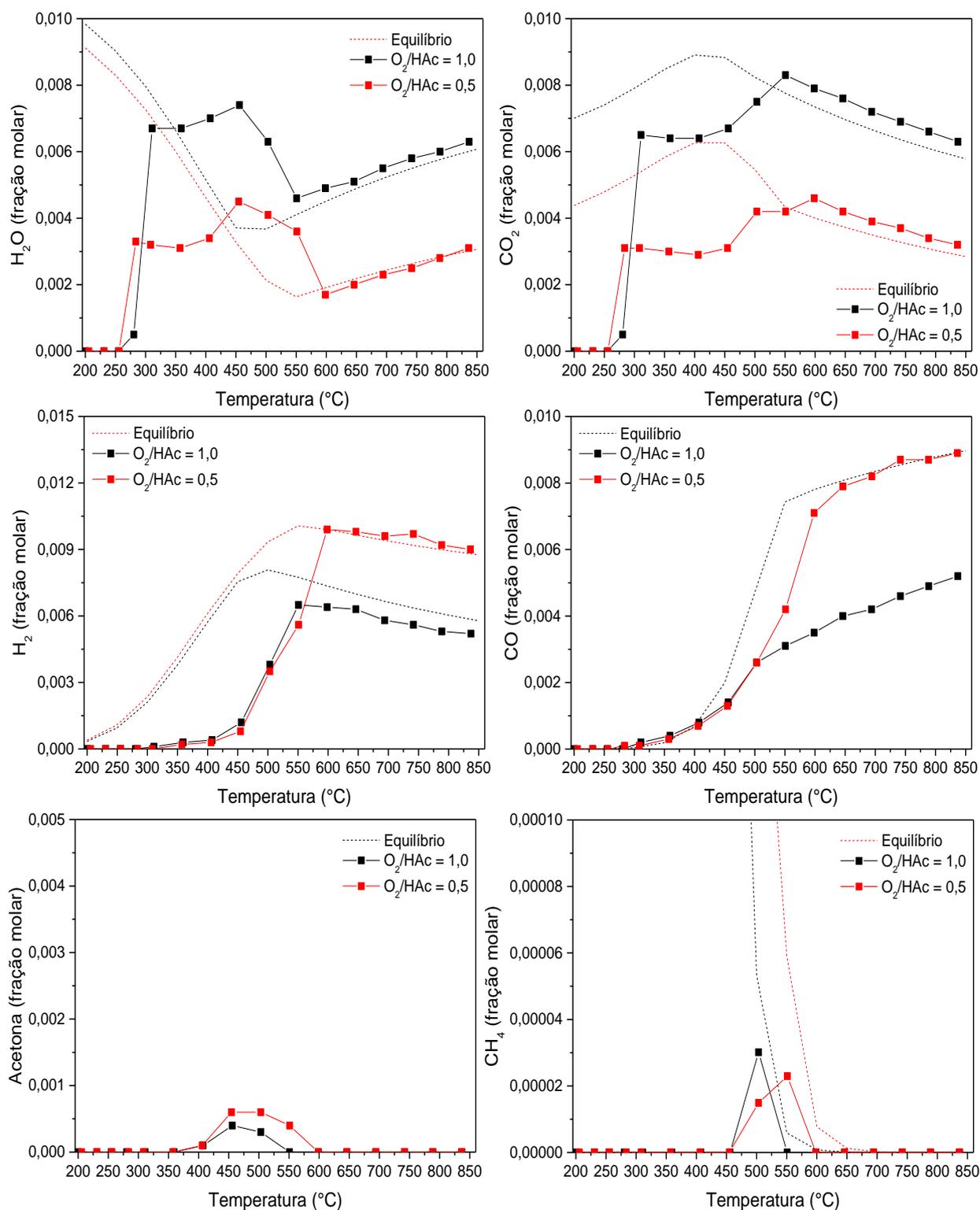
### 6.5.2. (CPO) – Efeito da razão $O_2/HAc$ no sistema $Rh/MgAl_2O_4$ .

Para o sistema  $Rh/MgAl_2O_4$  também foi avaliado o efeito da razão  $O_2/HAc$ , igualando-a a 0,5 e 1,0. A concentração de HAc foi mantida igual a 0,6% e a GHSV igual a de  $3 \times 10^5$  NL/kg<sub>cat</sub>/h. Os perfis de conversão de HAc e oxigênio, assim como a fração molar de oxigênio são apresentados pela Figura 6.34.



**Figura 6.34:** Conversões de HAc e oxigênio e fração molar de oxigênio. Efeito da razão de  $O_2/HAc$  - sistema  $Rh/MgAl_2O_4$ .

A razão  $O_2/HAc$  não pareceu causar variação significativa à taxa de conversão de HAc, porém, a conversão de oxigênio aparenta ter sido ativada a temperaturas relativamente inferiores. Ressalta-se que uma maior avaliação da cinética de combustão não pode ser realizada devido a quantidade insuficiente de pontos experimentais coletados neste intervalo em específico. A Figura 6.35 apresenta os perfis de fração molar da água, dióxido e monóxido de carbono, hidrogênio, acetona e metano.



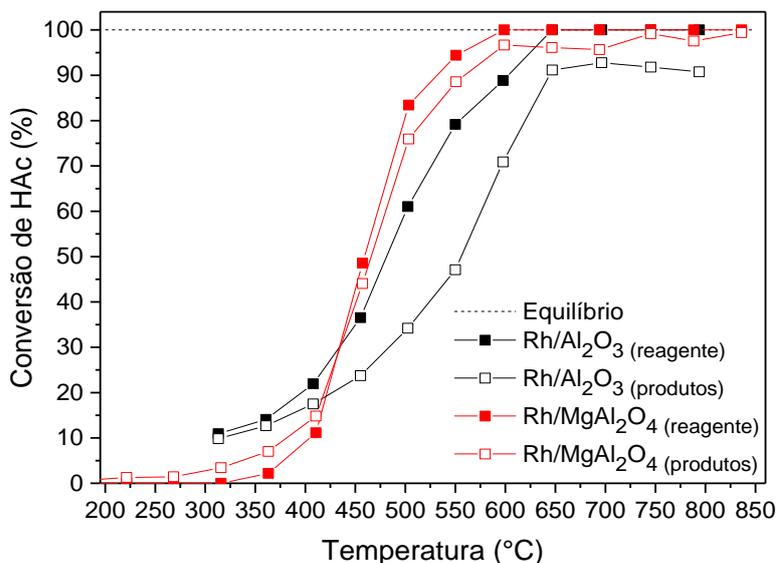
**Figura 6.35:** Frações molares de água, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetona e metano. Efeito da razão de  $O_2/HAc$  - sistema Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

O aumento na quantidade de oxigênio causa também um aumento nas frações molares de dióxido de carbono e água, como esperado. Não é observada diferença significativa na cinética das reações de reforma e as diferenças verificadas nas

quantidades de hidrogênio e monóxido de carbono são justificadas simplesmente pela estequiometria ajustada na alimentação. Entre 350 e 600°C é verificada uma menor formação de acetona em conta da maior concentração de oxigênio. A menor formação de acetona está relacionada ao não favorecimento da formação do intermediário reacional responsável por sua geração e, este último, tendo sua quantidade reduzida no sistema, torna menor a queda de conversão experimentada pelo oxigênio à 450°C, quando comparada ao sistema isento de magnésio.

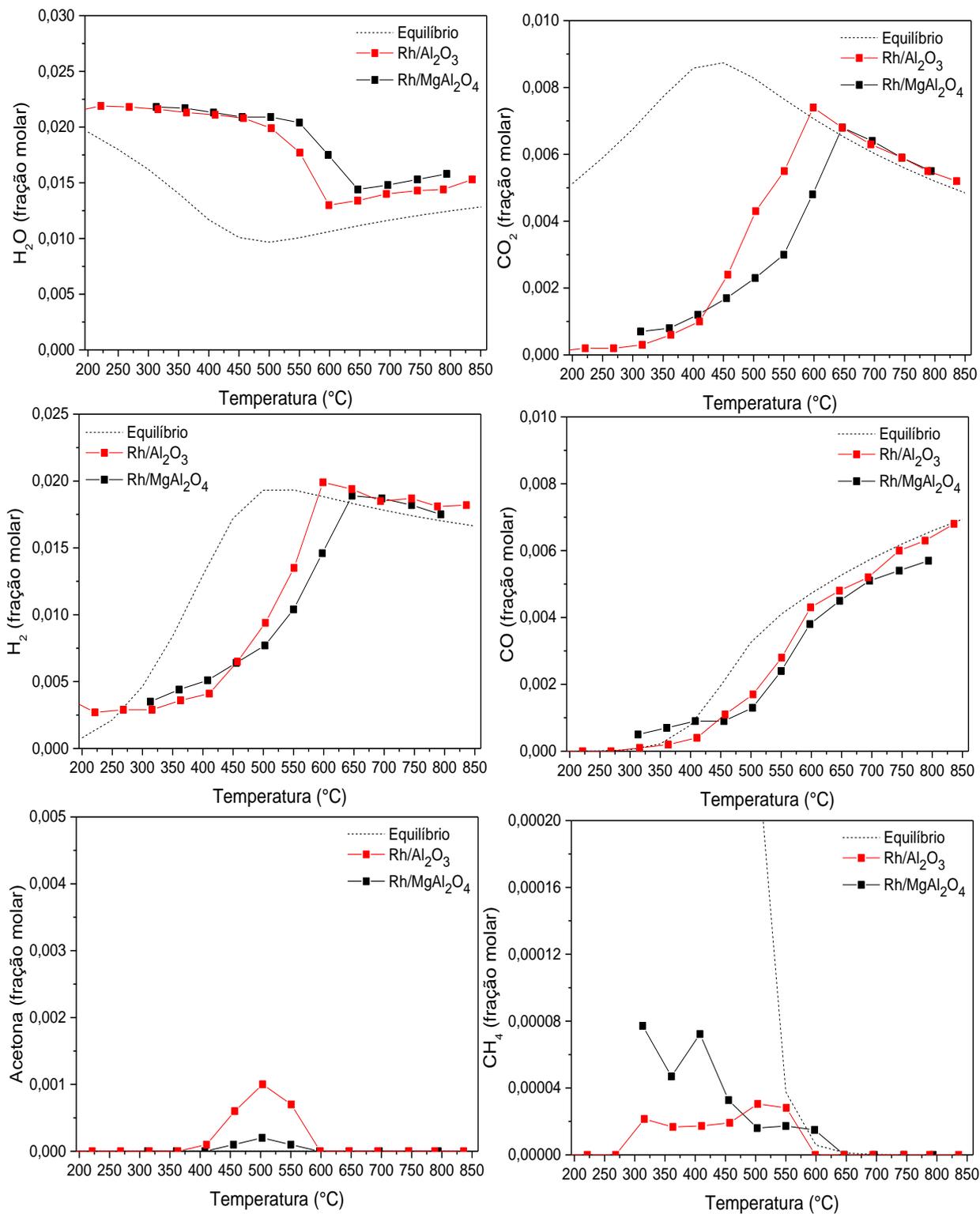
### 6.5.3. (SR) – Confronto entre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

O efeito do suporte também foi analisado nas reações de reforma a vapor do HAC (SR). As condições experimentais empregadas nesta parte do trabalho foram GHSV de  $3 \times 10^5$  NL/kg<sub>cat</sub>/h, concentração de HAC igual a 0,6% e razão H<sub>2</sub>O/HAC igual a 3. A Figura 6.36 apresenta as conversões de HAC calculadas pelas equações 6.4 e 6.5 juntamente com as frações de água para cada um dos sistemas catalíticos em estudo.



**Figura 6.36:** Conversões de HAC. Confronto entre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - (SR).

Pode-se observar a partir da avaliação dos perfis de conversão apresentados pela Figura 6.36 a expressiva supressão das rotas de formação de coque na superfície do catalisador, quando o magnésio se faz presente no material. A Figura 6.37 apresenta os perfis das frações molares de água, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetona e metano.



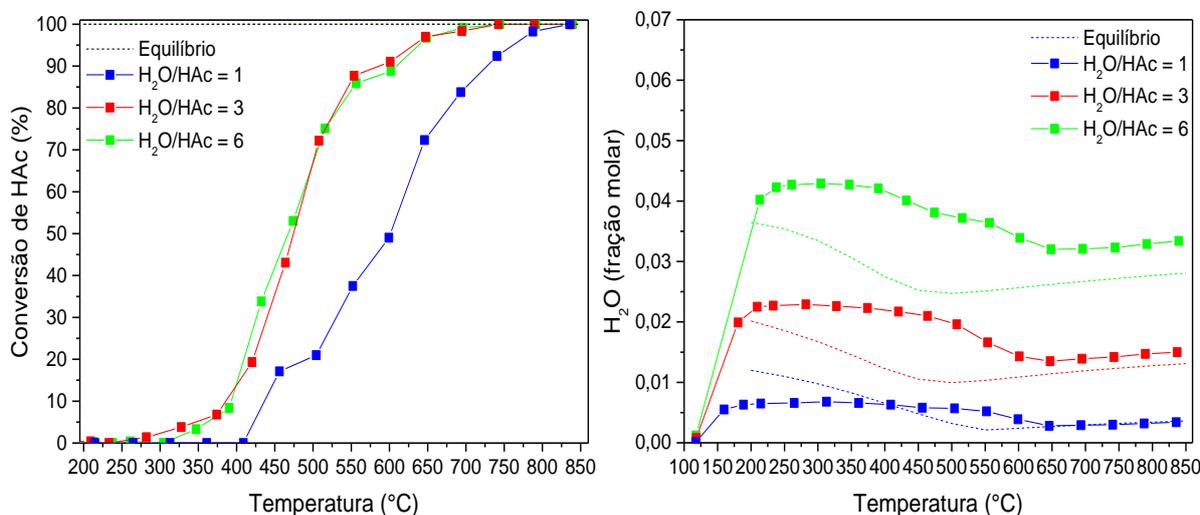
**Figura 6.37:** Frações molares de água, hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetona e metano. Confronto entre Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - (SR).

Observa-se que a produção de água e de dióxido de carbono são relativamente maiores em presença do catalisador contendo magnésio na faixa de temperatura entre 450 e 600°C e que também a ativação das reações geradoras de gás de síntese é verificada a temperaturas relativamente mais baixas quando comparado ao sistema Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O catalisador e Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mesmo contribuindo para um balanço de carbono mais próximo da unidade quando comparado ao sistema isento de magnésio, favorece mais do que o Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a formação de acetona no sistema. Tal fato experimental permite inferir que a presença do magnésio garante certo favorecimento à reação de cetonização em detrimento das reações de polimerização e formação de coque.

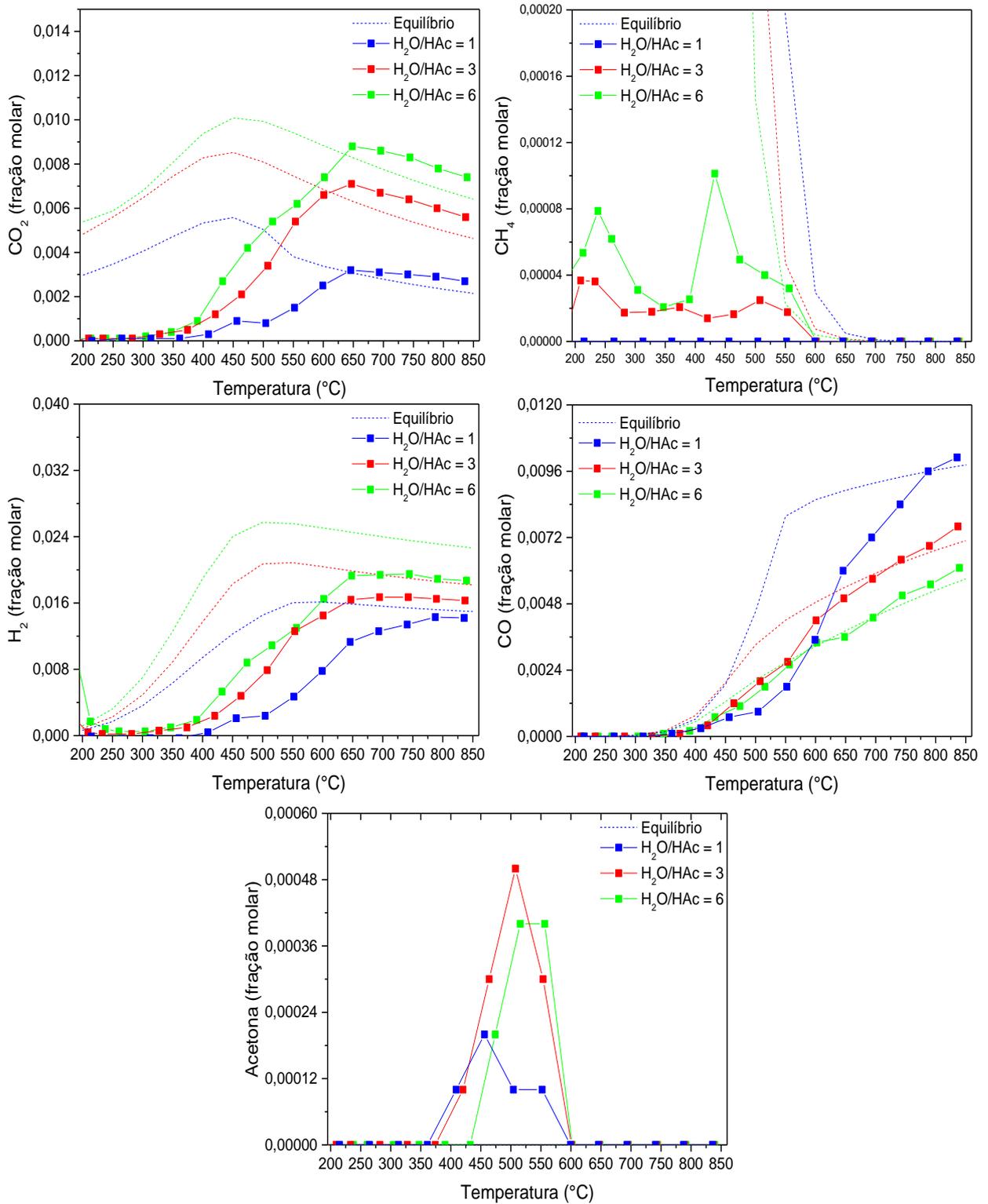
#### 6.5.4. (SR) – Efeito da razão H<sub>2</sub>O/HAc no sistema Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

O efeito da concentração de água no sistema também foi estudado no sistema catalítico contendo magnésio. A concentração de água foi permitida variar entre 0,6 à 6%, mantendo-se fixa a concentração de HAc igual a 0,6% e a GHSV igual a 6x10<sup>5</sup> NL/kg<sub>cat</sub>/h. A Figura 6.38 apresenta os perfis de conversão de HAc assim como os perfis de água.



**Figura 6.38:** Conversões de HAc e frações molares de água. Efeito da razão de O<sub>2</sub>/HAc - sistema Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

As mesmas observações e propostas realizadas no estudo do efeito da razão O<sub>2</sub>/HAc para o catalisador Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem ser feitas para o sistema Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A Figura 6.39 apresenta os perfis dos produtos em fase gasosa obtidos neste experimento.



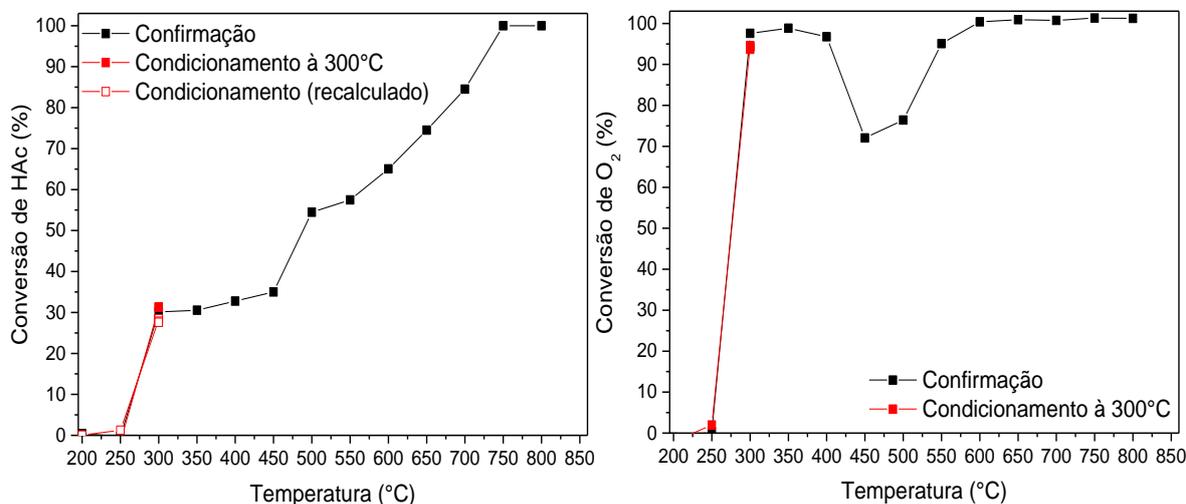
**Figura 6.39:** Frações molares de hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetona e metano. Efeito da razão de O<sub>2</sub>/HAc - sistema Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## 6.6. Caracterização do sistema Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após CPO.

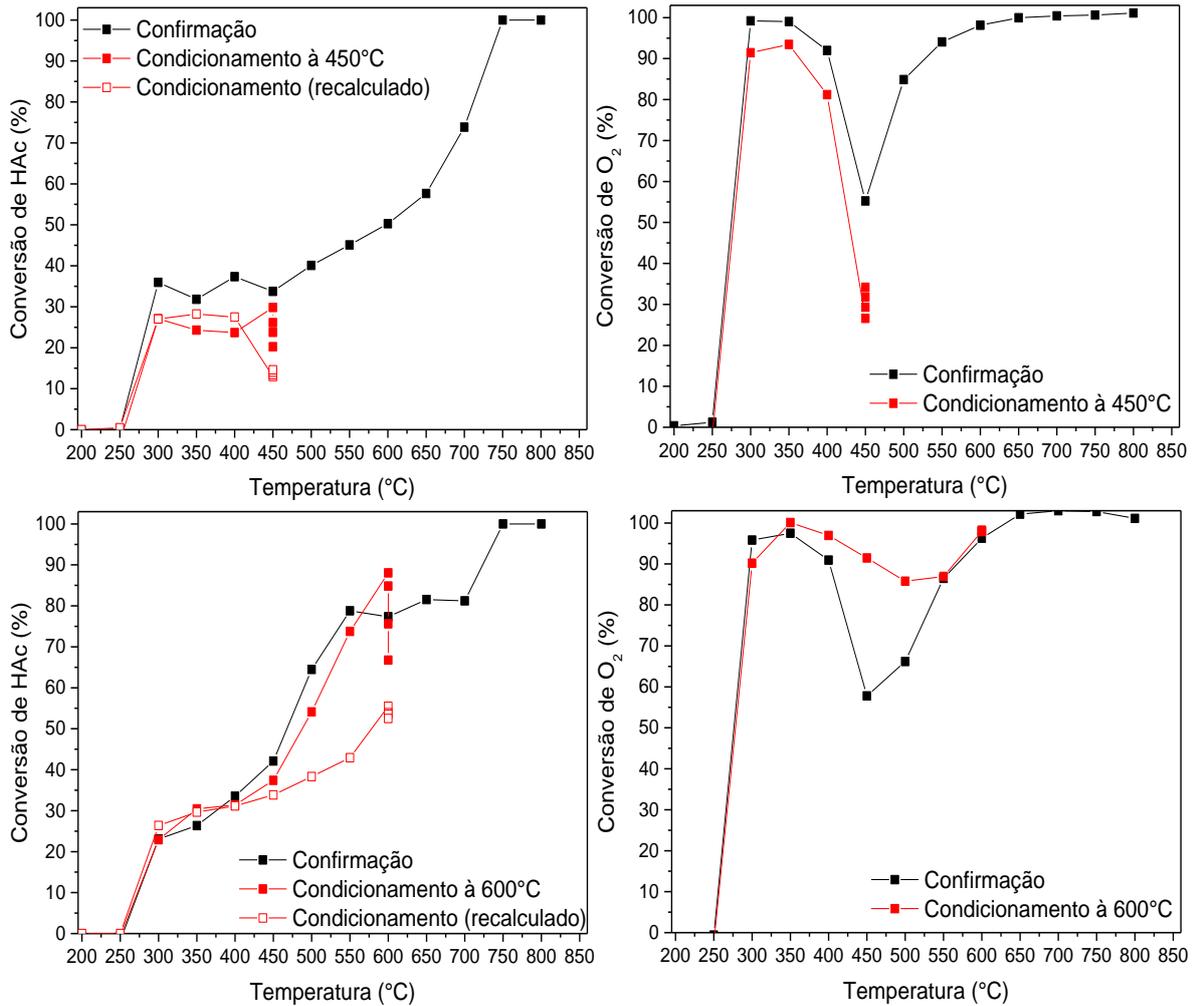
Os experimentos realizados, independentemente de serem relacionados a oxidação parcial ou a reforma a vapor e também independente do catalisador ou condição experimental aplicada exibiram determinada tendência ao favorecimento de reações geradoras de substâncias sólidas contendo carbono. A este ponto do trabalho, os tubos catalíticos envelhecidos oriundos da CPO foram submetidos a análises de espectroscopia Raman e de oxidações a temperatura programada – TPO com o objetivo de se caracterizar estas espécies sólidas de carbono.

### 6.6.1. Caracterização por espectroscopia Raman.

As análises foram realizadas em três tubos catalíticos condicionados conforme explicado na parte experimental deste trabalho. Os resultados de confirmação de perfil e do condicionamento por duas horas calculado através das equações 6.4 e 6.5 em cada temperatura selecionada são apresentados pelas Figuras 6.40 (A) e (B).



**Figura 6.40 (A):** Conversões de HAc e de oxigênio. Confirmação de perfis e condicionamento à 300°C.

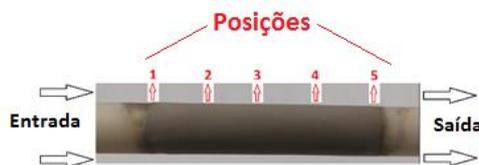


**Figura 6.40 (B):** Conversões de HAc e de oxigênio. Confirmação de perfis e condicionamento à 450 e 600°C.

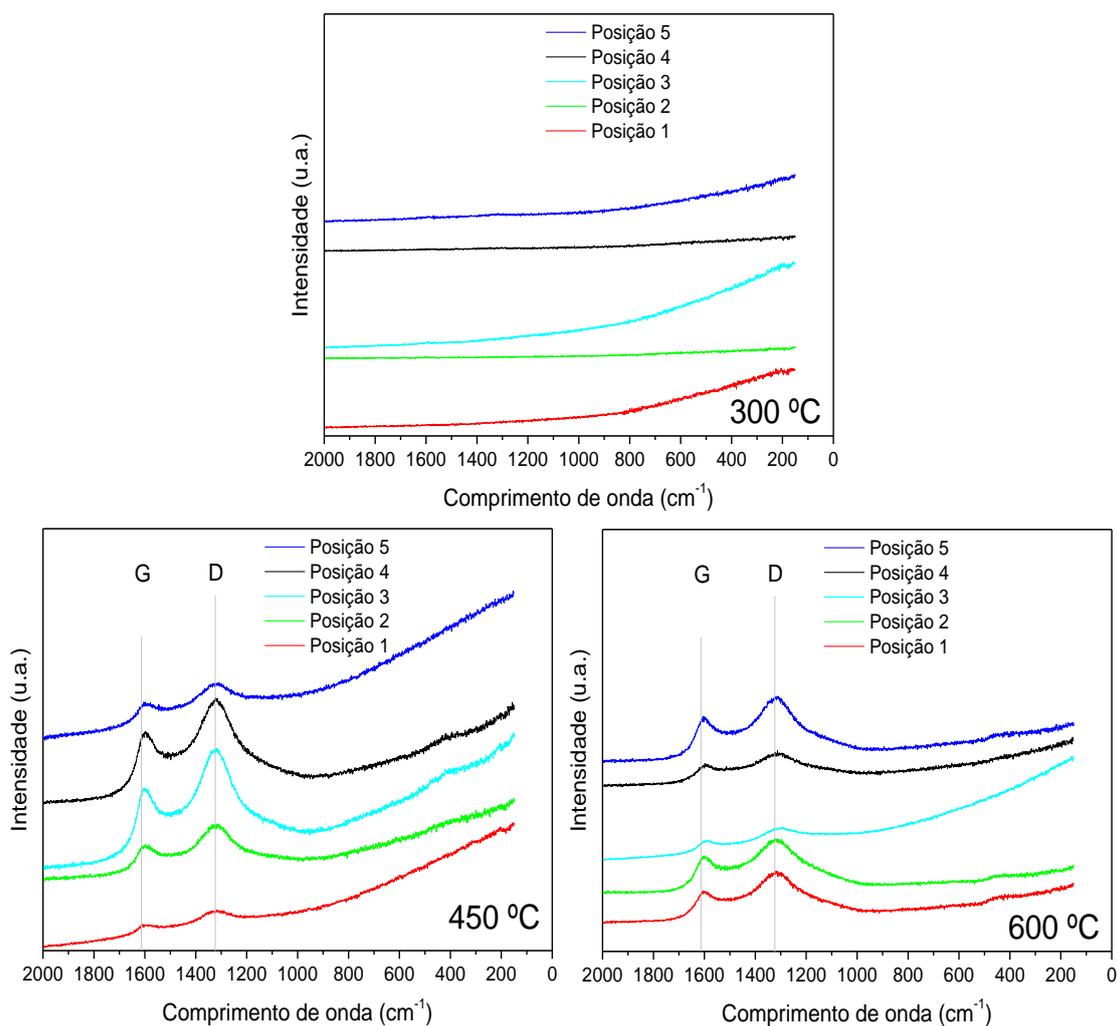
Conforme verificado para o tubo catalítico condicionado a 300°C, não foi verificada diferença alguma entre as conversões calculadas pelas equações 6.4 (HAc como base de cálculo) e 6.5 (conversões recalculadas com base nos produtos). Os dados de reatividade por si próprios não permitem assumir a existência de formação de coque, portanto a temperaturas inferiores a 300°C.

Pode-se verificar uma diminuição progressiva na conversão de HAc e de oxigênio à 450°C, o que leva a inferir que tal fenômeno se deve a possível desativação do catalisador devido a formação de coque na sua superfície. À 600°C também é verificada a mesma perda de conversão de HAc, porém a este ponto a conversão de oxigênio tende a se manter constante. A manutenção da mesma conversão de oxigênio verificada a 600°C no período de duas horas pode ser explicado pelo fato de que a esta temperatura se é

verificado também um processo de regeneração do catalisador. A Figura 6.41 mostra as posições no tubo catalítico aonde os espectros Raman foram coletados e a Figura 6.42 apresenta os espectros Raman coletados à 300, 450 e 600°C em função destas respectivas posições.



**Figura 6.41:** Posições de coleta dos espectros Raman.



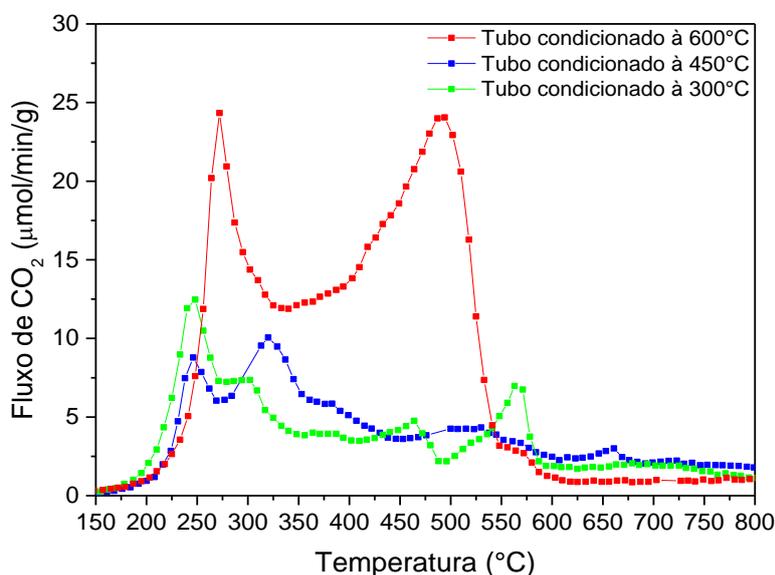
**Figura 6.42:** Espectros Raman – Efeito da posição axial à 300, 450 e 600°C.

As análises de Raman realizadas à 300°C não evidenciaram presença de substâncias contendo carbono ao longo de todo o leito catalítico, o que está de acordo com os perfis de conversão apresentados pela Figura 6.40 (A). À 450°C pode-se observar

o surgimento de picos relativos a presença de substâncias contendo carbono ao longo da extensão do leito catalítico. A razão entre as áreas dos picos D e G indicam formação preferencial de depósitos de carbono desordenados ( $D/G > 1$ ). A mesma interpretação é válida na análise dos espectros Raman coletados a 600°C.

#### 6.6.2. Oxidação a temperatura programada – TPO.

A evolução da fração molar de dióxido de carbono devida a combustão em atmosfera contendo excesso de oxigênio foi acompanhada a temperatura programada, sendo submetidos a esta análise os tubos catalíticos condicionados no tópico anterior. Os perfis



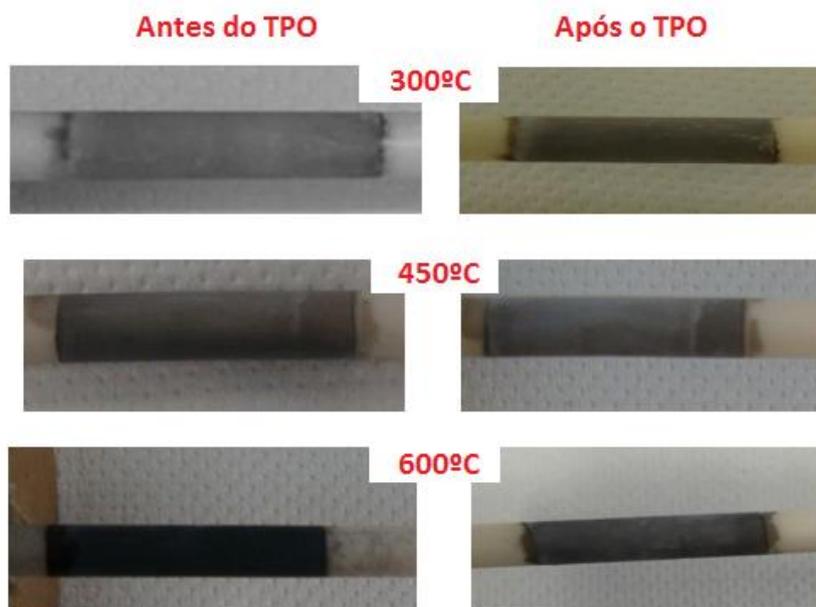
**Figura 6.43:** TPO – Efeito da posição axial à 300, 450 e 600°C.

É importante ressaltar que o perfil da evolução do fluxo de dióxido de carbono é dependente da temperatura na qual o tubo catalítico foi condicionado. O condicionamento à temperatura mais baixa gerou formação de um pico inicial a 250°C com posterior verificação de um ombro a 300°C. Este ombro verificado no condicionamento a 300°C aparenta se desenvolver de forma mais significativa quando analisado o condicionamento a 450°. Os picos verificados a 450 e a 600°C no condicionamento realizado a 300°C aparentam ter sido combinados num pico mais largo em temperatura intermediária, quando se analisa o resultado do condicionamento à 450°C. O perfil apresentado pelo tubo catalítico condicionado a 600°C também aparenta ser composto pela combinação dos picos verificados nos outros condicionamentos, a exemplo do pico de máximo a

260°C que aparenta ser a combinação dos dois picos observados nesta mesma faixa de temperatura no condicionamento realizado a 450°C.

Os dois picos de geração de dióxido de carbono verificados no TPO realizado no tubo catalítico condicionado a 600°C, de máximos a aproximadamente 260 e a 500°C são indícios de formação de no mínimo dois tipos de estruturas contendo carbono. O pico a 260°C poderia ser conferido a existência de substâncias carbonáceas de estrutura menos organizadas (carbono amorfo), sendo este consumido com maior facilidade e o pico a 500 e o pico a 500°C característico de combustão de substâncias de carbono melhor estruturadas e de maior dificuldade relativa à combustão. Quanto maior é a temperatura de condicionamento dos tubos catalíticos, maior é a quantidade de carbono queimado e detectado como dióxido de carbono na saída do reator.

Os leitos catalíticos antes e depois das análises de TPO (antes quando condicionados e depois quando queimados em presença de oxigênio em excesso) são apresentados pelas imagens da Figura 6.44.



**Figura 6.44:** Imagens dos tubos catalíticos condicionados antes e depois do TPO.

Verifica-se o notável enegrecimento do leito catalítico antes do TPO com o aumento da temperatura de condicionamento. Todos os tubos condicionados, após a análise de TPO se apresentaram mais claros do que a situação anterior.

# Conclusões

➤ Os perfis de teste de longa duração foram bastante sensíveis a variação de temperatura seja na conversão dos reagentes quanto na distribuição dos produtos ao se avaliar o sistema  $\text{LaNiO}_3$ . A presença de reações secundárias foi detectada sendo a cetonização a mais pronunciada dentre estas.

➤ A presença de cálcio causou queda na conversão de HAc, porém fez com que a conversão de água aumentasse de forma bastante significativa, o que explica a menor quantidade de coque reportada muito provavelmente sendo os mecanismos de reforma e limpeza dos sítios coqueados relativamente mais favorecidos.

➤ As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a existência de depósitos filamentosos de carbono em todas as amostras envelhecidas.

➤ Foi observado que o processo de conversão dos reagentes nos experimentos de oxidação parcial é limitado pela cinética e não pela termodinâmica. O mecanismo reacional consiste principalmente de oxidação total do HAc, de reforma a vapor e também sendo verificada a contribuição do equilíbrio de WGS a altas temperaturas.

➤ A reação de combustão total é iniciada à  $250^\circ\text{C}$  e é significativamente rápida, atingindo conversão completa de oxigênio em torno de  $300^\circ\text{C}$ . A partir desta temperatura e até  $450^\circ\text{C}$ , é observada diminuição na conversão de oxigênio. Esta diminuição é explicada pela provável competição entre o HAc e o oxigênio pelos sítios de Rh que uma vez adsorvendo HAc, torna a molécula passível de reações de oligomerização, desativando o catalisador momentaneamente.

➤ A temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$  o oxigênio tem seu consumo retomado e as reações de reforma com formação de gás de síntese e o equilíbrio de WGS são verificados.

➤ Diferenças de balanço de matéria relativos ao carbono foram identificados na faixa de temperatura na qual ocorre a perda de atividade catalítica frente a conversão de oxigênio, o que implica no favorecimento da formação de coque em presença de oxigênio a baixas temperaturas.

➤ O aumento de oxigênio no sistema diminui a formação de hidrogênio e o aumento da concentração de HAc favorece maior formação de gás de síntese.

➤ Nos experimentos de reforma a vapor pode-se verificar que os perfis apresentados são condizentes com a contribuição de no mínimo dois processos: A reforma a vapor e o equilíbrio de WGS a altas temperaturas. Foi possível constatar a limitação à

reação de desidratação de HAc proporcional a concentração de água no meio e consequentemente uma menor formação de substâncias carbonáceas.

➤ A utilização do suporte  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  causou significativo favorecimento às reações de reforma quando comparado ao suporte isento de magnésio. Também foi constatado relativo desfavorecimento às reações de formação de coque quando comparado ao  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

➤ Análises Raman e de TPO evidenciaram presença de depósitos de carbono principalmente de estrutura desorganizada entre 300 e 600°C. A partir de 600°C seria iniciado o processo de regeneração do catalisador.

# Referências

## 7. Referências:

- [1] Goldemberg J., Villanueva L.. *Seminário de energia, meio ambiente e desenvolvimento*. Acesso em 5 de março de 2013. Disponível em <http://d.yimg.com/kq/groups/14480544/387615933/name>).
- [2] Shcaeffler R., Szklo A.. *Mudanças climáticas e segurança energética*. Coppe – UFRJ, Junho de 2014.
- [3] Greene, D.L. and N. I. Tishchishyna, *Costs of Oil Dependence: A 2000 Update*, Oak Ridge. National Laboratory, ORNL/TM-2000/152, Oak Ridge, TN, 2000, and data updates, 2010.
- [4] MME – Ministério de Minas e Energia. *Resenha Energética Nacional*. Edição de 29 de maio de 2013.
- [5] Foster M., Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil, *Centro de Gestão e Estudos Estratégicos*, Ministério de Minas e Energia – MME.
- [6] Cruz, F. *Produção de Hidrogênio em Refinarias de Petróleo: Avaliação Exergética e Custo de Produção*. Escola Politécnica – USP. São Paulo, 2010.
- [7] Argonne National Laboratory ([www.anl.gov](http://www.anl.gov)). Acesso em 6 de março de 2013.
- [8] Wietschel, M.; Ball, M. *The hydrogen Economy – Opportunities and Challenges*, Fachbuch, Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [9] Petrobrás: (<http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/entenda-por-que-investimos-em-fertilizantes/>) Acesso em 07 de Julho de 2012.
- [10] Pereira, E. *Passado, Presente e Futuro da Produção Industrial do Amoníaco: Uma Investigação Documental*. Faculdade de Ciências - Universidade do Porto, Junho, 2009.

- [11] CENEH – Centro de referência de Energia em Hidrogênio.
- [12] Yua C., Dong-Wook L., Sang-Jun P., Kwan-Young L., Kew-Ho L., Study on a catalytic membrane reactor for hydrogen production from ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7, 2009, 2947-2954 67
- [13] Urasaki K, Tokunaga K, Sekine Y, Matsukata M, Kikuchi E. Production of hydrogen by steam reforming of ethanol over cobalt and nickel catalysts supported on perovskite-type oxides. *Catal Commun* 2008;9:600–4
- [14] Arpornwichanopa A., Patcharavorachot Y., Suttichai A. Adsorption-membrane hybrid system for ethanol steam reforming: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 22, 2011, 14428-14434.
- [15] SHUYAN, W. Simulation of effect of catalytic particle clustering on methane steam reforming in a circulating fluidized bed reformer. *Chemical Engineering Journal*, 139, 1, 136-146, 2008.
- [16] Mazloomi S., Sulaiman N. Influencing factors of water electrolysis electrical efficiency. *Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, University Putra Malaysia*, 43300 Serdang, Selangor, Malaysia.
- [17] Richards J. Secondary reactions in electrolysis. *Journal of the Franklin Institute* 1901;152(9):201–24.
- [18] Richards J. Modern theories of electrolysis. *Journal of the Franklin Institute* 1896;141(3):192–218.
- [19] Mazloomi K, Gomes C. Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012; 16(5): 3024–33.

- [20] Momirlan M, Veziroglu T. The properties of hydrogen as fuel tomorrow insustainable energy system for a cleaner planet. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005;30(7):795–802.
- [21] Tseng P., Lee J., Friley P. Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, *U.S. Department of Energy, ashington, DC, USA Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA.*
- [22] World Outlook 2012 International Energy Agency – IEA.
- [23] Goldemberg J., Teixeira S. Renewable energy - traditional biomass vs. modern biomass. *Energy Policy* 32 (2004) 711–714. 68
- [24] MME – Ministério de Minas e Energia. *MME – Biomassa Plano 2030.*
- [25] Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – Relatório de 2006.
- [26] Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) Acesso em fevereiro de 2013 (<http://www.conab.gov.br/>).
- [27] Nogueira, L.A.H. Macedo, I.C. Biocombustíveis Cadernos NAE / *Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República* – nº 2. ISSN 1806-8588. Brasília, 2005.
- [28] Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL).
- [29] Sanchez, C. G.; Lora E. S., Gomez E. O. Gaseificação. Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa. *Manaus: EDUA/EFEI*, 1997 (Capítulo 1).
- [30] Ribeiro, S. K.; Cabral, S. D.; Oliveira, L. B.; Mattos, L. B.; Sampaio, M. R. Transporte Sustentável: alternativas para ônibus urbanos. *Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ*, 2001.

[31] Adisak P., Sittha S. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. *Energy* 44 (2012) 1067 e 1077.

[32] Bridgwater, A.V., G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000. 4(1): p. 1-73.

[33] Czernik, S., R. Evans, and R. French, Hydrogen from biomass-production by steam

reforming of biomass pyrolysis oil. *Catalysis Today. Recent Advances in Catalytic Production of Hydrogen from Renewable Sources*, 2007. 129(3-4): p. 265-268. 69

[34] Radlein, D., The production of chemicals from fast pyrolysis bio-oils, in *Fast pyrolysis of biomass: A handbook*. Editor. 1999, Newbury, UK: CPL Press.

[35] Piskorz, J., D.S. Scott, and D. Radlein. *Pyrolysis Oils from Biomass*. 1988. E. J. Soltes and T. A. Milne, ACS Symposium Series 376. Washington, DC: American Chemical Society.

[36] Wang, D., et al., Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997. **36**(5): p. 1507-1518.

[37] Garcia, L., et al., Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. *Applied Catalysis A: General*, 2000. **201**(2): p. 225-239.

[38] Wang, D., D. Montane, and E. Chornet, Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: Acetic acid and hydroxyacetaldehyde. *Applied Catalysis a-General*, 1996. **143**(2): p. 245-270.

[39] Adisak P., Sittha S. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. *Energy* 44 (2012) 1067 e 1077.

[40] Galdamez, J.R., L. Garcia, and R. Bilbao, Hydrogen Production by Steam Reforming of Bio-Oil Using Coprecipitated Ni-Al Catalysts. Acetic Acid as a Model Compound. *Energy Fuels*, 2005. **19**(3): p. 1133-1142.

[41] Kechagiopoulos P., et al., Hydrogen production from renewable energy sources:

reforming of biogas and bio-oil. *Catalysis, Energy and Environment*. Workshop of CPERI, 2004.

[42] Kechagiopoulos P.N., et al., Hydrogen Production via Steam Reforming of the Aqueous Phase of Bio-oil in a Fixed Bed Reactor. *Energy and Fuels*, 2006(20): p. 2155-2163. 70

[43] Markevich, M., et al., Hydrogen from Biomass: Steam Reforming of Model Compounds of Fast-Pyrolysis Oil. *Energy Fuels*, 1999. **13**(6): p. 1160-1166.

[44] Czernik, S., et al., Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. **41**(17): p. 4209-4215.

[45] Takanabe, K., et al., Steam reforming of acetic acid as a biomass derived oxygenate: Bifunctional pathway for hydrogen formation over Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, 2006. 243(2): p. 263-269.

[46] Pena, M. A.; Fierro, J. L. G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews: American Chemical Society*. 101: 1981-2017 p. 2001.

[47] Valderrama, G.; Goldwasser, M.; Pietri, E. Caracterización de perovskitas La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> y La<sub>2-2x</sub>Sr<sub>2x</sub>NiO<sub>4-d</sub> obtenidos a partir del método de auto-combustión. *INCI*. 30: 25-33 p. 2005.

[48] Vante, N. A. Electroquímica y Electrocatálisis. e-libro.net. Buenos Aires: e.libro.net, 2002.

- [49] Levy, M. R. Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials. . 2005. Department of Materials Imperial College of Science, Technology and Medicine University of London.
- [50] Hench, D. E. C., Harker A. Review: Nuclear waste solids. *Journal of Materials Science*. 21: 1457–147 p. 1986.
- [51] Wyckoff R. W. G. Crystal structures. John Wiley & Sons, 1964.
- [52] Hafeie, S. Structure and property investigations of the  $\text{La}_2\text{Co}_{1+z}(\text{Ti}_{1-x}\text{Mg}_x)_{1-z}\text{O}_6$  perovskite system. 2011. *Department of Materials and Environmental Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, Stockholm*.
- [53] Spinicci R., Faticanti A., Pettiti I., Porta P.. Hexane total oxidation on  $\text{LaMO}_3$  (M = Mn, Co, Fe) perovskite-type oxides *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 176: 247 - 252 p. 2001. 71
- [54] Petrovic S., Karanovic J.  $\text{LaMO}_3$  (M = Mg, Ti, Fe) perovskite type oxides: Preparation, characterization and catalytic properties in methane deep oxidation *Applied Catalysis B: Environmental*. 79: 186–198 p. 2008.
- [55] Lago R., Pena M. Partial oxidation of methane to synthesis gas using  $\text{LnCoO}_3$  perovskites as catalyst precursors. *3rd World Congress on Oxidation Catalysis*: 721 - 730 p. 1997.
- [56] Silva C. R. B., Ribeiro P. Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts. *Catalysis Communications*. Rio de Janeiro. 12: 665–668 p. 2011.
- [57] Baiker A., Keusch P. Influence of the A-Site Cation in  $\text{ACoO}_3$  (A = La, Pr, Nd, and Gd)  
Per

ovskite-Type Oxides on Catalytic Activity for Methane Combustion. *Journal of Catalysis*. Hamburg, 146: 268-276 p. 1994.

[58] Slagtern A. Partial oxidation of methane to synthesis gas using La-M-O catalysts. *Applied. Catal. A: General* 1994, 110, 99. 1994.

[59] Vellaa L., Specchia J. A. Catalytic partial oxidation of CH<sub>4</sub> with nickel–lanthanum-based catalysts. *Catalysis Today*. Italy 2011.

[60] Mudu F., Bakken E. Perovskite-type oxide catalysts for low temperature, anaerobic catalytic partial oxidation of methane to syngas. *Journal of Catalysis*. Oslo, 275: 25–33 p. 2010.

[61] Lima S., Assaf J. Síntese e caracterização de perovskitas LaNi<sub>(1-x)</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 30, p. 298-303, 2007. ISSN 0100-4042.

[62] Fjekkvang H. Thermal analysis as an aid in the synthesis of non-stoichiometric perovskite type oxides. *Thermochimica Acta*, v. 256, n. 1, p. 75-89, 1995. ISSN 0040-6031.

[63] Lima S., Assaf, J. Síntese e caracterização de perovskitas LaNi<sub>(1-x)</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> como precursores de catalisadores para a conversão do metano a gás de síntese pela reforma com CO<sub>2</sub>. *Química Nova*, v. 30, p. 298-303, 2007. ISSN 0100-4042. 72

[64] Jia L., Li J., Fang W. Effect of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixture gas treatment temperature on the activity of LaNiO<sub>3</sub> catalyst for hydrogen production from formaldehyde aqueous solution under visible light. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 489, n. 2, p. L13-L16, 2010. ISSN 0925-8388.

[65] Sierra G. Carbon dioxide reforming of methane over La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> as catalyst precursor - Characterization of carbon deposition. *Catalysis Today*, v. 133-135, n. 0, p. 200-209, ISSN 0920-5861.

[66] Barros S. CO<sub>2</sub> reforming of methane over La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by microwave assisted self-combustion method. *Applied Catalysis A: General*, v. 378, n. 1, p. 69-75, 2010. ISSN 0926-860X.

[67] A. A. Lemonidou, E. C. Vagia and J. A. Lercher, “Acetic acid reforming over Rh supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: Catalytic performance and reaction pathway analysis,” *ACS Catalysis*, vol. 3, pp. 1919-1928, 2013.

[68] X. Hu and G. Lu, “Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, pp. 289-297, 2010.

[69] A. Basagiannis and X. Verykios, “Catalytic steam reforming of acetic acid for hydrogen production,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 3343-3355, 2007.

[70] A. A. Basagiannis and X. Verykios, “Influence of the carrier on steam reforming of acetic acid over Ru-based catalysts,” *Applied Catalysts B Environmental*, vol. 82, pp. 77-88, 2008.

[71] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber and J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

[72] Klein, Sanford A., 2012 – *Thermodynamics* / Sanford Klein, Gregory Nellis.

[73] A. N. D'urso, Studio cinetico della reazione di metanazione su Rh/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione. Corso di laurea magistrale in Ingegneria Chimica. Dipartimento di Energia: Tesi di Laurea presso il Politecnico di Milano, 2012-2013.