

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Reforma a Vapor de Acetona sobre Catalisadores de Ni e
Co/MgAl₂O₄: efeito das propriedades redox dos reagentes
e dos catalisadores nos caminhos de reação**

Elaine Reis Sodré*

Dissertação apresentada
como parte dos requisitos
para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA,
área de concentração:
QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Prof^a. Dra. Clelia Mara de Paula Marques

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2015**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S679rv

Sodré, Elaine Reis.

Reforma a vapor de acetona sobre catalisadores de Ni e
Co/MgAl₂O₄ : efeito das propriedades redox dos reagentes e
dos catalisadores nos caminhos de reação / Elaine Reis
Sodré. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
71 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2014.

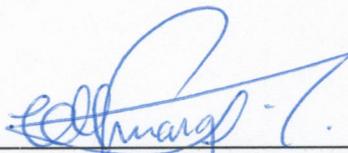
1. Química inorgânica. 2. Reforma à vapor. 3.
Catalisadores. 4. Produção de hidrogênio. I. Título.

CDD: 546 (20^a)



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Elaine Reis Sodré, realizada em 12/12/2014:



Prof. Dra. Clelia Mara de Paula Marques
UFSCar



Prof. Dra. Katia Jorge Ciuffi
UNIFRAN



Prof. Dr. Jean Marcel Ribeiro Gallo
UFSCar

Assim diz o Senhor: Eu não perdi o controle da tua vida, está tudo no meu tempo. Não há nada atrasado. Aquietai-vos e sabeis que Eu sou Deus.

Salmo 46 ,V 10

Se me perguntassem, antes de partir, e partir definitivamente, se conheço uma chave mágica que nos abre a porta para a sabedoria da vida, eu lhes responderia: “Sim”. Esta chave mágica não é a reflexão, como talvez se esperasse de um filósofo, mas a oração. A oração, entendida como entrega suprema, nos dá a paz, nos faz crianças, nos torna objetivos. Para mim uma pessoa cresce em humanidade – não em humanismo – na medida em que for capaz de rezar. Refiro-me à verdadeira oração. A oração caracteriza a máxima “*humilitas*” do espírito. As grandes coisas da existência só são dadas aos espíritos orantes. E a melhor maneira de aprender a rezar é no sofrimento...

Peter Wust

‘Combati o bom combate, completei a carreira, guardei a fé.’

II Timóteo 4:07

*Aos meus pais Ana Célia e João, e à
minha irmã Irlaine pelo carinho,
compreensão, ensinamentos e motivação.
Ao meu querido noivo Ildemar, por fazer
dos meus sonhos os seus sonhos e por
compartilhar comigo todos os momentos
que me fizeram chegar até aqui.*

Eu dedico !!

AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus por me conceder a graça de chegar até aqui com saúde, perseverança e determinação. Por não permitir que eu fraquejasse um só minuto e por me conceder a força necessária para seguir a diante na busca pela concretização dos meus sonhos.
- Aos meus amados pais, Ana Célia e João, que dedicaram boa parte de suas vidas a investirem na minha educação. Agradeço por eles serem tão cientes da importância da educação nas nossas vidas. À minha irmã Irlaine pelo carinho.
- Ao meu querido noivo Ildemar, pelo carinho, paciência, atenção e respeito. Por estar ao meu lado me apoiando em todas as decisões.
- Agradeço à Dr^a. Clelia Mara de Paula Marques pela orientação, amizade, respeito, confiança, generosidade e compreensão.
- Ao professor Dr. José Maria Correa Bueno pela orientação, conselhos, compreensão e por ceder o Laboratório de Reatores e Caracterização para realização dos ensaios reacionais e caracterização dos catalisadores no Departamento de Engenharia química da UFSCar.
- Ao professor Dr. João Batista Oliveira dos Santos, do Departamento de Engenharia química da UFSCar, pelo auxílio nos testes reacionais.

- Aos colegas e amigos de Grupo de Catálise, especialmente Letícia Laier, Murilo Cardoso, Adriano Braga, Janete Almeida, Ananda Paladino e Felipe Moreira Pinto que acompanharam e me ajudaram seja na realização dos testes reacionais, preparo e caracterização dos catalisadores, como também com palavras de conforto nos momentos mais difíceis.

- Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de São Carlos pela oportunidade de dar continuidade aos meus estudos, por meio do mestrado acadêmico.

- À Ariane, Cristina e Luciani por todo o suporte técnico administrativo.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela bolsa de estudo concedida e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo financiamento do projeto Desenvolvimento de Processos Inovadores para a Produção de Biocombustíveis a partir de Matérias Primas Renováveis do qual faço parte.

LISTA DE ABREVIATURAS

RVA – Reforma a Vapor de Acetona

RVE – Reforma a Vapor de Etanol

T_R – Temperatura de Redução

TBSA: Tri-sec-butilato de Alumínio

DRX – Difração de Raios X

RTP- Redução à Temperatura Programada

ATG – Análise Termogravimétrica

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

DFT – Teoria da Densidade Funcional

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1- Relação dos catalisadores preparados	35
TABELA 4.2- Descrição das colunas utilizadas no cromatógrafo	40
TABELA 4.3- Condições ajustadas na Unidade de Reforma para a RVA	40

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 2.1: Reforma a vapor de acetona sobre catalisadores de 5%Ni e 0,5%Rh suportados em $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ – efeito da temperatura na conversão de acetona e rendimento dos produtos ($V/C = 3/1$). Fonte: reimpresso de VAGIA e LEMONIDOU, p. 119, 2008 com permissão da editora Elsevier. 12
- FIGURA 2.2: Energias para as espécies em Ni(211) e Ni(111). Todas as energias são relativas para o CH_4 e H_2O na fase gasosa e calculadas usando os resultados para as espécies individuais. Fonte: Reimpresso de BENGAARD et al, p. 366, 2002 com permissão da editora Elsevier. 20
- FIGURA 2.3: Energias livres das espécies de superfície mais importantes envolvidas na reforma a vapor. Fonte: reimpresso de JONES et al, p. 152, 2008 com permissão da editora Elsevier. 21
- FIGURA 2.4: Esquema de reações ilustrando a dependência da temperatura na reação de reforma a vapor sob Ni. Fonte: reimpresso de JONES et al, p. 153, 2008 com permissão da editora Elsevier. 22
- FIGURA 2.5: Reforma a vapor de acetona – (a) efeito da temperatura na composição de equilíbrio dos produtos em $V/C = 9/1$; (b) efeito da variação taxa de V/C em equilíbrio para o H_2 ; (c) efeito da variação taxa de V/C em equilíbrio para o CH_4 ; (d) efeito da variação taxa de V/C em equilíbrio para a seletividade de carbono. Fonte: reimpresso de VAGIA e LEMONIDOU, p. 216 e 217, 2007 com permissão da editora Elsevier. 23

FIGURA 2.6: Etapas iniciais da quebra das ligações da acetona adsorvida em Co. (a) a quebra da ligação C-H é termodinamicamente e cineticamente mais favorável. (b) a quebra da ligação C-H no intermediário do que a quebra da ligação C-C no intermediário CH_3C^* , o que indica que a formação de CH_3^* é menos comum. Fonte: reimpresso de SUN et al., p. 1301, 2013 com permissão da editora John Wiley and Sons..... 25

FIGURA 4.7: Esquema da Unidade de Reforma a Vapor. Fonte: Adaptado de BURACK, 2014. 41

FIGURA 5.8: Difrátogramas obtidos para as amostras com teor metálico total de 8% e o suporte calcinados..... 43

FIGURA 5.9: Perfis de Redução para as amostras 8Ni, 4Ni4Co e 8Co suportadas em MgAl_2O_4 44

FIGURA 5.10: Efeito da temperatura na conversão de acetona em fase homogênea. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6$, $F_{\text{acetona}} = 0,08 \text{ ml/min}$ e $P_{\text{acetona}} = 8,35 \text{ KPa}$ 47

FIGURA 5.11: Ensaio RVA com catalisadores na T_R de 823K: (a) catalisador 8Ni/ MgAl_2O_4 ; (b) catalisador 4Ni4Co/ MgAl_2O_4 ; (c) catalisador 8Co/ MgAl_2O_4 50

FIGURA 5.12: Ensaio RVA com catalisadores na T_R de 1023K: (a) catalisador 8Ni/ MgAl_2O_4 ; (b) catalisador 4Ni4Co/ MgAl_2O_4 ; (c) catalisador 8Co/ MgAl_2O_4 51

FIGURA 5.13: Ensaio RVA com catalisadores na T_R de 1023K com H_2 : (a) catalisador 8Ni/ MgAl_2O_4 ; (b) catalisador 4Ni4Co/ MgAl_2O_4 ; (c) catalisador 8Co/ MgAl_2O_4 54

FIGURA 5.14: TG realizadas nas amostras Ni-Co/MgAl₂O₄ após teste de estabilidade em 500 e 600°C. (a) Curva de perda de massa em função da temperatura – estabilidade em 500°C; (b) Curva de perda de massa em função da temperatura – estabilidade em 600°C..... 59

FIGURA 15: Estado de oxidação dos dos catalisadores Ni-Co/MgAl₂O₄ resolvidos na temperatura quando submetidos nas condições de reação (a e c) RVA sem adição de H₂; (b e d) RVA com adição de H₂ na alimentação. 73

LISTA DE QUADROS

- QUADRO 1.1: Representação empírica das reações de reforma a vapor de compostos orgânicos oxigenados. Adaptado de: VAGIA E LEMONIDOU, p. 214, 2007. 4
- QUADRO 1.2: Reações envolvidas na RVA. As reações dependem de condições como: natureza do metal e do suporte, razão V/C e temperatura. Fonte: Adaptado de HU et al., p. 54, 2012. 5
- QUADRO 2.3: Representação das linhas de pesquisa sobre a Reforma a Vapor de Acetona. Fonte: adaptado de – VAGIA e LEMONIDOU, 2008; HU et al., 2012; NAVARRO et al, 2013 e 2014..... 10
- QUADRO 5.4: Representação das rotas reacionais envolvidas na RVA em catalisadores de Ni e Co suportados em MgAl₂O₄ com T_R= 1023K com e sem H₂ na mistura C₃H₆O/H₂O. Fonte: elaborado pela autora da pesquisa. 62

RESUMO

REFORMA A VAPOR DE ACETONA SOBRE CATALISADORES DE Ni E Co/MgAl₂O₄: EFEITO DAS PROPRIEDADES REDOX DOS REAGENTES E DOS CATALISADORES NOS CAMINHOS DE REAÇÃO. A Reação de Reforma a Vapor de Acetona (RVA) foi estudada sobre catalisadores de níquel (Ni) e cobalto (Co) suportados em aluminato de magnésio (MgAl₂O₄). Os catalisadores com teor metálico de 8% (Ni ou/e Co) foram preparados por impregnação sobre MgAl₂O₄ e caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Redução à Temperatura Programada (TPR) e Análise Termogravimétrica (ATG). Os testes de atividade catalítica foram realizados na razão molar H₂O/C₃H₆O = 6 de três formas: i) decomposição térmica de C₃H₆O em função da temperatura entre 523 a 973K; ii) reação RVA em função da temperatura entre 523 a 873K; e iii) reação RVA em função da temperatura em presença de H₂. Os ensaios de estabilidade foram realizados por 4h a 773 e 873K. A decomposição térmica de C₃H₆O em fase homogênea foi significativa acima de 923K. Na RVA em temperaturas abaixo de 773K a superfície do catalisador é inativa. A reação de reforma se inicia com a redução do catalisador pela C₃H₆O, acima de 773K, formando uma mistura de H₂, CO₂, CO e em pequenas quantidades CH₄ e C₂H₄. Sobre os catalisadores contendo Co, a RVA ocorre via mecanismo pirolítico com a ativação de C₃H₆O e quebra das ligações C-H seguida da C-C e C-O e oxidação do C formado pela H₂O. O catalisador contendo apenas Ni, em presença de H₂ é ativo em temperaturas acima de 523K, formando predominantemente CH₄. Os resultados indicam que a superfície do catalisador de Ni é reduzido pelo H₂, em vez da C₃H₆O e os intermediários da ativação da acetona (C e CO) em baixas temperaturas são hidrogenados para a formação do CH₄. A análise termogravimétrica dos catalisadores usados mostra um maior acúmulo de carbono sobre os catalisadores de níquel, do que os contendo cobalto.

ABSTRACT

STEAM REFORMING OF ACETONE ON Ni AND Co/MgAl₂O₄ CATALYSTS: EFFECT OF OXI-REDUCTION PROPRIETIES OF REAGENTS AND CATALYSTS ON THE REACTION PATHWAY. The Steam reforming of Acetone (SRA) reaction was studied on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) supported nickel (Ni) and cobalt (Co) catalysts. The catalysts with 8 wt.% of Ni, Co or Ni-Co were prepared by dry impregnation and characterized with X-Ray Diffraction (XRD), Temperature Programmed Reduction (TPR) and Thermogravimetric Analysis (TGA). The catalytic tests were carried out at the molar ratio H₂O/C₃H₆O = 6 of three ways: i) Thermal decomposition of C₃H₆O as a function of temperature between 523 and 973K; ii) SRA reaction as a function of temperature between 523 and 873K; and iii) SRA reaction in presence of H₂ as a function of temperature. The stability tests were carried out for 4 hours at 773 and 4 hours at 873K. The thermal decomposition of acetone in homogeneous phase was significant above 923K. The SRA on reduced catalysts occur at temperatures above 773K, with conversion in a mixture of H₂, CO₂, CO and minor conversion to CH₄ and C₂H₄. On Co-containing catalysts, the SRA occurs via pyrolytic mechanism with the activation of C₃H₆O by cleavage of C-H bonds, followed of C-C and C-O bonds and oxidation of C formed by H₂O. The Ni-containing catalyst, in the presence of H₂ is active at lower temperatures (523K) than Co-containing catalysts with conversion predominantly to CH₄. The results indicate that the H₂ instead of C₃H₆O reduce of NiO on surface and the intermediates of acetone activation on reduce Ni surface is hydrogenate to CH₄ at low temperatures. The thermogravimetric analysis of used catalysts demonstrate greater carbon accumulation on Ni than on Co-containing catalysts.

SUMÁRIO

1-	INTRODUÇÃO	1
2-	ESTADO DA ARTE.....	8
2.1	Catalisadores utilizados na Reação de Reforma a Vapor de Acetona	9
2.2	Estudos Teóricos das Reações de Reforma a Vapor	17
2.3	A relação entre as propriedades de oxi-redução dos catalisadores à base de Ni e Co e dos reagentes nos caminhos reacionais na reforma a vapor de acetona	27
3-	OBJETIVOS	32
3.1	- Objetivo Geral	32
3.2	- Objetivos Específicos	32
4-	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1	- Reagentes Utilizados	33
4.1.1	- Sólidos	33
4.1.2	- Líquidos	33
4.1.3	- Gases.....	34
4.2	- Preparação dos Catalisadores.....	34
4.2.1	- Preparação do Suporte Aluminato de Magnésio	34
4.2.2	- Impregnação de Ni e Co no Suporte	34
4.3	- Técnicas de Caracterização dos Catalisadores.....	35
4.3.1	- Difração de Raios X (DRX).....	35
4.3.2	- Redução à Temperatura Programada (RTP).....	37
4.3.3	- Termogravimetria (TG)	38

4.4 - Ativação dos Catalisadores	39
4.5 - Ensaio de Atividade Catalítica e Estabilidade.....	39
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1 - Difração de Raios X (DRX).....	43
5.2 - Redução à Temperatura Programada (RTP).....	44
5.3 - Avaliação Catalítica.....	46
5.3.1 - Decomposição Térmica da Acetona.....	46
5.3.2 - Ensaio de Atividade e Estabilidade	48
6- CONCLUSÕES.....	63
7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
ANEXOS	72

1- INTRODUÇÃO

A geração de hidrogênio (H_2) é considerado um dos grandes desafios do futuro, isso porque a maioria dos processos químicos e petroquímicos, dentre os quais, produção de amônia, ácido clorídrico, síntese de metanol, processos de hidrogenação, processo de dessulfurização do petróleo, processo de hidrocraqueamento, dentre outros, demandam grandes quantidades de hidrogênio (SCHMAL, 2011; DEUTSCHMANN et al., 2009; ARMOR, 1999; FECHETE et al., 2012; ÁVILA – NETO, 2012).

A maior parte do H_2 produzido em nível mundial provém de derivados fósseis como o petróleo, gás natural e carvão pela reforma a vapor do gás natural e oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2005; MARQUES et al., 2004; FECHETE et al., 2012).

A reforma a vapor consiste em um processo térmico que envolve a reação de um composto orgânico, como o CH_4 , principal constituinte do gás natural, e vapor d'água em diferentes razões, ocorrendo em duas etapas: na primeira etapa o CH_4 reage com vapor de água na presença de um catalisador de metal de transição, como o níquel suportado em alumina, em temperaturas de 1123K até 1223K e pressão de 2,5 Mpa, produzindo H_2 e CO, descrita pela Equação 1 (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2005; SOUZA, 2011):



Na segunda etapa, o CO formado de acordo com a descrição da Equação 1, combina-se com vapor d'água, uma reação catalítica exotérmica denominada de Reação de Shift, formando H_2 e CO_2 , descrito na Equação 2 (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2005; SOUZA, 2011):



Nos anos de 1990 a questão ambiental tomou grandes proporções como consequência de uma série de acidentes químicos, como o desastre de Bhopal na Índia. A questão do aquecimento global também teve um impacto direto nas empresas, que têm sido pressionadas a mudarem seus hábitos convencionais de produção e de desenvolvimento de produtos (SEIDL, 2013).

Nesse contexto, diversos governos aprovaram novas leis visando reduzir emissões de CO₂, com a promoção de utilização de fontes de energias renováveis e biocombustíveis (FECHETE et al., 2012), dentre esses, a proposição sobre Doze Princípios da Química Verde, sendo destacados aqui os seguintes princípios (SEIDL, 2013):

- (i) Princípio 7: estabelece o uso de matérias primas renováveis, priorizando o uso da biomassa no desenvolvimento de novas tecnologias;
- (ii) Princípio 9: se refere ao uso de catalisadores bastante seletivos em substituição aos reagentes estequiométricos.

Dessa forma, há boas perspectivas para o desenvolvimento de novos catalisadores e de processos para a catálise ambiental, química fina, hidrotratamento de óleos pesados, geração de hidrogênio e a biomassa (SCHMAL, 2011).

A biomassa, isto é, todos os produtos de plantas (colheitas, algas, madeira, lixo agrícola, entre outros), têm emergido como uma alternativa para a indústria de energia. É composta basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, e pode ser utilizada para produzir H₂ ou gás rico em H₂ por diferentes percursos técnicos, isto é, digestão anaeróbica, fermentação, processo metabólico, gaseificação e pirólise (VAGIA e LEMONIDOU, 2007).

A combinação da pirólise rápida seguida pela reforma a vapor catalítica do bio-óleo produzido tem aparecido na literatura como um dos mais promissores métodos economicamente viáveis para a produção de H₂,

com melhorias adicionais na tecnologia catalítica utilizada nas refinarias de petróleo (VAGIA e LEMONIDOU, 2007; FECHETE et al., 2012; ABDELNUR e RODRIGUES, 2013).

A pirólise rápida da biomassa consiste num processo termoquímico de queima da biomassa na ausência de ar em curto período de tempo, tendo como principal produto o bio-óleo (ROCHA, 2013), que é uma mistura de ácidos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, açúcares, fenóis, furanos entre outros, podendo com a adição de água ser separado em duas fases distintas (OASMAA e MEIER, 2005; VAGIA e LEMONIDOU, 2008):

- i) Fração aquosa rica em monômeros tais como: aldeídos, álcoois, ácidos carboxílicos, cresóis e cetonas;
- ii) Fração hidrofóbica composta de moléculas de carboidratos e lignina.

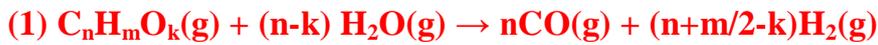
A fração aquosa do bio-óleo pode ser diretamente submetida ao processo de reforma a vapor e em muitos trabalhos têm sido aplicados catalisadores baseados em Ni (GARCIA et al., 2000; HU e LU, 2009; SEYEDEYN-AZAD et al., 2011; GOYAL et al., 2013; BIMBELA et al., 2013).

Contudo, devido à complexidade dessa mistura, para buscar o entendimento da Reforma a Vapor catalítica, moléculas isoladas da mistura tem sido estudadas como compostos modelos (HU e LU, 2007 e HU e LU, 2009; VAGIA e LEMONIDOU, 2009; HU et al., 2012; BUENO et al., 2013; NAVARRO et al., 2013), cujas reações globais de reforma a vapor são descritas no Quadro 1.1.

Dentre as moléculas pesquisadas e descritas no Quadro 1.1, destaca-se o etanol, ácido acético e acetona, que compõe o grupo dos compostos orgânicos oxigenados do tipo $C_nH_mO_k$, presentes na fração aquosa do bio-óleo. A reforma a vapor destes compostos envolve a clivagem das ligações C-C e C-H dessas moléculas que são facilmente

ativas e requerem temperaturas mais baixas do que para reformar o CH₄ (NAVARRO et al., 2013).

- Reforma a Vapor de componentes do bio-óleo de fórmula química C_nH_mO_k



Reação global de reforma a vapor:



- Reações globais de Reforma a Vapor dos compostos modelos do Bio-óleo



QUADRO 1.1: Representação empírica das reações de reforma a vapor de compostos orgânicos oxigenados. Adaptado de: VAGIA E LEMONIDOU, p. 214, 2007.

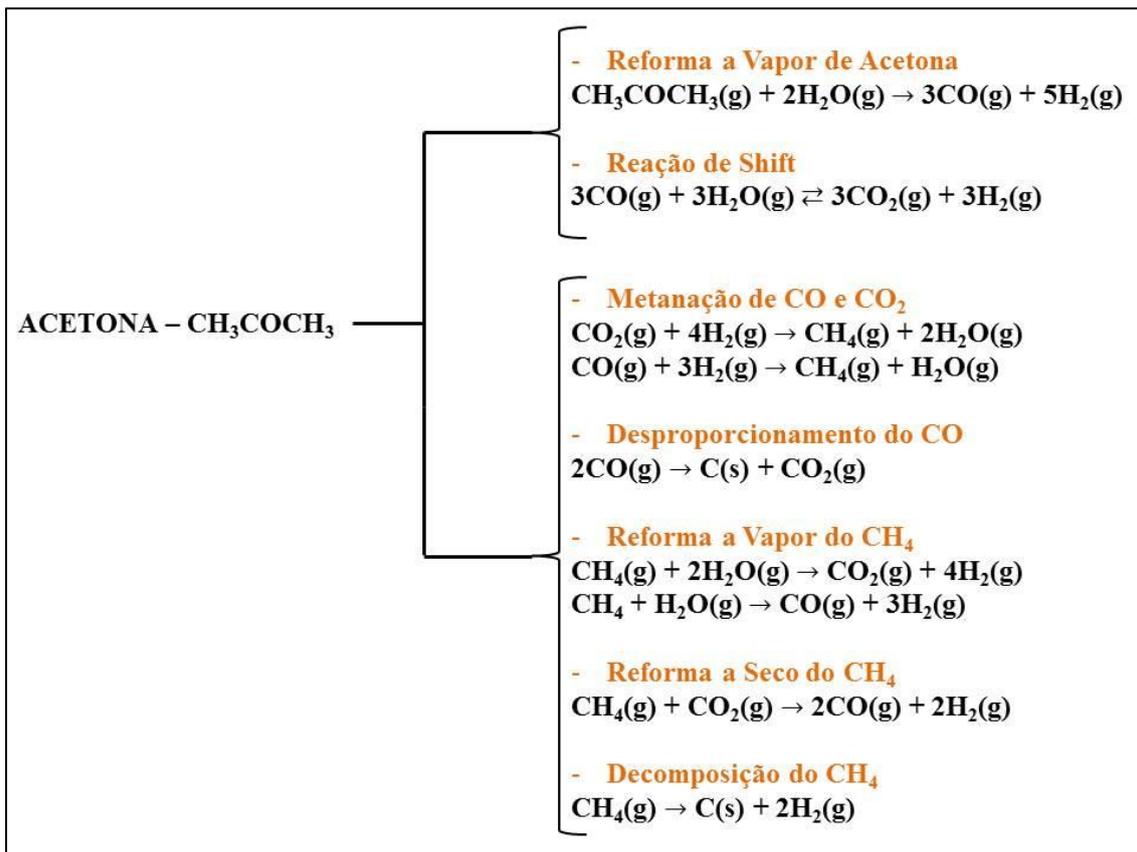
Em relação à reforma a vapor dos compostos modelos do bio-óleo, os estudos prévios de Reforma a Vapor do Etanol (RVE) revelaram que parte da rota reacional para o etanol depende da natureza do metal.

Na reação em catalisadores de Ni/Al₂O₃ em temperaturas menores que 650K, a decomposição de etanol ocorre via o intermediário acetaldeído, o qual decompõe espécies como CH_x e CO levando a formação de misturas equimolares de CH₄ e CO. Em temperaturas maiores que 650K, a reforma a vapor ocorre via a oxidação de CO e decomposição de CH_x (LIBERATORI et al., 2007).

Para o catalisador Co/SiO₂ foi observado a partir dos ensaios RVE, que a reação ocorre por um caminho diferente em temperaturas

menores que 650K em relação aos catalisadores baseados em Ni. Nesse caso houve a clivagem das ligações C-C das espécies CH_x e CHO adsorvidas em baixas temperaturas, porém estes intermediários não são hidrogenadas para formar CH_4 como ocorre com os catalisadores de Ni (RIBEIRO et al., 2009).

A acetona, outra molécula derivada da pirólise da biomassa, também pode passar pelo processo de Reforma a Vapor, com as principais reações demonstradas no Quadro 1.2, reações essas que são fortemente influenciadas pela natureza do metal, bem como o seu grau de oxidação e redução, o tamanho de partícula do metal e a composição do suporte (VAGIA e LEMONIDOU, 2008; HU et al., 2012; NAVARRO et al., 2013 e NAVARRO et al., 2014).



QUADRO 1.2: Reações envolvidas na RVA. As reações dependem de condições como: natureza do metal e do suporte, razão V/C e temperatura.

Fonte: Adaptado de HU et al., p. 54, 2012.

SUN et al. (2013) propuseram o mecanismo para a RVA a partir de cálculos DFT demonstrado em catalisadores de Co. Os cálculos mostraram que a quebra da ligação C-H é mais fácil do que a da ligação C-C na molécula de acetona e, portanto, a formação de CH₄ via hidrogenação das espécies *CH₃ é suprimida.

Apesar dos catalisadores de Co serem abeis para a ativação de H₂O para reformar compostos C_xH_yO_z produzindo H₂, sabe-se que o Co adsorve O e OH mais fortemente do que o Ni pois a Energia Livre envolvida na adsorção dessas espécies em Co é negativa (JONES et al., 2008). A análise termodinâmica da oxidação e redução de nanopartículas de Co, mostra que o Co é oxidado na presença da mistura de H₂O – H₂ (STEEN et al., 2005).

A partir dos resultados obtidos por LIBERATORI et al. (2007), RIBEIRO et al. (2009) e SUN et al. (2013), nota-se que os caminhos reacionais seguidos para a adsorção das moléculas como etanol e acetona, a formação de intermediários, bem como o rendimento de H₂, CO, CO₂ e CH₄ são diferentes nos catalisadores de Ni e Co. Observa-se também que a variação de temperatura de reforma é um fator importante, assim como as propriedades de oxidação e redução do Ni e Co na presença de H₂O.

Dessa forma, na RVA, o rendimento dos principais produtos se relacionaram intrinsecamente ao mecanismo de redução do NiO e Co₂O₃ pelos reagentes C₃H₆O, H₂O e H₂.

Portanto, é razoável propor uma modificação nas propriedades de Ni através da formação de ligas Ni-Co com o objetivo de buscar propriedades catalíticas intermediarias entre o Co e o Ni, os quais têm alta susceptibilidade a oxidação e a formação de metano nas condições da reação de reforma, respectivamente.

Neste trabalho foram estudadas as rotas reacionais envolvidas na reforma a vapor de acetona, para a compreensão da influencia da natureza do metal em catalisadores de Ni, Co e Ni-Co em função das propriedades redox dos reagentes e metais envolvidos.

Além disso, elucidar os diferentes caminhos reacionais envolvidos na RVA mostrou-se importante pelo fato da acetona ser uma molécula constituinte na mistura do bio-óleo e ser obtida como subproduto nas reações de reforma a vapor do ácido acético e apresentar em sua molécula ligações que são características de oxigenados derivados da biomassa como o grupo $-CH_3$ e ligações C-C.

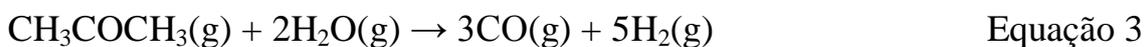
Os testes de atividade catalítica foram realizados na razão molar $H_2O/C_3H_6O = 6$ de três formas: i) decomposição térmica de C_3H_6O em função da temperatura entre 523 a 973K para determinar a faixa de temperatura de reação de reforma sem a interferência da decomposição de acetona na ausência de catalisador; ii) reação RVA em função da temperatura entre 523 a 873K; e iii) reação RVA em função da temperatura em presença de H_2 para analisar os diferentes intermediários envolvidos na decomposição e reforma da molécula de acetona.

Com base na investigação experimental, foram propostos caminhos reacionais diferentes para a Reforma a Vapor de Acetona de acordo a reatividade do metal e sua influencia sobre o acúmulo de carbono e seletividade interpretando os resultados com auxílio de estudos teóricos de análises termodinâmicas e DFT de reações de reforma a vapor em catalisadores de Ni e Co.

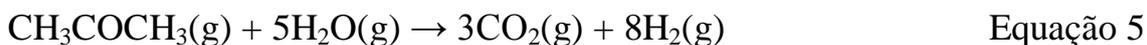
2- ESTADO DA ARTE

A porpanona, denominada também de acetona, uma molécula orgânica do tipo $C_mH_nO_k$ pertencente ao grupo orgânico das cetonas, recentemente vem sendo estudada na reação de reforma a vapor por ser obtida como subproduto nas reações de reforma a vapor do ácido acético e apresentar em sua molécula ligações que são características de oxigenados derivados da biomassa como o grupo $-CH_3$ e ligações C-C (VAGIA et al., 2008; NAVARRO et al., 2013; SUN etl al., 2013).

A reforma a vapor catalítica da acetona é um sistema complexo de reações, descritas no Quadro 1.2, cujo mecanismo depende das condições de reação e tipos de catalisador. No entanto, a RVA é representada de forma simplificada pela Equação 3, que descreve a reação de reforma da acetona, que resulta na formação de CO e H_2 , e a equação 4, que descreve a Reação de Shift (VAGIA E LEMONIDOU, 2007).



A Equação 5 descreve a reação global de RVA, cuja entalpia foi calculada a partir do estado padrão, ou seja, a 298K e 1 atm, supondo que as espécies estejam no estado gasoso, com rendimento teórico de 8 mols de H_2 para 1 mol de C_3H_6O (VAGIA E LEMONIDOU, 2007; LU et al., 2012).



Nos tópicos seguintes, são discutidos os principais estudos catalíticos sobre a RVA, os cálculos teóricos baseados na Análise Termodinâmica e DFT, e as propriedades de oxi-redução dos reagentes e dos metais Ni e Co que contribuíram para a interpretação dos resultados experimentais obtidos nesta pesquisa, bem como a proposição das rotas reacionais de RVA em catalisadores de Ni e Co.

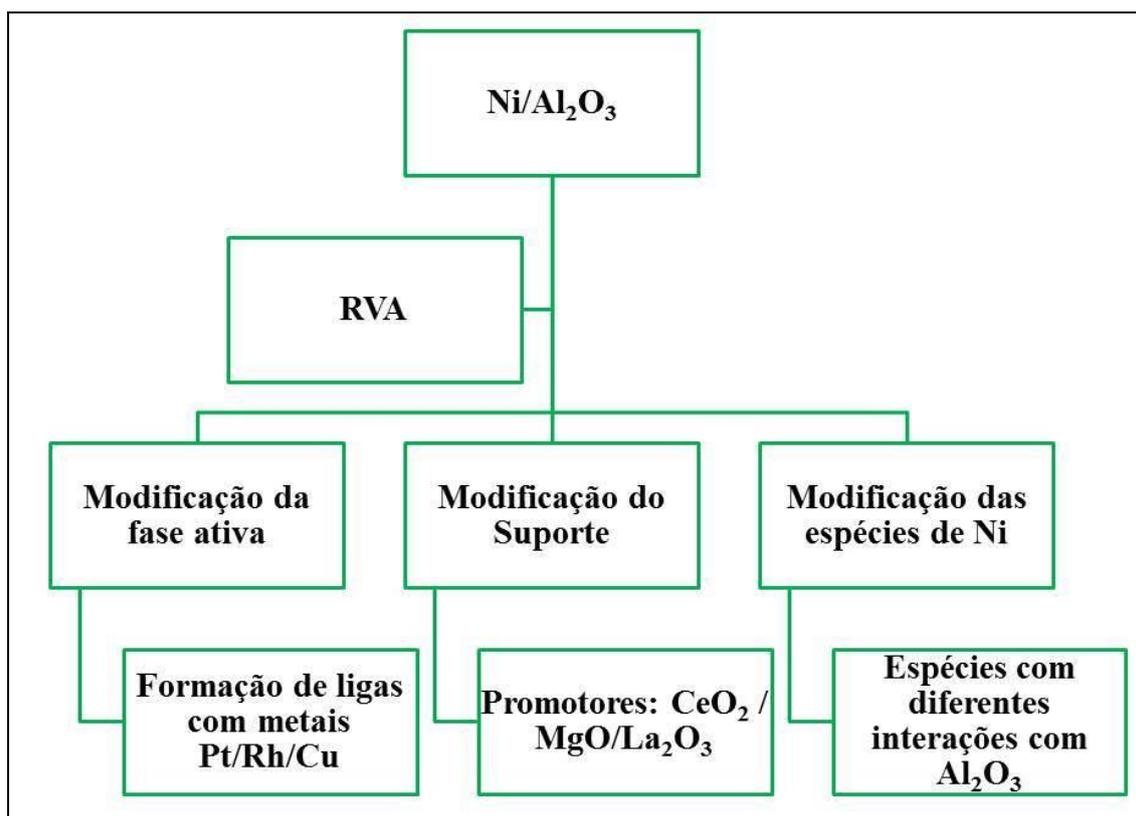
2.1 Catalisadores utilizados na Reação de Reforma a Vapor de Acetona

Industrialmente, nos processos de reforma a vapor do gás natural, o principal catalisador utilizado é de Ni suportado em Al_2O_3 devido ao seu baixo custo e boa atividade na quebra de ligações C-C e C-H da molécula de metano. Por outro lado, catalisadores de Ni são bastante susceptíveis a formação de depósitos de carbono, a partir de reações descritas nas Equações 6 a 8 (TRIMM, 1999), causando a desativação do catalisador.



Diante dessa problemática várias pesquisas têm sido conduzidas com o objetivo de suprimir essas reações que levam a formação de carbono, e dentre as alternativas são usadas razões altas de V/C para facilitar a oxidação de carbono, e principalmente o aprimoramento do catalisador de Ni/ Al_2O_3 com as modificações da fase ativa e suporte (PARIZOTTO, 2003; VAGIA e LEMONIDOU, 2008; HU e LU, 2009; LIBERATORI et al., 2007; RIBEIRO et al, 2009; HU et al, 2012; BRAGA, 2012; SUN et AL, 2013; NAVARRO et al., 2013; REMON et al, 2013).

No geral, os trabalhos de reforma a vapor de acetona consistem no aprimoramento do catalisador de Ni suportado em Al_2O_3 visando melhorar a seletividade para o H_2 e a redução de depósitos de carbono de acordo com o fluxograma das linhas de pesquisa mostrado no Quadro 2.3:



QUADRO 2.3: Representação das linhas de pesquisa sobre a Reforma a Vapor de Acetona. Fonte: adaptado de – VAGIA e LEMONIDOU, 2008; HU et al., 2012; NAVARRO et al, 2013 e 2014.

VAGIA e LEMONIDOU (2008) investigaram a decomposição térmica e a reforma a vapor catalítica de dois componentes representativos do bio-óleo, o ácido acético e acetona em catalisadores de Ni ou Rh, suportados em aluminato de cálcio, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

A eficiência dos catalisadores foi avaliada em relação ao rendimento de H_2 e deposição de carbono nas reações de reforma a vapor de ácido acético e acetona.

Especificamente para a acetona, os resultados para a decomposição térmica mostraram que em 1023K, a acetona é termodinamicamente reformada a vapor e decomposta para uma mistura de CO_x e CH_4 e baixas quantidades de H_2 e coque, destacando que foi formado

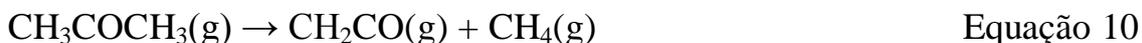
ácido acético provavelmente da reação de oxidação da acetona, de acordo com a descrição da Equação 9:



Para a reação de RVA foram utilizados os catalisadores 5%Ni/CaO.2Al₂O₃ e 0,5%Rh/CaO.2Al₂O₃ que apresentaram melhor desempenho na reforma do ácido acético. Os resultados são apresentados na Figura 2.1.

Nestes catalisadores foi observada a formação de produtos característicos de reações de reforma a vapor - CO₂, CO, CH₄ e H₂, os catalisadores mostraram-se também igualmente ativos sendo que o rendimento de H₂ foi levemente maior para o catalisador de Rh.

Em contrapartida, o rendimento de CH₄ foi maior para o catalisador de Ni, que segundo os autores provavelmente foi formado a partir do intermediário ceteno- CH₂CO, via as reações de decomposição de acetona, descritas nas equações 10 e 11:



Esses resultados estão de acordo com o estudo teórico realizado por JONES et al. (2008) no qual mostraram que a formação de intermediários CH_x que são posteriormente hidrogenados a CH₄ são mais susceptíveis em catalisadores de Ni do que em Rh.

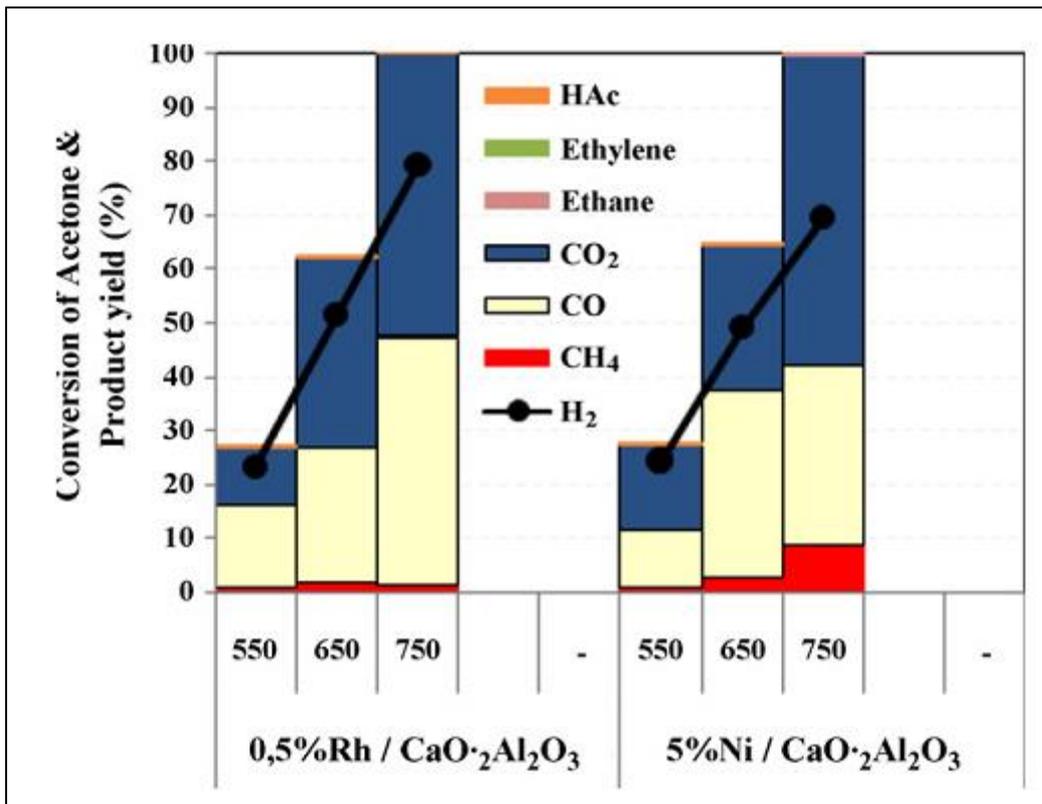


FIGURA 2.1: Reforma a vapor de acetona sobre catalisadores de 5%Ni e 0,5%Rh suportados em $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ – efeito da temperatura na conversão de acetona e rendimento dos produtos ($V/C = 3/1$). Fonte: reimpresso de VAGIA e LEMONIDOU, p. 119, 2008 com permissão da editora Elsevier.

HU e LU (2009) estudaram a reforma a vapor de componentes representativos do bio-óleo: etileno glicol, m-xileno, glicose, ácido acético e acetona, no qual foi feito um levantamento acerca do efeito da temperatura de reação e a razão vapor/carbono (V/C) na reforma a vapor, bem como a tendência para a formação do coque nos componentes do bio-óleo na ausência e presença de vapor utilizando o catalisador 30%Ni/ Al_2O_3 .

Os autores verificaram que a reação RVA em temperaturas de aproximadamente 573K, a quantidade de CH_4 formada foi significativa e provavelmente causada pela decomposição de acetona. Com o aumento de temperatura, houve um aumento na formação de H_2 e CO_2 , que após atingirem o equilíbrio termodinâmico, teve um decréscimo, e nesse estágio,

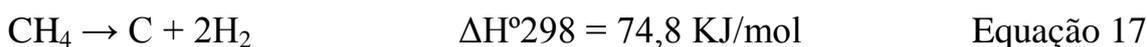
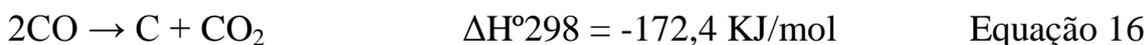
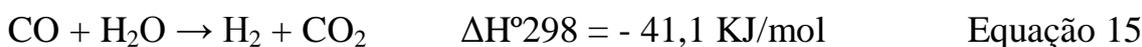
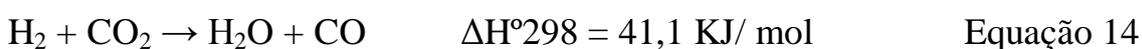
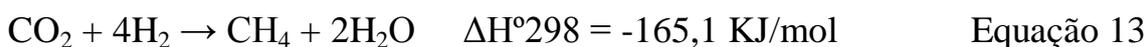
o principal subproduto observado foi o CO, devido à Reação Shift Reversa, descrita na Equação 12:



Aumentando-se a razão V/C para 6 e 9, houve aumento na taxa de reforma e pressão parcial na superfície do catalisador o que favoreceu a conversão de acetona, a eliminação de subprodutos como o CH₄ e aumento no rendimento de H₂ e CO₂. Outro fato importante é que dentre as matérias-primas estudadas a acetona foi um dos componentes que mostrou maior tendência em formar depósitos de carbono a partir da sua decomposição ou polimerização.

HU et al. (2012) analisaram o comportamento catalítico do catalisador Ni/Al₂O₃ em três temperaturas diferentes de redução do catalisador- 673K, 943K e 1173K nas reações de reforma a vapor de ácido acético e acetona.

Além das reações de reforma a vapor, foi verificada também a atividade do catalisador na gaseificação dos precursores e reações secundárias envolvidas na reforma a vapor como Metanação, Reação de Shift, Reação de Shift Reversa, Desproporcionamento do CO e Decomposição do CH₄ descritas nas Equações 13, 14, 15, 16 e 17:



Os autores HU et al. (2012) concluíram que o catalisador que apresentou interação fraca entre o Ni e o suporte, cuja T_R foi de 673K, ajudou a ativar a acetona mas com baixa atividade de reforma, enquanto que o catalisador que mostrou interação do Ni intermediária com o suporte, cuja T_R foi de 943K foi mais ativo e eficiente para a reforma a vapor não

apenas de acetona mas também dos subprodutos. Em contrapartida, a presença de forte interação do Ni com o suporte, cuja T_R foi de 1173K, promoveu a geração de subprodutos como CH_4 , CO e a formação de coque.

Com esses resultados nota-se que outro aspecto importante além da escolha do metal na fase ativa e das condições operacionais, é importante também determinar a temperatura de redução dos catalisadores a fim de favorecer um maior rendimento de H_2 e menor formação de subprodutos.

Uma alternativa também adotada para proporcionar uma maior seletividade para o H_2 e diminuição dos fatores que levam a desativação de catalisadores, consiste na aplicação de catalisadores bimetálicos suportados, que contem dois metais diferentes que podem ser combinados de acordo as suas propriedades (BRAGA, 2012; NAVARRO et al., 2013 e 2014).

Nos catalisadores bimetálicos, os metais são combinados de acordo com suas propriedades catalíticas específicas de forma a aumentar a disponibilidade de sítios ativos através do aumento do grau de redução dos metais, o que é feito, por exemplo, na adição de Pt, um metal menos ativo, em catalisadores de Ni com o objetivo de proporcionar o aumento do grau de redução do Ni e a disponibilidade de sítios ativos nos catalisadores (DEUTSCHMANN et al., 2009).

Com relação aos suportes em catalisadores, sabe-se que a suas características como acidez, basicidade e porosidade também altera o desempenho catalítico para a reforma a vapor de compostos oxigenados, uma vez que afeta a dispersão e estabilidade dos metais e podem participar das reações (PARIZOTTO, 2003; HU e LU, 2009; BRAGA, 2012; NAVARRO et al., 2013).

Dentre os suportes óxidos, os suportes de alumina são frequentemente usados nos processos de reforma em função da sua

resistência mecânica e química sob as condições de reações. Contudo, os sítios ácidos presentes na alumina podem participar de reações indesejáveis na RVA tais como condensação aldólica e oligomerização que podem levar a formação de depósitos de carbono na superfície do catalisador (PARIZOTTO, 2003; HU e LU, 2009; BRAGA, 2012; NAVARRO et al., 2013).

Portanto, aditivos ou promotores são frequentemente usados no preparo de catalisadores para a reforma a vapor. Para esta finalidade, elementos de terras raras são largamente utilizados como promotores no preparo destes tipos de catalisadores (DEUTSCHMANN et al., 2009).

Assim, é descrito o efeito benéfico do óxido de lantânio na estabilidade dos catalisadores para reforma devido a sua conhecida capacidade para remover o carbono formado em superfícies metálicas e para a prevenção de sinterização térmica da alumina (RIBEIRO et al, 2009; NAVARRO et al., 2013).

Para amenizar a acidez da alumina, e conseqüentemente suprimir as reações de condensação aldólica e oligomerização promotores básicos como MgO e CaO são usados no preparo de suportes juntamente com a Al_2O_3 , contribuindo também para a melhora da performance catalítica por favorecerem a adsorção da água e mobilidade dos grupos OH na superfície, colaborando para a redução da formação de carbono (BRAGA, 2012; REMON et al, 2012; NAVARRO et al., 2014).

Outra opção é a adição de óxido de cério no suporte que apresenta as seguintes propriedades: (i) dispersão dos metais suportados; (ii) favorecer a reação de deslocamento gás-água e (iii) a capacidade de estocar e liberar oxigênio, favorecendo a redução da deposição de carbono na superfície do catalisador, devido as vacâncias de oxigênio na interface metal-CeO₂ (ABREU, 2007; NAVARRO et al., 2014).

NAVARRO et al. (2013) buscou o entendimento do efeito da adição de Cu e Pt nos catalisadores de Ni suportados em Al_2O_3 com La para a RVA com base nas características estruturais e morfológicas das fases metálicas dispersadas utilizando técnicas como DRX, RTP e XPS.

Os resultados obtidos por NAVARRO et al. (2013) mostraram que o catalisador bimetálico NiPt apresentou melhor performance em relação ao catalisador monometálico de Ni e o bimetálico NiCu em termos de gaseificação e resistência para a formação de coque. Segundo os dados obtidos a partir das caracterizações destes catalisadores, isso se deu pelo fato de que nos catalisadores reduzidos de NiCu/La- Al_2O_3 houve uma baixa interação entre o Cu e o Ni sem a formação da liga Ni-Cu.

Apesar da baixa interação entre o Ni e o Cu, o catalisador de NiCu mostrou uma baixa seletividade para CO e CO_2 , o que poderia ser devido à mudanças no mecanismo de reação, o que levou a formação de isopropanol pela hidrogenação direta de acetona sobre Cu metálico.

Em contrapartida, no catalisador NiPt/La- Al_2O_3 foi identificada que a presença de Pt aumentou a redutibilidade e a exposição da superfície para Ni metálico, além disso, a habilidade que a Pt tem de realçar a mobilidade dos átomos de H formados na reação provavelmente contribuiu na gaseificação dos precursores de carbono.

NAVARRO et al. (2014) deu sequência aos estudos de RVA, utilizando o catalisador bimetálico de melhor performance - o NiPt suportado em Al_2O_3 modificada com os óxidos de La, Ce e Mg com o objetivo de neutralizar a acidez e melhorar a adsorção de água com a adição de óxido de Mg, bem como a mobilidade OH^- na superfície do suporte Al_2O_3 com a adição de óxidos de La e Ce.

Os ensaios de atividade sobre os catalisadores de Ni e NiPt modificados com os óxidos de Ce, La e Mg ao serem comparados com Ni/ Al_2O_3 , mostraram que tanto os metais quanto os suportes

desempenharam um papel fundamental em seus comportamentos catalíticos na RVA.

Com base nos resultados experimentais, NAVARRO et al. (2014) propuseram que a sequencia de capacidade de gaseificação sobre os catalisadores monometálicos de Ni suportados em La-Al₂O₃, Mg-Al₂O₃ e Ce-Al₂O₃ segue a seguinte ordem: Ni/La-Al₂O₃ > Ni/Mg-Al₂O₃ > Ni/Ce-Al₂O₃.

Essa sequencia proposta pelos autores sugere que a acidez presente no suporte participa do mecanismo de reforma sobre estes catalisadores, ressaltando-se que os catalisadores de Ni/Mg-Al₂O₃ e Ni/Ce-Al₂O₃ apesar de serem menos ácidos em relação ao catalisador de Ni/La-Al₂O₃, tem capacidade de reforma similares e mais altas do que o apresentado pelo catalisador de Ni/La-Al₂O₃.

Com relação aos catalisadores bimetálicos de NiPt/La-Al₂O₃, NiPt/Mg-Al₂O₃ e NiPt/Ce-Al₂O₃ foi proposto que a adição de Pt teve apenas o efeito na capacidade de reforma do catalisador Ni/La-Al₂O₃, uma vez que a Pt proporcionou o aumento no grau de redução e estabilidade das partículas de Ni na superfície do suporte.

2.2 Estudos Teóricos das Reações de Reforma a Vapor

Os métodos da química computacional baseados na mecânica quântica e estatística destacam-se entre as metodologias utilizadas para o estudo de propriedades de sistemas químicos, contribuindo também para a interpretação de resultados obtidos experimentalmente de processos químicos industriais (WATWE et al., 2000; BENGAARD et al., 2002; JONES et al, 2008; FARIAS, 2012).

Destacam-se dentre as ferramentas de simulações a Análise Termodinâmica e a Teoria Funcional de Densidade (DFT).

A termodinâmica é a parte da físico-química que estuda as transformações de energia em quaisquer espécies, explicando como as reações ocorrem, qual o calor e trabalho envolvidos nos processos químicos, assim como, na determinação das condições de equilíbrio, pois traça critérios de espontaneidade e equilíbrio (FARIAS, 2012).

Nas reações de Reforma a Vapor, diversos autores apresentam trabalhos sobre a análise termodinâmica com a finalidade de determinar as condições operacionais favoráveis para cada processo, cujo equilíbrio termodinâmico em um reator de reforma pode ser calculado a partir de dois métodos: O Calculo das Constantes de Equilíbrio e a Minimização da Energia Livre de Gibbs, conhecido como Método dos multiplicadores de Lagrange (FRANCO, 2009; VAGIA e LEMONIDOU, 2007; JONES et al., 2013).

A Teoria Funcional de Densidade ou Cálculos DFT consiste em uma ferramenta de modelagem molecular para investigação de propriedades atomísticas de materiais, o qual considera que dado um sistema quântico de partículas, a energia do estado fundamental é um funcional exato do estado eletrônico (FRANCO, 2009).

Na catálise, estes cálculos são aplicados na elucidação de rotas reacionais catalíticas em diferentes superfícies metálicas por meio da determinação de barreiras energéticas envolvidas nos caminhos reacionais, assim mostrando a possibilidade de formação dos principais produtos em função de variáveis como temperatura, bem como a formação de depósitos de carbono (WATWE et al., 2000; BENGAARD et al., 2002; JONES et al., 2008; DEUTSCHMANN et al., 2009; SUN et al., 2013).

Nesse âmbito dentre os trabalhos teóricos sobre as rotas reacionais e as condições experimentais mais favoráveis para a realização do processo de reforma, destacam-se os trabalhos de BENGAARD et al. (2002), VAGIA e LEMONIDOU (2007), JONES et al. (2008) e SUN et al.

(2013) que foram utilizados como base teórica para a comparação e discussão dos resultados experimentais obtidos nesta pesquisa.

BENGAARD et al. (2002) a partir de cálculos DFT apresentaram mecanismos reacionais envolvidos no processo de reforma a vapor do metano e a formação de grafite em catalisadores de níquel [Ni(111) e Ni(211)], no qual identificaram a estrutura, as energias de todos os intermediários das reações e as barreiras de ativação.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 2.2 foi proposto um esquema reacional baseado na desidrogenação de CH₄, levando a produção de diversas espécies quimissorvidas, com a recombinação dos intermediários que conduziu a formação de CO e H₂ e vapor d'água, conforme descrito nas Equações 18 a 25 (BENGAARD et al., 2002; CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2005).



O diagrama de energia apresentado na Figura 2.2 indica também que C* ou CH* e H* são os intermediários mais estáveis a depender da superfície na ativação de CH₄ e que para a reação reversa, metanação, a dissociação do CO tem uma barreira energética grande na superfície plana de Ni(111), enquanto é favorecida na superfície defeituosa de Ni(211) (BENGAARD et al., 2002; CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2005; SOUZA, 2011).

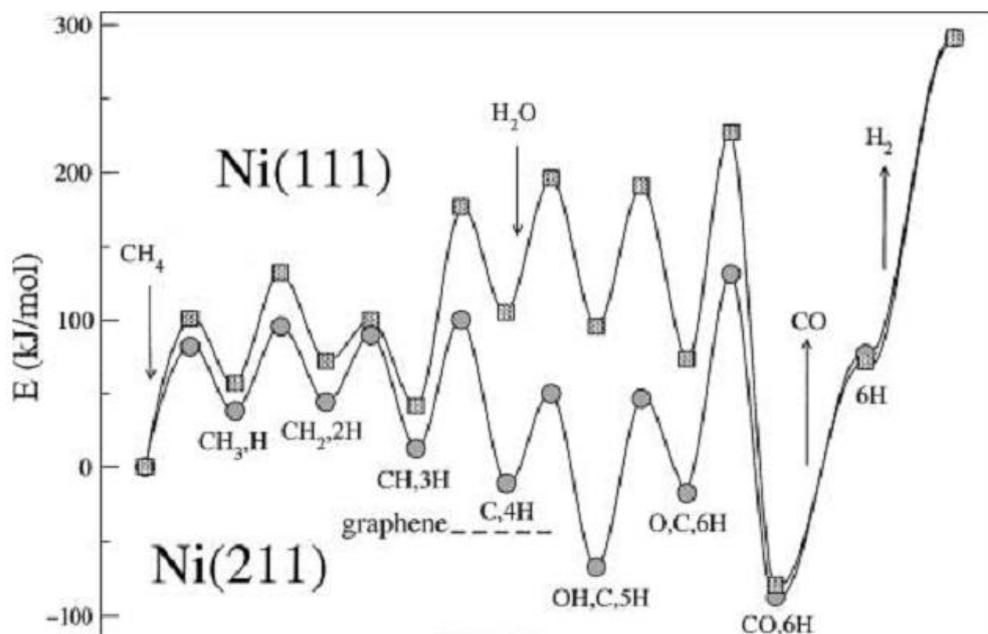


FIGURA 2.2: Energias para as espécies em Ni(211) e Ni(111). Todas as energias são relativas para o CH₄ e H₂O na fase gasosa e calculadas usando os resultados para as espécies individuais. Fonte: Reimpresso de BENGAARD et al, p. 366, 2002 com permissão da editora Elsevier.

JONES et al. (2008) realizaram cálculos termodinâmicos e DFT com o objetivo de esclarecer a ordem de reatividade dos diferentes metais e o mecanismo de reação envolvidos na Reforma a Vapor do Metano.

Na Figura 2.3 é apresentado um diagrama de energia livre em função da estabilidade superficial das principais espécies envolvidas na reação de reforma sobre os diferentes metais.

De acordo com os dados demonstrados na Figura 2.3, o Co adsorve O* e OH* mais fortemente do que qualquer outro metal, podendo afirmar o envenenamento da sua superfície pelo oxigênio. Por outro lado o Ni apresenta um nível energético mais alto em relação à adsorção de O* e OH*, mas um nível de energia mais baixo em relação ao Co quando analisados a adsorção de CH* e C*.

Dessa forma esse comportamento observado por JONES et al. (2008) está de acordo com o mecanismo proposto por BENGAARD et al. (2002), no qual demonstraram que o CH_4 se decompõe em carbono quimissorvido, C^* , através de etapas sequenciais de abstração de H, levando a uma baixa cobertura de CH^* , tornando o intermediário C^* o mais abundante, sendo posteriormente removido pela H_2O na reforma a vapor.

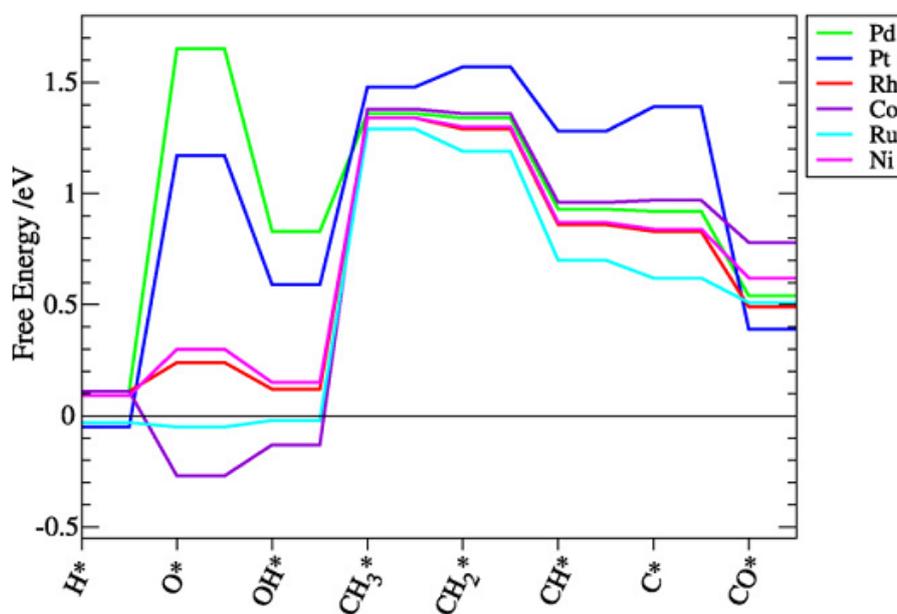


FIGURA 2.3: Energias livres das espécies de superfície mais importantes envolvidas na reforma a vapor. Fonte: reimpresso de JONES et al, p. 152, 2008 com permissão da editora Elsevier.

JONES et al. (2008) demonstrou também no diagrama de Energia Livre apresentado na Figura 2.4, o esquema de etapas reacionais na reforma a vapor de metano na superfície de Ni em diferentes temperaturas, 673K e 1173K, considerando a etapa determinante da taxa de reação a que possui a maior barreira energética.

Foi observado que conforme a temperatura aumentou, houve um aumento na barreira energética para a dissociação do CH_4 , enquanto a barreira energética para a formação de CO diminuiu. Assim, concluiu-se que em baixas temperaturas a etapa determinante é a formação de CO e

conforme o aumento de temperatura, as reações passam por um regime onde não há uma única etapa determinante e ao se aproximar de 1000K, a dissociação do CH_4 passa a ser a etapa determinante.

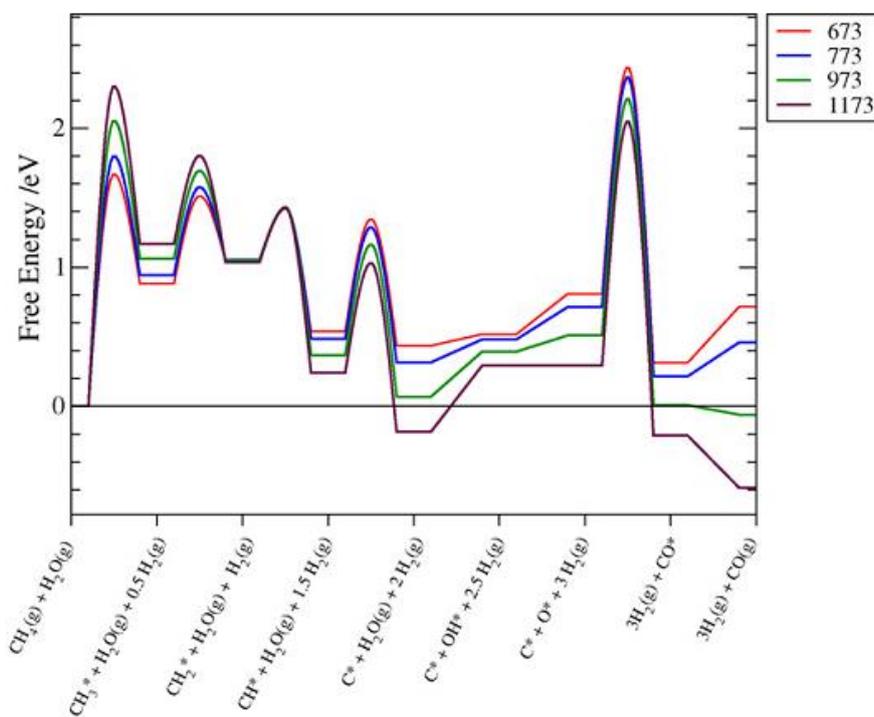


FIGURA 2.4: Esquema de reações ilustrando a dependência da temperatura na reação de reforma a vapor sob Ni. Fonte: reimpresso de JONES et al, p. 153, 2008 com permissão da editora Elsevier.

Esses estudos teóricos prévios da reforma a vapor de metano se mostraram importantes no sentido de colaborar para o entendimento catalítico em relação aos principais intermediários formados durante esse tipo de reação em diferentes superfícies metálicas, bem como as propriedades metálicas relacionadas a esses diferentes caminhos reacionais.

VAGIA e LEMONIDOU (2007) em seu trabalho fizeram uma análise termodinâmica da produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor de alguns compostos presentes no bio – óleo, dentre estes, a acetona, para determinar a distribuição de produtos em função de parâmetros tais como temperatura, razão V/C e formação de carbono sólido

utilizando o software ASPEN plus. Os resultados são apresentados na Figura 2.5.

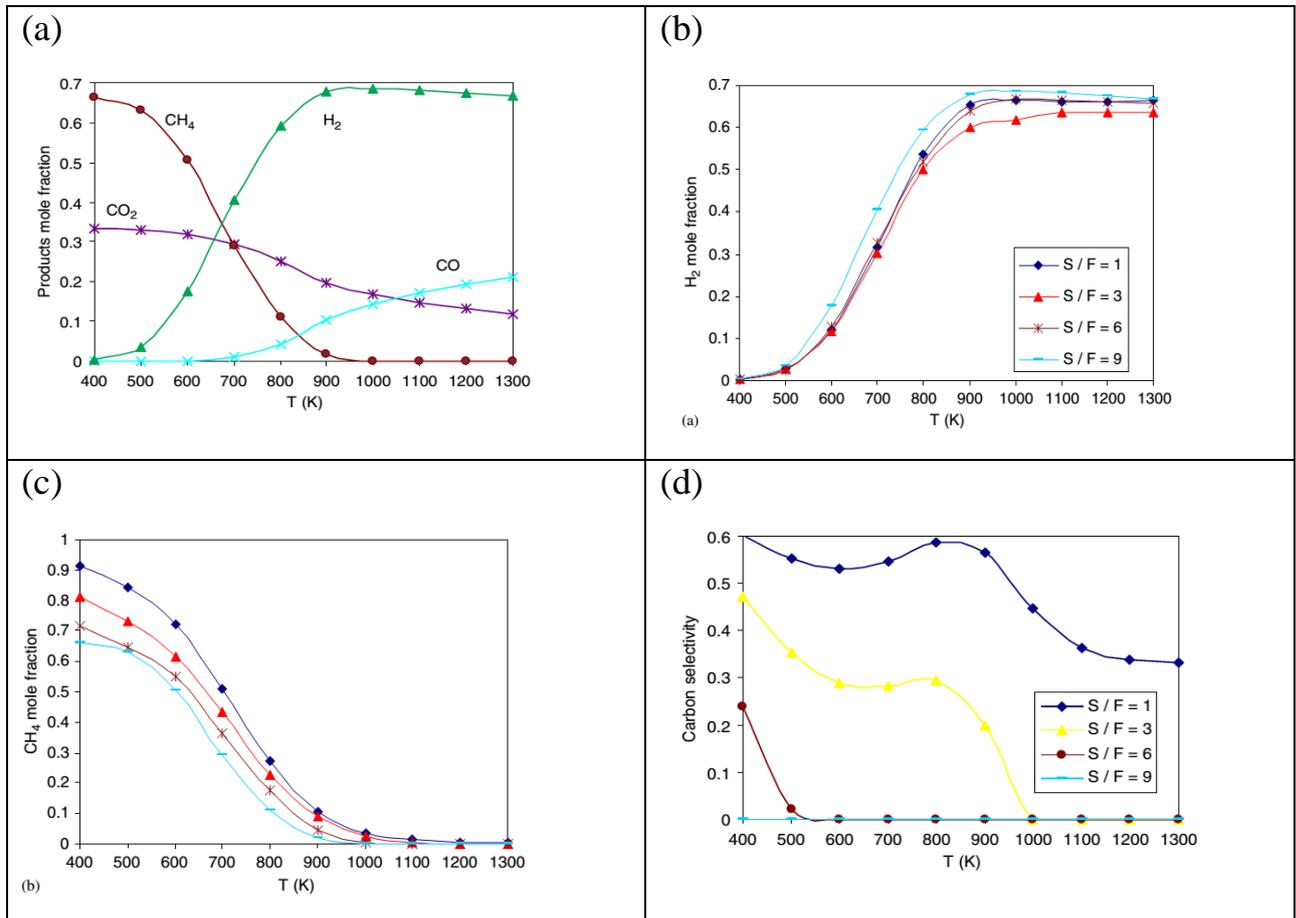


FIGURA 2.5: Reforma a vapor de acetona – (a) efeito da temperatura na composição de equilíbrio dos produtos em $V/C = 9/1$; (b) efeito da variação taxa de V/C em equilíbrio para o H_2 ; (c) efeito da variação taxa de V/C em equilíbrio para o CH_4 ; (d) efeito da variação taxa de V/C em equilíbrio para a seletividade de carbono. Fonte: reimpresso de VAGIA e LEMONIDOU, p. 216 e 217, 2007 com permissão da editora Elsevier.

Segundo VAGIA e LEMONIDOU (2007), a análise do efeito de temperatura, apresentada na Figura 2.5 (a), mostrou que a acetona é reformada em temperaturas menores que 500K a uma mistura gasosa de H_2 , CO_2 , CH_4 e CO com a composição variável, cujo aumento de temperatura favoreceu a formação de H_2 , atingindo o rendimento máximo na faixa de temperatura entre 900K a 1000K, e diminuição na formação de CH_4 .

Por outro lado, a análise do efeito de variação da razão V/C, na Figura 2.5 (a), (b) e (c), mostrou que o aumento no rendimento de H₂ e diminuição na formação de CH₄ estão relacionados ao aumento na razão V/C, o mesmo podendo ser notado quanto à formação de carbono sólido, que ao contrario, tem a seletividade diminuída com o aumento na razão V/C.

Portanto, com base nesses resultados, em reações de RVA, é favorável trabalhar em faixas de temperaturas acima de 500K e razões de V/C maiores do que 6, a fim de minimizar a formação de carbono sólido e CH₄. É importante ressaltar, entretanto, que o aspecto cinético também altera o rendimento dos produtos, além do tipo de catalisador utilizado, algo que não foi levado em conta na pesquisa de VAGIA e LEMONIDOU (2007).

Em relação à superfície catalítica na RVA, SUN et al. (2013) por meio de cálculos DFT descreveram as principais etapas e intermediários envolvidos na RVA em nanopartículas de Co. A Figura 2.6 (a) e (b) apresenta os gráficos de rotas reacionais em função da barreira energética envolvida na formação dos principais intermediários na RVA na superfície de Co.

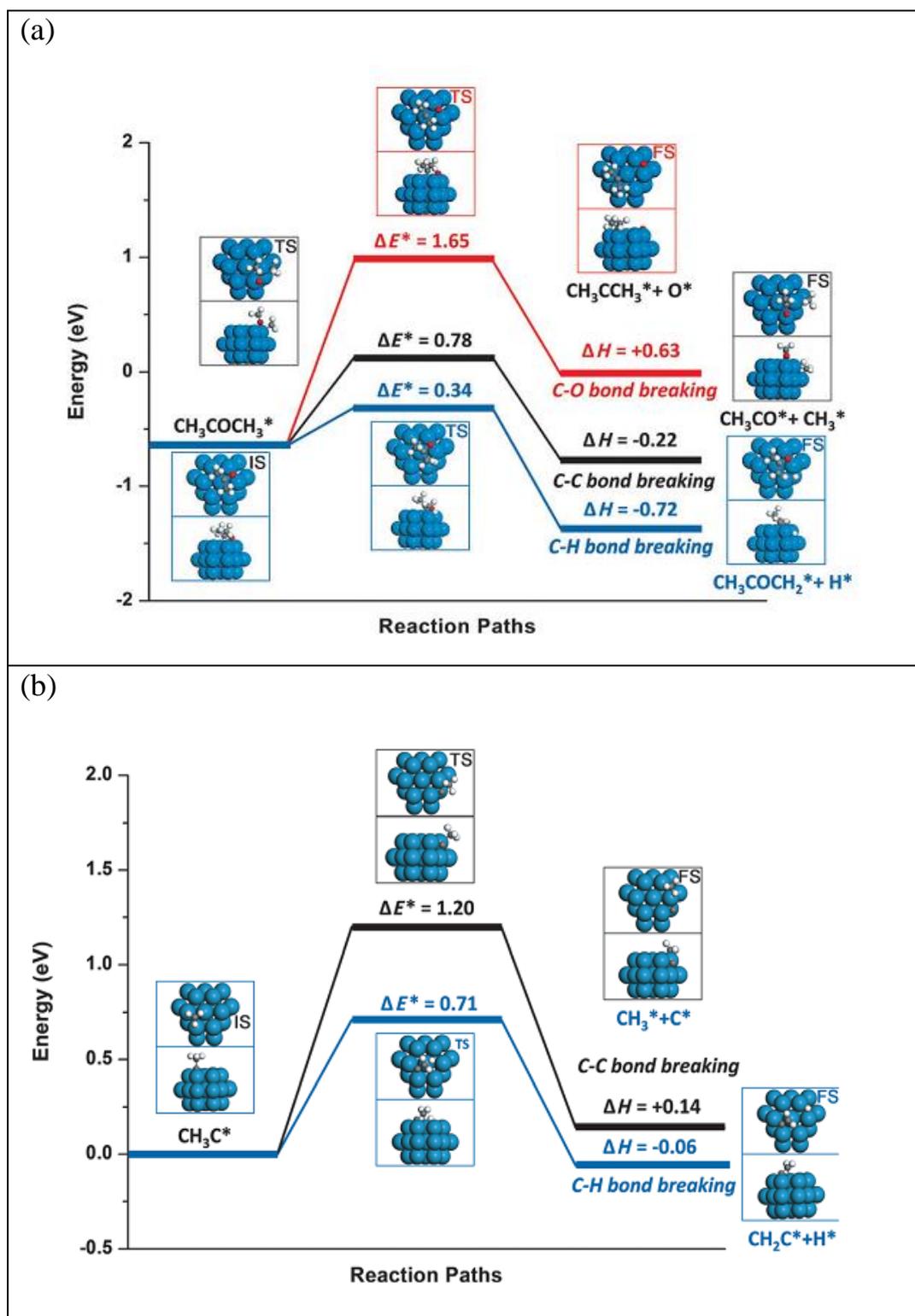


FIGURA 2.6: Etapas iniciais da quebra das ligações da acetona adsorvida em Co. (a) a quebra da ligação C-H é termodinamicamente e cineticamente mais favorável. (b) a quebra da ligação C-H no intermediário do que a quebra da ligação C-C no intermediário CH_3C^* , o que indica que a formação de CH_3^* é menos comum. Fonte: reimpresso de SUN et al., p. 1301, 2013 com permissão da editora John Wiley and Sons.

A partir dos cálculos, SUN et al. (2013) concluíram que a alta seletividade para o hidrogênio na RVA no catalisador de Co é uma consequência da quebra preferencial de uma única ligação C-H na molécula de acetona na primeira etapa após a adsorção de acetona na superfície catalítica.

Em relação às barreiras energéticas de 0,78eV e 1,65eV associadas com a quebra das ligações C-C e C-O, observadas na Figura 2.6 – (a), a quebra das ligação C-H da acetona é mais viável que apresenta a barreira energética de 0,3eV.

Dessa forma, a acetona adsorvida na configuração $\eta^2(\text{C},\text{O})$, inicialmente decompõe-se em intermediários CH_3COC^* através de três quebras consecutivas da ligação C-H de um grupo final CH_3^* . O CH_3COC^* , por sua vez, prefere dissociar em $\text{CH}_3\text{CC}^* + \text{O}^*$ através da quebra da ligação C-O que apresenta barreira energética de 0,94eV. Então o intermediário CH_3CC^* se dissocia em $\text{CH}_3\text{C}^* + \text{C}^*$ por meio da primeira quebra da ligação C-C com uma barreira de 1,15eV (HARRIS, 1993; SUN et al., 2013).

Foi observado também a partir dos gráficos apresentados na Figura 2.6, que ao invés da quebra da ligação C-C, CH_3C^* adicional decompõe-se em CH_2C^* e CHC^* através da quebra de duas ligações C-H, e apesar de haver dois grupos CH_3 na molécula de acetona, a facilidade com que a ligação C-H pode ser quebrada em relação às ligações C-C limita a formação de espécies CH_3^* , e, portanto, o recobrimento da superfície de nanopartículas de Co com CH_3^* é baixa e consequentemente a formação de CH_4 pela hidrogenação de intermediários CH_3^* é suprimida (SUN et al., 2013).

Os cálculos demonstraram também que a dissociação da água pelo Co é muito fácil, pois as barreiras para a primeira e segunda quebra da

ligação O-H da molécula de água em Co é de apenas 0,44 e 0,6 eV, o que sugere que a água possa ser facilmente transformada em O* atômico nas nanopartículas de Co e liberando H₂, o que foi demonstrado também por JONES et al. (2008) na Figura 2.4.

Além disso, a reação de O* na superfície com C* e CH_x* geraram fragmentos a partir da decomposição, levando a formação de CO. Pelo fato de CO ligar-se fortemente a nanopartículas de Co com barreira energética de 1,72eV e devido a oxidação do CO, a barreira energética é um pouco menor para o CO₂ com barreira de energia de 0,15eV, que se torna o principal produto CO_x durante a RVA.

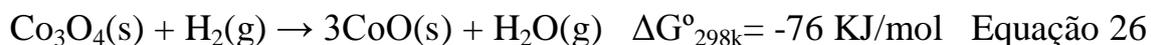
Portanto, com base nesses esboços teóricos sobre os mecanismos de reações envolvidos nas reformas a vapor do metano e acetona, nota-se que o Co e o Ni apresentam propriedades distintas quanto às rotas reacionais e formação de intermediários, além de diferentes propriedades de oxi-redução, que influem diretamente no rendimento dos principais produtos de reforma a vapor.

2.3 A relação entre as propriedades de oxi-redução dos catalisadores à base de Ni e Co e dos reagentes nos caminhos reacionais na reforma a vapor de acetona

Numa reação catalítica que envolve reagentes com propriedades de oxi-redução e nanopartículas metálicas, a oxidação do metal dependerá da natureza do metal e reagentes, temperatura e tamanho das partículas.

Os catalisadores de Co preparados a partir de Óxido de Cobalto III, ao serem reduzidos com H₂ em faixas de temperaturas entre

473 e 673K leva o cobalto ao processo de redução em duas etapas, descritas nas Equações 26 e 27, com o óxido de cobalto II (CoO) agindo como intermediário (ÁVILA-NETO, 2012):



Foi mostrado termodinamicamente que em condições de reforma a vapor de etanol a transformação de Co_3O_4 em CoO é irreversível. Assim, após a redução do Co_3O_4 , o Co deve apresentar estados de oxidação variando entre o óxido de cobalto II e o Co metálico e que em temperaturas maiores que 430K a redução de CoO em Co^0 é termodinamicamente espontânea e para temperaturas menores que 430K, a formação de CoO é favorável (ÁVILA NETO, 2012).

Por outro lado, os catalisadores de Ni preparados a partir do óxido de Ni, em condições similares à redução do Co_3O_4 , ocorre em uma única etapa, descrito na Equação 28, tornando-o mais reativo que o óxido de cobalto nas mesmas condições de temperatura de reação de reforma a vapor.



Com base nas etapas envolvidas no processo de redução dos óxidos de Ni e Co e considerando-se os resultados apresentados por JONES et al. (2008) na Figura 2.3, percebe-se que os metais Co e Ni apresentam diferentes comportamentos na presença de um forte agente redutor, o hidrogênio, e de um forte agente oxidante, a água.

Dessa forma, esses diferentes comportamentos modificam as rotas reacionais que levam a formação dos produtos de reforma a vapor, no sentido que diferentes intermediários são formados nas superfícies catalíticas de acordo com o aumento e diminuição do grau de redução desses metais na presença de H_2O , um dos principais constituintes da mistura de reforma vapor.

É importante lembrar que os metais que interagem fortemente com moléculas de água conduzem à desativação do catalisador, uma vez que a formação de óxido metálico diminui a disponibilidade de sítios ativos para a adsorção e posteriormente reforma a vapor dos intermediários formados na dissociação da molécula orgânica.

Os estudos prévios de Reforma a Vapor do Etanol feitos por LIBERATORI et al. (2007) revelaram que parte da rota reacional para o etanol depende da natureza do metal. Na reação em catalisadores de Ni/Al₂O₃ em temperaturas menores que 650K, a decomposição de etanol ocorre via o intermediário acetaldeído, o qual decompõe espécies como CH_x e CO levando a formação de misturas equimolares de CH₄ e CO. Em temperaturas maiores que 650K, a reforma a vapor ocorre via a oxidação de CO e decomposição de CH_x.

Para o catalisador Co/SiO₂, RIBEIRO et al. (2009) observaram a partir dos ensaios RVE, que a reação ocorre por um caminho diferente em temperaturas menores que 650K em relação aos catalisadores baseados em Ni. Nesse caso houve a clivagem das ligações C-C das espécies CH_x e CHO adsorvidas em baixas temperaturas, porém estes intermediários não são hidrogenadas para formar CH₄ como ocorre com os catalisadores de Ni (RIBEIRO et al., 2009).

Ainda sobre a RVE, ÁVILA–NETO et al. (2012) mostraram a partir de catalisadores à base de Co, que a formação de carbono é menor na reação de RVE com alimentação de oxigênio, pelo fato do oxigênio ser bastante eficiente na oxidação do carbono presente na superfície do catalisador, o que aumenta o grau de disponibilidade de sítios ativos, sugerindo que a razão Co²⁺/Co⁰ governa as taxas de ativação do etanol e de oxidação do carbono, o que conduz a um equilíbrio e torna o sistema mais estável.

Por outro lado, BRAGA (2012) utilizou catalisadores de Ni, NiCo e Co suportados em aluminato de magnésio em reações de reforma a vapor do etanol com o objetivo de aumentar a seletividade para o H₂ e suprimir as reações de formação de CH₄ e a formação de depósitos de carbono, levando em conta a contribuição que o Co proporciona no sentido de reduzir a formação de deposição de carbono causada pelos catalisadores de Ni, bastante reativos.

De acordo com os resultados obtidos por BRAGA (2012), foi verificado que os catalisadores bimetálicos de NiCo foram mais susceptíveis ao aumento da reatividade das espécies O e C na superfície do catalisador provavelmente pela formação da liga NiCo, o que favoreceu a oxidação do carbono.

Portanto, BRAGA (2012) citou as três principais vantagens em se utilizar catalisadores bimetálicos de Ni-Co com base em dados da literatura em reações de Reforma a Vapor: (i) o catalisador bimetálico aumenta a seletividade para o H₂ por meio da diminuição da formação de CH₄; (ii) resistência da oxidação do metal em reação; e (iii) resistência a formação de coque.

Com relação às reações de RVA utilizando catalisadores de Co, SUN et al. (2013) identificaram que as nanopartículas de Co são mais estáveis e seletivas para a RVA, sendo que a maior seletividade para H₂ (> 80%) e menor seletividade para CH₄ (< 5%) foi obtido sem evidencia de desativação de catalisador por 70h.

Esses resultados obtidos por SUN et al. (2013) foram apoiados também nos seus estudos DFT do mecanismo de RVA em Co no qual sugeriram que para a acetona a quebra da ligação C-H ao invés da ligação C-C suprimiu a formação de espécies CH₃^{*} que conduz a formação de CH₄.

Outra questão importante é que a fácil dissociação de H₂O em nanopartículas de Co desempenhou um papel duplo em melhorar a

seletividade do catalisador para o H₂ e atenuou a desativação do catalisador por meio da oxidação dos fragmentos CH* e C* para CO e CO₂.

A partir desses aspectos analisados nos catalisadores de Ni e Co na RVE, foram avaliados nesta pesquisa como as propriedades de oxirredução dos metais Ni e Co, dos reagentes - acetona, água e hidrogênio modificaram os rendimentos dos produtos de reforma a vapor de acetona por meio da formação dos diferentes intermediários.

3- OBJETIVOS

3.1 - Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades catalíticas e propor rotas reacionais para a formação de hidrogênio na Reação de Reforma a Vapor de Acetona, sobre catalisadores à base de Níquel e Cobalto.

3.2 - Objetivos Específicos

i) Correlacionar os resultados dos ensaios de atividade e distribuição de produtos formados em função da temperatura de reação, visando o entendimento das propriedades catalíticas e rotas reacionais em função da composição dos catalisadores a base de Co, Co-Ni e Ni.

ii) Identificar como a adição de hidrogênio à mistura de reforma (água/acetona) modifica as rotas reacionais, bem como as propriedades catalíticas dos catalisadores à base de Ni, Co-Ni e Co.

4- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Reagentes Utilizados

4.1.1 – Sólidos

Para a preparação do suporte $MgAl_2O_4$ foram utilizados os seguintes reagentes:

– Nitrato de Magnésio Hexahidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) – com 99% de pureza da marca Sigma – Aldrich;

Para impregnação dos metais Ni e Co, foram utilizados os sais precursores:

– Nitrato de Cobalto II Hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) – com 98% de pureza da marca Sigma – Aldrich;

Nitrato de Níquel Hexahidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) – com 99,39% de pureza da marca Sigma Aldrich.

4.1.2 - Líquidos

– Tri-sec-butilato de Alumínio (TSBA) – com 97% de pureza da marca Merck para o preparo do suporte;

– Hidróxido de Amônia (NH_4OH) com 28 – 30% de pureza da marca Sigma – Aldrich utilizado no preparo do suporte;

– Etanol (C_2H_5OH) com HPLC da marca J. T. Baker & Macron utilizado para o preparo do suporte e a impregnação a seco dos metais no suporte.

– Acetona HPLC da marca J. T. Baker & Macron utilizado como reagente nos ensaios catalíticos;

4.1.3 - Gases

Os gases utilizados nos ensaios catalíticos e tratamento dos catalisadores foram:

- Ar comprimido medicinal 99,5%
- (He) – Gás Hélio 99,999%
- (H₂) – Gás Hidrogênio 99,995%

4.2 - Preparação dos Catalisadores

4.2.1 - Preparação do Suporte Aluminato de Magnésio

Uma solução etanólica de 96,6 ml contendo 13g de TBSA foi misturada com uma solução aquosa de 13,5 ml contendo 6,8g de Mg(NO₃)₂.6H₂O num balão de fundo redondo de 500 ml. Essas quantidades foram utilizadas a fim de se obter uma razão molar de Al/Mg de 2/1.

A mistura resultante foi aquecida a 343K e mantida em refluxo por 1 hora. Logo após, foram adicionadas 7,5 ml de hidróxido de amônia, NH₄OH, ficando mais 14h em refluxo, sob agitação constante. O produto final foi seco por 48h em temperatura ambiente e mais 12h em estufa (373K). Em seguida foi calcinado a 1073K por 4h a uma taxa de 8K/min sob um fluxo de ar sintético de 150 ml/min (BRAGA, 2012).

4.2.2 - Impregnação de Ni e Co no Suporte

Para impregnação na fase ativa com Ni, Co ou NiCo, foram preparadas soluções etanólicas de Ni(NO₃)₂.6H₂O e Co(NO₃)₂.6H₂O na

proporção adequada de cada sal para que se obtivesse a massa desejada do metal de interesse de acordo com os dados da Tabela 4.1. Esta foi adicionada gota a gota em 5g de suporte contido num béquer em banho-maria. A cada pequena adição da solução, o suporte era misturado vigorosamente de forma que antes de uma nova adição o suporte estivesse seco. A temperatura do banho foi mantida a $\sim 343\text{K}$.

Após esse processo, os materiais foram colocados numa estufa e mantidos a 383K por 12 horas e em seguida calcinado à 823K por 6h à $3\text{K}/\text{min}$ sob um fluxo de ar de $150\text{ ml}/\text{min}$ (BRAGA, 2012).

TABELA 4.1- Relação dos catalisadores preparados

Catalisador	MgAl ₂ O ₄ (g)	Etanol (ml)	Sais Precursores (g)		% dos metais na fase ativa	
			Co	Ni	Ni	Co
8Ni/MgAl ₂ O ₄	5	10	---	1,04	8	---
4Ni4Co/MgAl ₂ O ₄	5	10	0,197	0,259	4	4
8Co/MgAl ₂ O ₄	5	10	1,97	---	---	8

4.3 - Técnicas de Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores 8Ni, 4Ni4Co e 8Co suportados em MgAl₂O₄ foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: DRX, RTP e TG que serão discutidos detalhadamente nos tópicos a seguir.

4.3.1 - Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X ocorre por meio do espalhamento elástico de fótons de raios X por átomos numa estrutura periódica, no qual

os raios espalhados que estão em fase resultam numa interferência construtiva (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2005). Dessa forma, em um material onde os átomos estão arranados de maneira periódica, característica presente nas estruturas cristalinas, o fenômeno de difração ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg descrita na Equação 29 (PUC-RIO, 2014; CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2005):

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad \text{Equação 29}$$

Onde: n = número inteiro

λ = comprimento de onda dos raios x incidentes

d = distância interplanar

θ = ângulo de difração

Muitos catalisadores são constituídos por pequenas partículas na fase ativa suportadas em um sólido poroso, cujas estruturas apresentam ordenamento espacial bem limitado. Assim, na caracterização de catalisadores essa técnica é aplicada com o objetivo de verificar padrões de difração utilizados principalmente para identificar fases cristalinas que estejam presentes no catalisador (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDRIET, 2005; SCHAMAL, 2011).

Nesse trabalho para a caracterização dos catalisadores foi utilizado um difratômetro Philips X'Pert, empregando radiação K_{α} do Cu de 1,54056 Å. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ de 5° à 90°, com passo angular de $0,02^{\circ}\text{s}^{-1}$ e tempo de contagem de 1s por ponto, numa geometria $\theta/2\theta$ (Bragg – Brentano) do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

4.3.2 - Redução à Temperatura Programada (RTP)

A técnica RTP é bastante aplicada na caracterização de catalisadores. Essa técnica consiste na passagem de um gás redutor, comumente H₂ diluído em gás inerte, pelo catalisador com o aumento programado de temperatura. Assim, a taxa de redução é medida continuamente pela composição do gás de saída do reator.

Portanto, a aplicação desta técnica mostra-se bastante importante no sentido de permitir determinar o intervalo de temperatura que ocorre a redução dos precursores metálicos e dos sítios ativos metálicos, revelar as possíveis interações entre metal-suporte. É importante ressaltar ainda que essa interação é comumente observada em catalisadores, nos quais o metal está presente em baixas concentrações e com alta dispersão. (SILVA et al., 2008; SCHMAL, 2011).

A Equação 30 representa uma reação empírica da redução de um óxido metálico (MO_n) pelo hidrogênio (BRAGA, 2012).



Os perfis de RTP nesse trabalho foram obtidos num equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb 2705 no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, operando em pressão atmosférica: uma massa de 150mg do catalisador calcinado foi adicionado num reator de quartzo em U, que posteriormente foi acoplado ao equipamento.

O catalisador foi aquecido a partir da temperatura ambiente a 1173K a uma taxa de 10K/min num fluxo de 30 ml/min de uma mistura de 5% H₂/N₂ (V/V). O consumo de H₂ foi medido através de um detector de condutividade térmica, previamente calibrado com uma amostra de CuO.

4.3.3 - Termogravimetria (TG)

A TG é definida como uma técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra em função da programação de temperatura (DENARI e CAVALHEIRO, 2012).

Basicamente o equipamento é composto pela termobalança, que é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que é aquecida ou resfriada. Os seus principais componentes são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle de atmosfera de forno (DENARI e CAVALHEIRO, 2012; SCHMAL, 2011).

Os objetivos para a aplicação desta técnica são diferentes e podem ser classificados em (SCHMAL, 2011):

- (i) Decomposição: perda de massa durante a calcinação;
- (ii) Combustão: perda de massa por queima de carbono;
- (iii) Redução de óxidos na presença de hidrogênio, ou oxidação na presença de oxigênio;
- (iv) Formação de coque: ganho de massa por deposição de carbono.

Análises Termogravimétricas foram realizadas nos catalisadores de Ni, Co e NiCo previamente utilizados em Ensaio de Estabilidade de RVA com o intuito de determinar as diferenças no ganho de massa por deposição de carbono. Para isso foi utilizada uma termobalança SDT Q600 da TA Instruments do Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. A temperatura foi variada da ambiente até 1273K a uma taxa de 10K/min com fluxo de ar sintético de 30 ml/min.

4.4 - Ativação dos Catalisadores

Após a etapa de calcinação dos catalisadores, os metais Ni e Co estão presentes na forma de óxidos metálicos. Assim, é necessário, que antes da reação de reforma, a amostra seja submetida ao processo de redução, também denominado de ativação.

O processo de ativação foi feito em fluxo 100 ml/min de H₂ por 1 hora com taxa de aquecimento de 10K/min em duas temperaturas: 823K e 1023K.

4.5 - Ensaios de Atividade Catalítica e Estabilidade

Os ensaios reacionais foram feitos em um reator de quartzo na Unidade de Reforma apresentada no esquema da Figura 4.7 e as condições reacionais apresentadas na Tabela 4.3.

Os efluentes da reação foram separados e identificados por um Cromatógrafo a Gás da marca Agilent, modelo 7890A. A análise da composição dos gases foi realizada empregando-se os detectores FID e TCD, e quatro colunas cromatográficas de acordo com a Tabela 4.2:

TABELA 4.2- Descrição das colunas utilizadas no cromatógrafo

Coluna	Modelo	Material	Componentes Separados
1 e 2	Plot 2-Q (19095P-Q04)	Poliestireno divinilbenzeno (DVB)	Isômeros de C1 a C3/ alcanos até C12/ CO ₂ / CH ₄ / ar-CO/ compostos oxigenados, sulfurosos e solventes
3	Molesieve (19095P-MS6)	Peneira Molecular (aluminossilicato)	O ₂ / N ₂ / CO/ NH ₄ /H ₂
4	HP-1 (19091Z-205)	100% dimetil polissiloxano	para álcoois de baixo peso molecular (< 5C)

Fonte: Agilent Technologies, 2012, p. 273, 371 e 384.

TABELA 4.3- Condições ajustadas na Unidade de Reforma para a RVA

	Água	Acetona
T (°C)	58	-2
P (KPa)	18,88	8,35
V _{He} (ml/min)	47	20
V _{vapor} (ml/min)	10,76	1,79

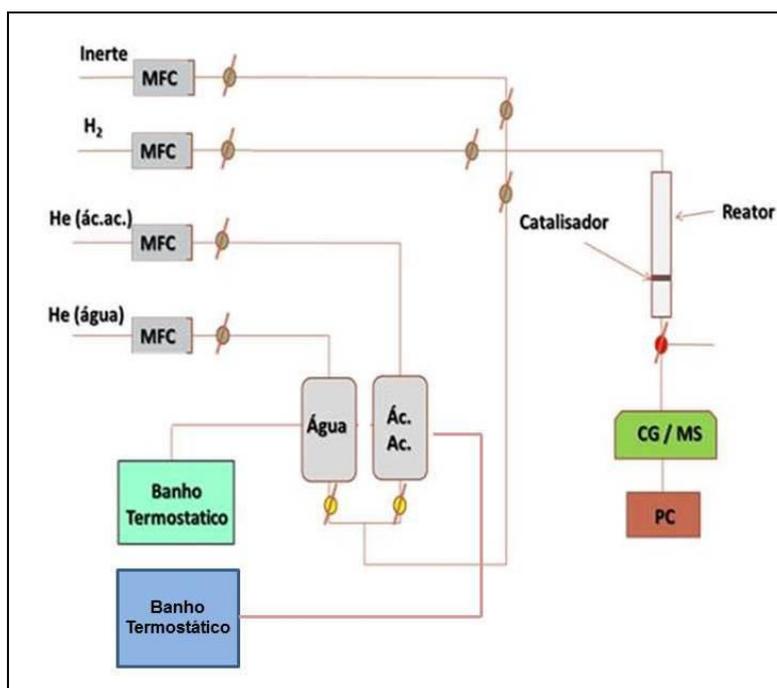


FIGURA 4.7: Esquema da Unidade de Reforma a Vapor. Fonte: Adaptado de BURACK, 2014.

O esquema apresentado na Figura 4.7 pode ser dividido em três seções: alimentação, reação e aquela em que é feita a análise.

A seção de alimentação consiste em dois saturadores, um contendo água e outro contendo acetona, conectados cada um a um banho termostático. O fluxo de hélio entra em cada saturador, arrastando cada um dos reagentes na fase vapor. Esse vapor passa pelo reator no qual contém o catalisador previamente reduzido em fluxo de hidrogênio. Após a reação, os produtos são analisados no cromatógrafo a gás.

Com a finalidade de verificar a temperatura limite para a reação de RVA catalítica sem a interferência da decomposição de acetona na fase gasosa, foi realizada a decomposição térmica de acetona com a razão $H_2O/C_3H_6O = 6$ e na faixa de temperatura de 523K até 973K.

Nos ensaios de atividade catalítica, o reator foi alimentado com uma mistura de $He/C_3H_6O/H_2O$ com as vazões ajustadas de acordo as condições estabelecidas na Tabela 4.3, mantendo-se uma razão

vapor/carbono (V/C) = 6. Após a ativação do catalisador o reator foi resfriado até a temperatura de 523K, e as reações foram feitas numa faixa de 523K até 923K.

Para o estudo do comportamento dos catalisadores mediante condições de reação desativantes foram realizados Ensaio de Estabilidade. Estes ensaios foram feitos em duas condições:

- (i) Condição 1: Aumentou-se a temperatura até 773K após ativação do catalisador e passou-se um fluxo da mistura He/C₃H₆O/H₂O seguindo parâmetros estabelecidos no Tabela 4.3 durante 4 horas.
- (ii) Condição 2: Aumentou-se a temperatura até 873K após ativação do catalisador e passou-se um fluxo da mistura He/C₃H₆O/H₂O seguindo parâmetros estabelecidos na Tabela 4.3 durante 4 horas.

Para a determinação da Conversão de Acetona e Rendimento dos Produtos, os cálculos seguiram as seguintes relações, nas Equações 31 e 32:

$$\%CH_3COCH_3_{CONVERTIDO} = 100 \cdot \frac{(CH_3COCH_3 + CH_4 + CO + CO_2) - CH_3COCH_3}{CH_3COCH_3 + CH_4 + CO + CO_2} \quad \text{Equação 31}$$

$$\%H_{2FORMADO} = 100 \cdot \frac{\text{mols de } H_2}{\text{mols } (H_2 + CH_4 + CO + CO_2)} \quad \text{Equação 32}$$

Onde: CH₃COCH₃ = número de mols de acetona que não reagiu;

H₂ = número de mols de hidrogênio produzidos;

CO = número de mols de monóxido de carbono produzidos;

CO₂ = número de mols de dióxido de carbono produzidos;

CH₄ = número de mols de metano produzidos;

(CH₃COCH₃ + CO + CH₄ + CO₂) = número total de mols de C presente na reação

(H₂ + CO + CO₂ + CH₄) = número total de mols produzidos na reação.

5- RESULTADOS E DICUSSÃO

5.1 - Difração de Raios X (DRX)

A Figura 5.8 mostra os difratogramas de DRX obtidos em função do ângulo de espalhamento (2θ) para o suporte e as amostras com carga total de metal de 8%.

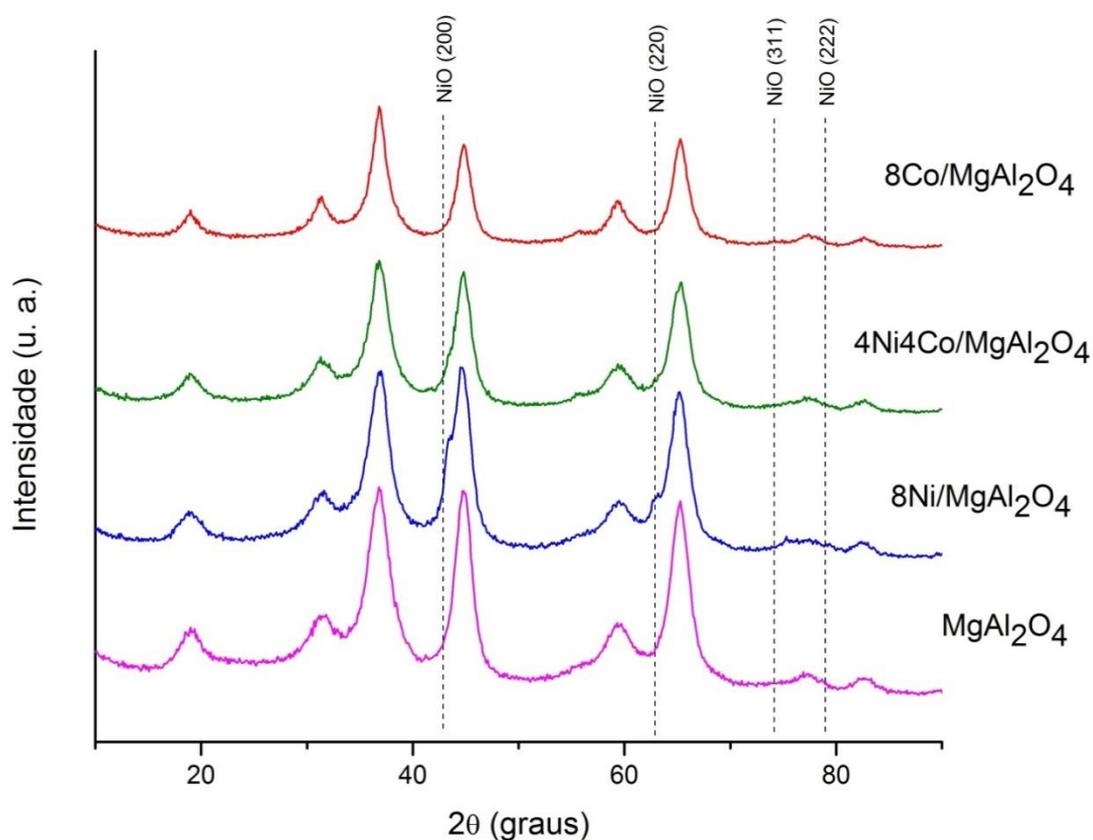


FIGURA 5.8: Difratogramas obtidos para as amostras com teor metálico total de 8% e o suporte calcinados

A comparação do difratograma do suporte, apresentado na Figura 5.8 com o difratograma padrão mostrou que o espinélio MgAl_2O_4 foi formado, não havendo a presença de fases de MgO e Al_2O_3 segregadas.

A análise dos difratogramas dos catalisadores mostraram a presença de fases de NiO cúbico de face centrado (fcc) nas regiões próximas à 40° e 60° no catalisador 8Ni/MgAl₂O₄. Os picos referentes de Co₃O₄ não pode ser distinguido dos picos relativos ao suporte pelo fato dos parâmetros de rede serem muito similares, e assim não se consegue resolver os picos relativos ao suporte e Co₃O₄ (BRAGA, 2012).

Para o catalisador bimetálico 4Ni4Co/MgAl₂O₄, observou-se a presença das reflexões devido ao NiO (200) e NiO (220). Provavelmente isso indica que o Ni está inserido na rede do óxido de Co formando uma espécie do tipo NiCo₂O₄ e devido à proximidade dos parâmetros de rede, também não foi possível distinguir tal fase das reflexões do suporte (BRAGA, 2012).

5.2 - Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Figura 5.9 mostra os perfis de redução para a série de amostras sobre MgAl₂O₄ com teor total de 8% de metal.

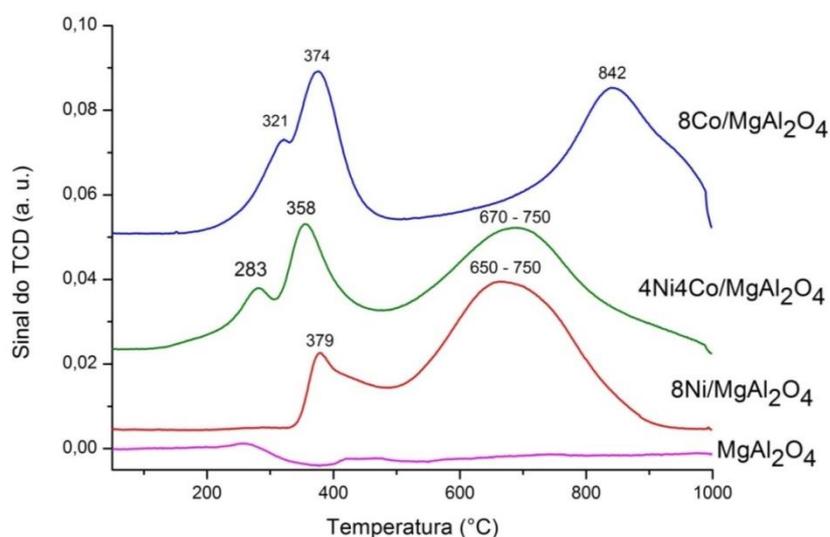


FIGURA 5.9: Perfis de Redução para as amostras 8Ni, 4Ni4Co e 8Co suportadas em MgAl₂O₄.

A técnica de RTP é aplicada em catalisadores heterogêneos para indicar as temperaturas nas quais ocorrem a redução dos óxidos metálicos, bem como o grau de interação do óxido metálico com o suporte, visto que em temperaturas na faixa de 200 até 400°C os picos de baixa intensidade é um indicativo de baixa interação do óxido metálico com o suporte, ou seja, provavelmente o óxido metálico esteja disperso na superfície do suporte.

Em contrapartida os picos intensos e largos em regiões de temperatura acima de 600°C geralmente são atribuídos a fortes interações com metais e suportes, formando os aluminatos (BRAGA, 2012).

Esses resultados mostram-se bastante importantes para o estudo das rotas reacionais envolvidas na RVA, visto que a ativação da molécula de acetona e sua respectiva dissociação e reforma, estão associadas à disponibilidade e distribuição de sítios ativos na superfície do suporte, ou seja, ao grau de redução do óxido metálico.

Observa-se que a redução da amostra 8Ni/MgAl₂O₄, na Figura 5.9, em temperaturas na região de 650 a 750°C pode indicar uma maior interação do metal com o suporte. O pico região próximo à 400°C é um indicativo de uma baixa interação do NiO com o suporte, o que favorece a redução de Ni²⁺ para Ni⁰, resultados similares foram descritos por PARIZOTTO (2003) para as amostras de NiO/Al₂O₃.

O catalisador 8Co/ MgAl₂O₄, na Figura 5.9, mostrou dois picos expressivos relativos à redução do Co₂O₄ em duas etapas: entre 321°C e 374°C tem-se a redução do Co³⁺ a Co²⁺ e posteriormente a redução para Co⁰, reações descritas nas Equações 26 e 27.

LUCRÉDIO (2007) demonstrou que picos de baixa intensidade na região de 250°C até 400°C são referentes a estas duas etapas de redução do óxido de cobalto III e que picos de alta intensidade na região acima de 800°C como o que aparece na Figura 5.8 é devido à formação de

estruturas de aluminatos de Co e Mg, considerados uma fase termicamente estável.

No catalisador bimetálico 4Ni4Co, na Figura 5.9, observam-se picos de baixa intensidade nas regiões de 283 e 358°C, que segundo REMON et al. (2013) podem ser associados tanto a redução do Co_3O_4 , que ocorre em duas etapas de acordo com as Equações 26 e 27, quanto a redução do NiO, descrita na Equação 28, uma vez que é provável ter havido a formação da liga Ni-Co. Para as regiões de 670 a 750°C a intensidade do pico indica mais uma vez uma baixa dispersão dos óxidos de Co e Ni, uma vez que certamente houve a formação dos aluminatos de Ni e Co.

Portanto com base nesses resultados, devido aos diferentes graus de redução dos catalisadores, os ensaios de RVA foram feitos em duas temperaturas de redução dos catalisadores: 550°C e 750°C com a finalidade de analisar o quanto a redução dos óxidos metálicos afetam as rotas reacionais de reforma e no rendimento dos produtos.

5.3 - Avaliação Catalítica

5.3.1 - Decomposição Térmica da Acetona

A Figura 5.10 apresenta a distribuição de produtos formados na reação na ausência do catalisador, na razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OCH}_3 = 6$ e tempo de residência de $1,41 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ similar aos utilizados nos ensaios catalíticos.

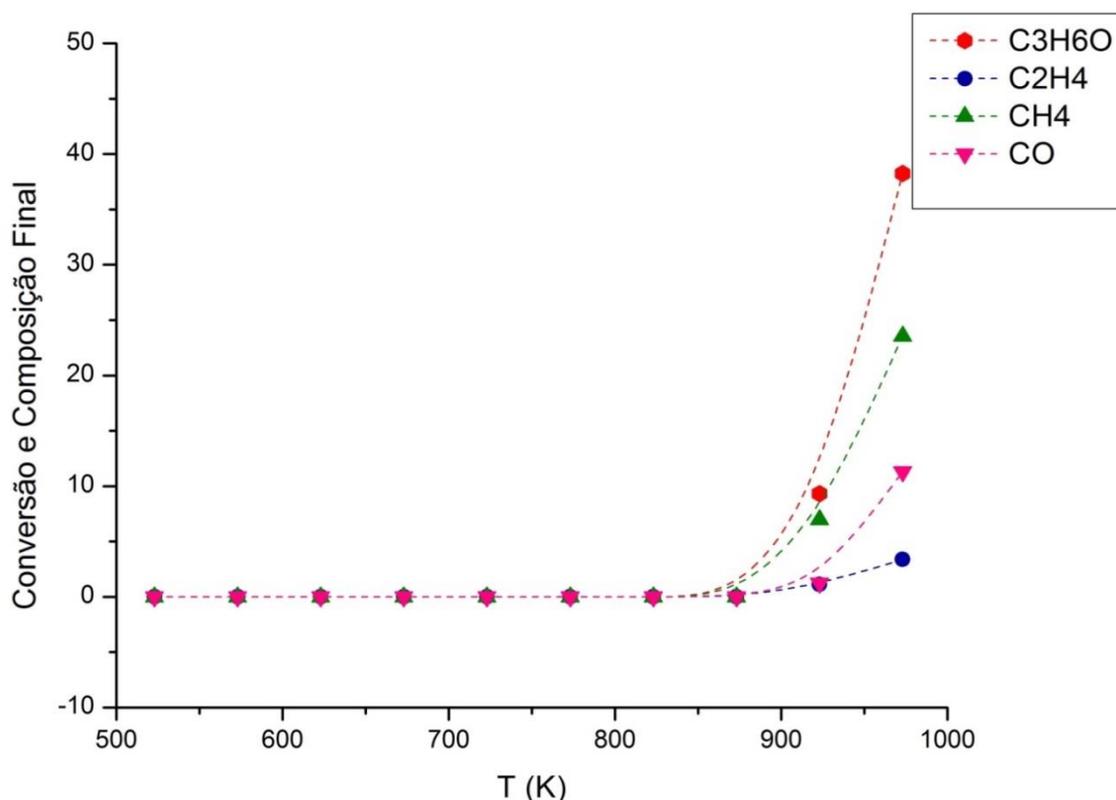


FIGURA 5.10: Efeito da temperatura na conversão de acetona em fase homogênea. Razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6$, $F_{\text{acetona}} = 0,08 \text{ ml/min}$ e $P_{\text{acetona}} = 8,35 \text{ KPa}$.

O resultado apresentado na Figura 5.10 mostra que não há conversão significativa até 873K, temperatura na qual iniciou a decomposição de vapor de acetona, com a formação de C_2H_4 , CH_4 e CO .

Estes resultados estão de acordo com o descrito por HARRIS et al. (1973) e por VAGIA e LEMONIDOU (2008) ao estudarem a decomposição de acetona na presença e ausência de Ni, no qual verificaram que na decomposição térmica de acetona, os principais produtos, CH_4 e CO , e em menores quantidades o C_2H_4 aumentaram até atingir a estabilidade a partir de 985K, via o intermediário ceteno, como descrito na Equação 11.

RICE e VOLLRATH (1929) anteriormente demonstraram experimentalmente que o intermediário ceteno, em altas temperaturas decompõe-se formando CH_4 , CO e pequenas quantidades de C_2H_4 .

Esses resultados indicam também que a RVA catalítica pode ser realizada em faixas de temperatura de até 873K sem que ocorra a decomposição de acetona em fase gasosa.

5.3.2 - Ensaio de Atividade e Estabilidade

Os ensaios de RVA foram realizados utilizando os catalisadores $8\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $4\text{Ni}_4\text{Co}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ e $8\text{Co}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ com a razão $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = 6/1$. Os resultados de conversão da acetona e distribuição de produtos versus a temperatura de reação para os catalisadores reduzidos a 823K são apresentados na Figura 5.11. Os resultados obtidos com os respectivos catalisadores reduzidos a 1023K são mostrados na Figura 5.12.

Os catalisadores após a redução foram resfriados até 523K em fluxo de He, sendo trocada pela composição de RVA.

Analisando as duas Figuras, 5.11 e 5.12, observa-se que em baixas temperaturas, cerca de 573K, somente CO_2 é formado, indicando que uma fração dos metais Ni ou Co foram oxidados pela água e ao mesmo tempo sendo reduzido pela acetona.

ÁVILA – NETO et al. (2012) descreveram resultados similares com os experimentos de reforma a vapor do etanol acompanhados por XANES, nos quais verificaram que em catalisadores baseados em Co após a redução e exposição à mistura de reagentes água/etanol, o grau de oxidação do Co inicialmente aumentou com a temperatura de reação até aproximadamente 573 K e em seguida para temperaturas maiores do que

573K o grau de redução do cobalto aumentou devido a redução pelo etanol do CoO inicialmente formado.

Dessa forma, a partir dos resultados obtidos por ÁVILA – NETO et al. (2012), supõe-se que a formação de CO₂ nas temperaturas próximas à 573K, seguiu a seguinte rota reacional, descritas nas Equações 33 a 36, que demonstra que os catalisadores previamente reduzidos foram oxidados pela água e em seguida, com o aumento de temperatura, foram novamente reduzidos pela acetona, o que resultou na formação de CO₂ e posteriormente na ativação e dissociação da molécula de acetona.



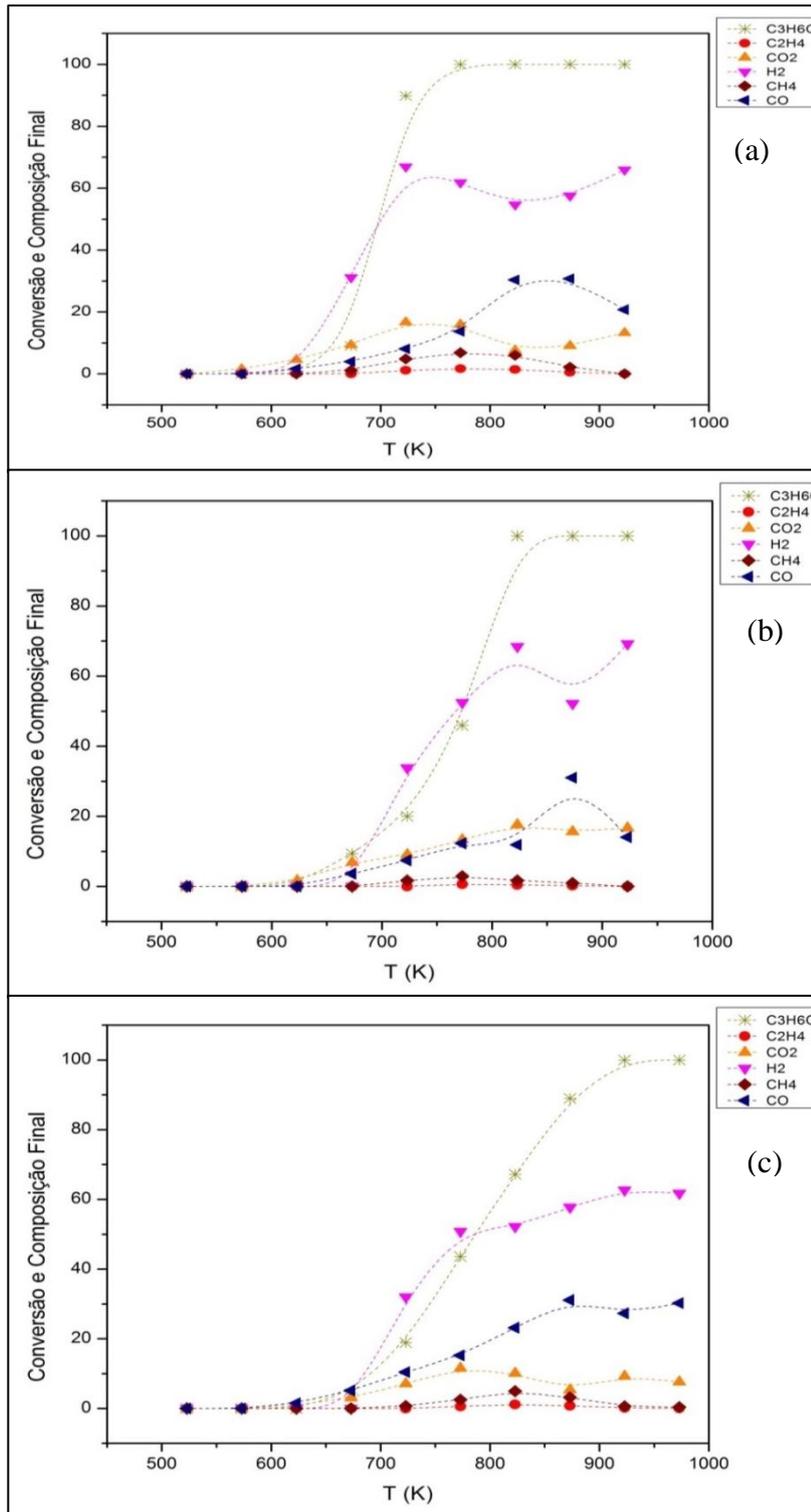


FIGURA 5.11: Ensaio RVA com catalisadores na T_R de 823K: (a) catalisador 8Ni/MgAl₂O₄; (b) catalisador 4Ni4Co/ MgAl₂O₄; (c) catalisador 8Co/ MgAl₂O₄.

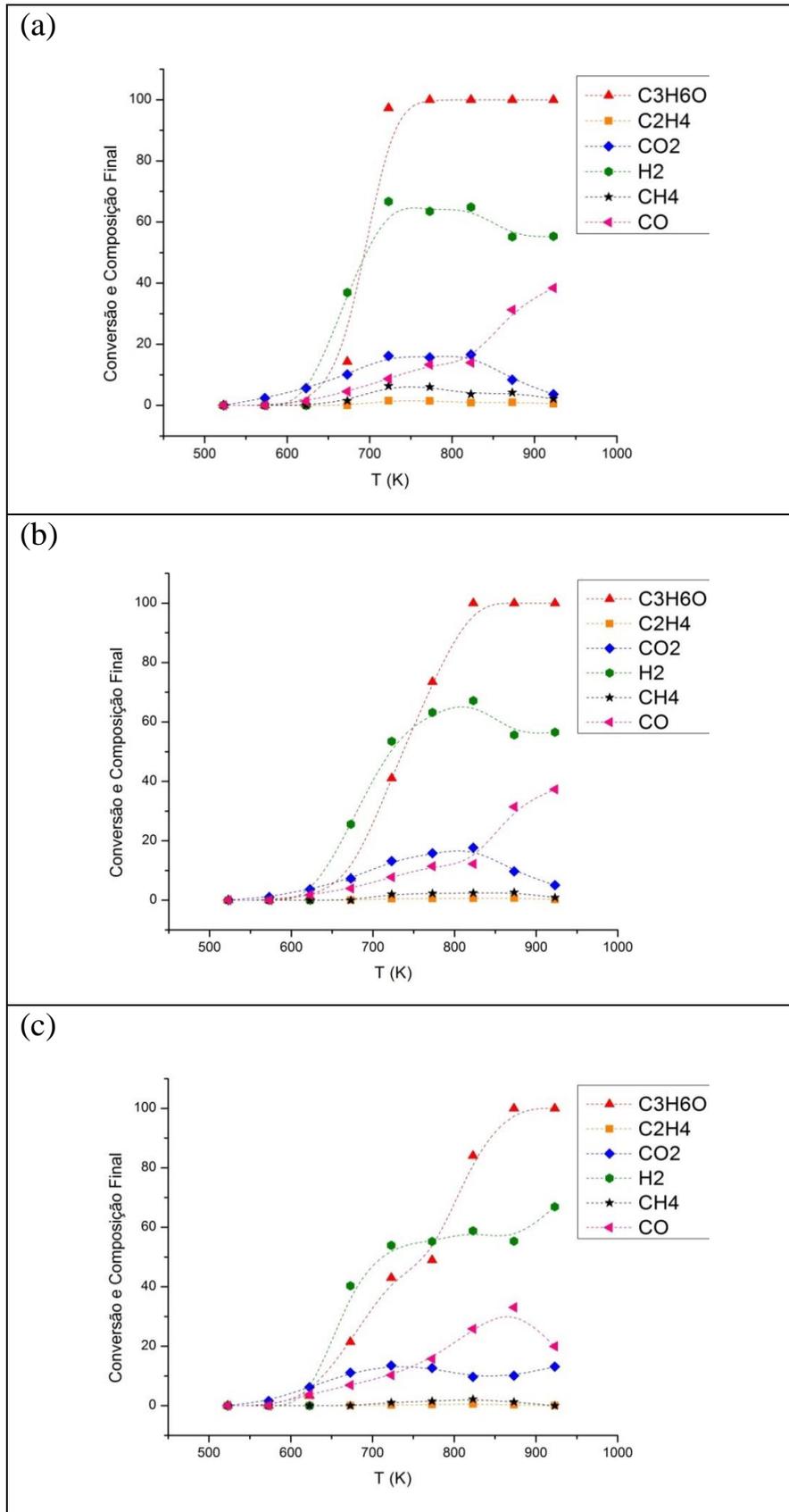


FIGURA 5.12: Ensaios RVA com catalisadores na T_R de 1023K: (a) catalisador 8Ni/MgAl₂O₄; (b) catalisador 4Ni4Co/ MgAl₂O₄; (c) catalisador 8Co/ MgAl₂O₄.

Em temperaturas próximas à 823K, tanto na Figura 5.11 quanto na Figura 5.12, os gráficos referentes à distribuição dos produtos versus temperatura da RVA para os catalisadores de Ni ou Co descreve um aumento abrupto nos rendimentos de CO e CO₂ juntamente com o H₂ e em menores quantidades o CH₄ e C₂H₄ nessa região.

Segundo HARRIS et al. (1973) e LIU et al. (1994), a adsorção de acetona nos metais pode ocorrer em duas configurações principais: η^1 (O)-(CH₃)₂CO ou/e η^2 (C,O)-(CH₃)₂CO, sendo que para a última configuração (η^2) como a mais favorável, ocorre uma competição entre dessorção e decomposição de produtos H₂ e CO e em menores proporções de CO₂ e CH₄.

Comparando-se os resultados para a RVA e as considerações sobre a adsorção na acetona, foram estabelecidos os seguintes pontos de partida para a análise dos caminhos reacionais, bem como os possíveis intermediários formados após a ativação da molécula de acetona na superfície catalítica:

- i) Parte do CO e CO₂ podem ser formados pela redução do óxido metálico como descritos nas Equações 31 a 34;
- ii) Parte do CO e CO₂, e em menores proporções o CH₄ e C₂H₄ pode ser formado através da quebra das ligações C-C ou C-H e a subsequente reação de oxidação dos intermediários da reação de reforma;

Por outro lado, em temperaturas superiores à 800K, foram observados nas Figuras 5.11 e 5.12, em catalisadores contendo Ni, o aumento no rendimento de CO e diminuição do rendimento de CO₂ e H₂, resultantes da Reação de Shift Reversa, descrita na Equação 12. A exceção foram os catalisadores de Co, que provavelmente ainda não se encontravam totalmente reduzidos pela acetona nessa faixa de temperatura.

Para confrontar os resultados da RVA em catalisadores de Ni e Co, mostrados nas Figuras 5.11 e 5.12, foram realizados ensaios

adicionando-se a mistura reacional C_3H_6O/H_2O uma alta concentração de H_2 , um forte agente redutor, para verificar a distribuição dos produtos nas diferentes temperaturas de reforma.

Os resultados obtidos de conversão da acetona e distribuição dos produtos em função da temperatura de reação sob alta concentração de H_2 são mostrados na Figura 5.13.

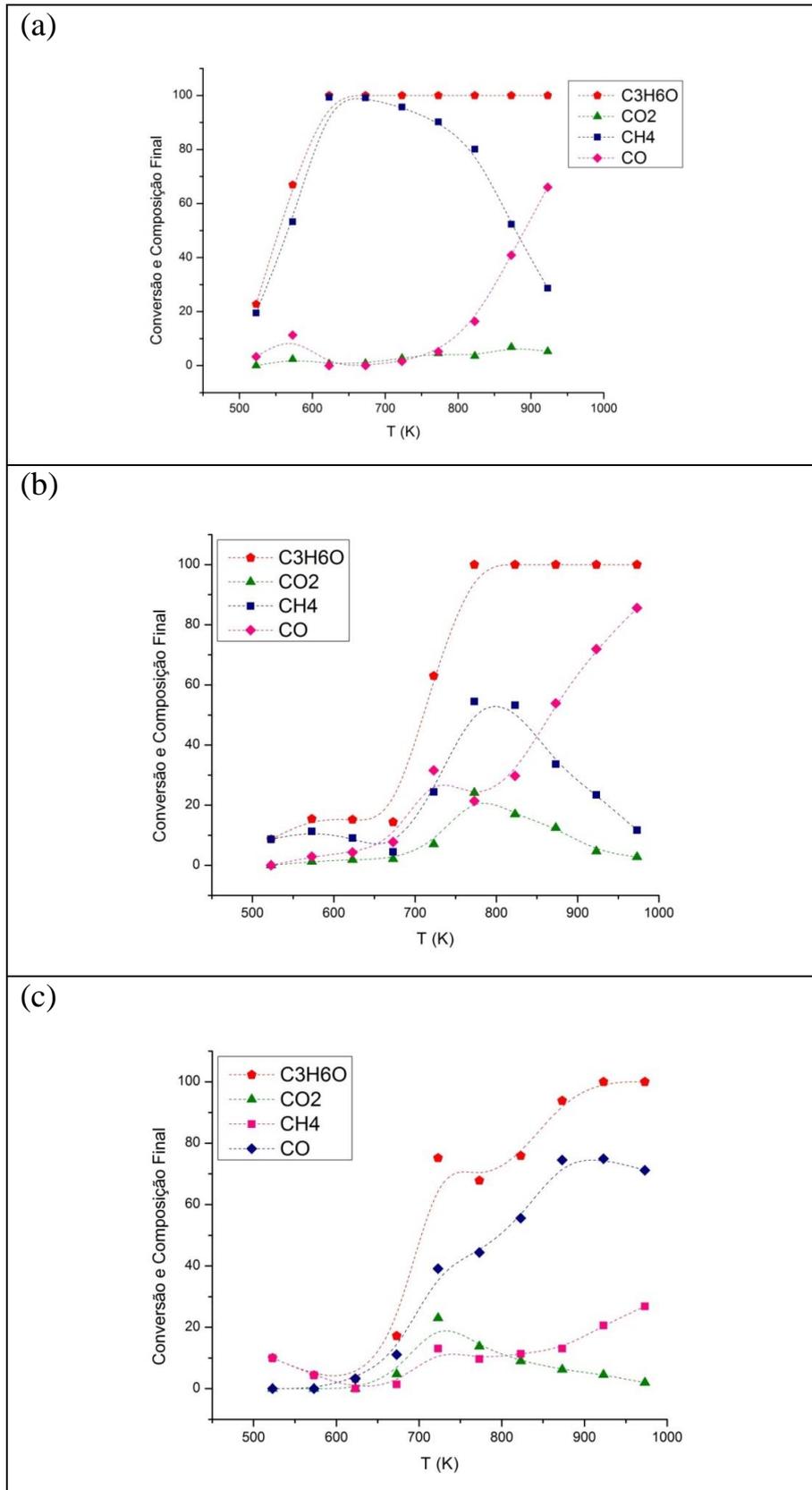


FIGURA 5.13: Ensaio RVA com catalisadores na T_R de 1023K com H_2 : (a) catalisador 8Ni/MgAl₂O₄; (b) catalisador 4Ni4Co/ MgAl₂O₄; (c) catalisador 8Co/ MgAl₂O₄.

Diferentemente da RVA em catalisadores de Ni e Co com a mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COCH}_3$, com a adição de H_2 , a distribuição de produtos se deu de forma distinta, observando-se os seguintes aspectos:

- (i) Nos catalisadores de Ni, Figura 5.13 (a), a acetona foi ativada em temperaturas próximas à 500K, devido a redução do NiO pelo H_2 , com a formação de CH_4 , e posteriormente a CO e CO_2 ;
- (ii) Nos catalisadores contendo Co, Figura 5.13 (b) e (c), a acetona foi ativada em temperaturas próximas a 700K, observando-se também a formação de CH_4 , CO e CO_2 com rendimentos mais baixos à medida que aumentou a carga de Co.

XIAOFENG et al. (2000), STEEN et al. (2005) e SAIB et al. (2006) afirmam que na reação catalítica envolvendo reagentes com as propriedades oxi-redução e nanopartículas metálicas, a oxidação do metal dependerá da natureza do metal e dos reagentes, temperatura e tamanho das partículas de metais, cuja oxidação dos metais é favorecida com a diminuição do tamanho da partícula.

Logo, de acordo às análises dos resultados da RVA na ausência de H_2 , Figuras 5.11 e 5.12, e na presença de H_2 , Figura 5.13, as diferentes distribuições dos produtos é um demonstrativo de que diferentes caminhos reacionais são seguidos nos catalisadores de Ni e Co em função dos diferentes graus de redução dos metais Ni e Co, e formação de intermediários a partir da dissociação da molécula de acetona ativada na superfície catalítica.

Na RVE em catalisadores de Ni, LIBERATORI et al. (2007) descreveram que a formação de acetaldeído se deu a partir da oxidação dos intermediários $^*\text{CH}_x$ e CH_3CO^* resultante da ativação e dissociação de etanol na superfície catalítica. Contudo, esse produto não foi observado na RVA com os catalisadores de Ni e Co, o que indica que não houve a formação de intermediários do tipo $^*\text{CH}_x$ e CH_3CO^* .

SUN et al. (2013) estudaram através de cálculos por DFT a decomposição da acetona adsorvida sobre nanopartículas de Co. Verificam que a barreira de energia associada com a quebra da ligação C-C para a formação de $\text{CH}_3\text{CO}^* + ^*\text{CH}_3$, com barreira de energia de 078 eV é maior que para a quebra da ligação C-H para a formação $\text{CH}_3\text{COCH}_2^* + ^*\text{H}$ com barreira de energia de 0.34 eV.

Os autores demonstraram também que a quebra consecutiva da ligação C-H resulta na formação das espécies CH_3COC^* como intermediário, o qual favorece a quebra da ligação C-O para formar $\text{CH}_3\text{CC}^* + \text{O}$ com barreira energética de 0.67 eV em vez da dissociação em $\text{CH}_3\text{CO}^* + \text{C}^*$ com barreira de energia de 0.94 eV, o que pode ser observado na Figura 2.6 (a).

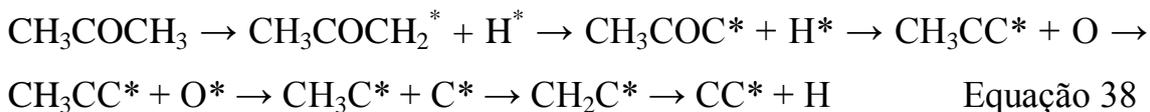
Estes resultados teóricos são consistentes com os resultados experimentais nos quais não foi observada a formação de acetaldeído em baixa temperatura e, portanto, a formação do intermediário CH_3CO^* não deve ser favorecida.

Os resultados de DFT proposto por SUN et al. (2013) descritos na Figura 2.6 (b) demonstram também que a dissociação de CH_3CC^* em $\text{CH}_3\text{C}^* + \text{C}^*$ é favorecida através da quebra da ligação C-C. A espécie CH_3C^* formadas apresentam o caminho de decomposição favorecido onde tem-se duas etapas consecutivas de quebra da ligação C-H para a formação da espécie CHC^* , seguindo a rota descrita na Equação 37, e finalmente teria a formação de C^* sobre a superfície do cobalto.



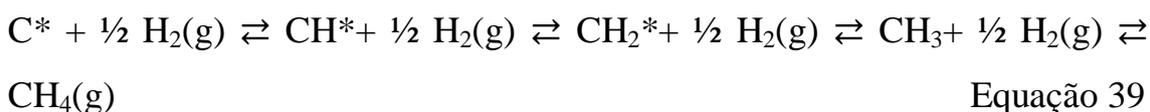
Portanto, a partir dos resultados de cálculos de DTF e os resultados experimentais, foi sugerido que a quebra da ligação C-H é mais fácil em relação à quebra da ligação C-C nas primeiras etapas na decomposição da acetona e na reforma da acetona é esperado a

decomposição da acetona via um mecanismo pirolítico como descrito na equação 38.



Considerando o mecanismo pirolítico mostrado na equação 38, é razoável que a formação de CH_4 ocorre via hidrogenação de C^* , isso em um meio reacional com alta concentração de H_2 , como é o caso dos resultados apresentados na figura 5.13.

Analisando os resultados de DFT, as energias totais com as temperaturas para a decomposição de CH_4 sobre Ni mostrados por BENGAARD et al. (2002) e JONES et al. (2008), observamos que a reação reversa pode ser descrita de acordo com a Equação 39.



De acordo a rota reacional de hidrogenação do intermediário C^* descrito na Equação 39, Jones et al. (2008) mostraram a partir do gráfico DFT apresentado na Figura 2.4, que o caminho reacional seguido pelos intermediários presentes na superfície de Ni em diferentes faixas de temperatura são diferentes, com a formação de CH_4 a partir da hidrogenação de C^* em baixas temperaturas devido ao abaixamento da barreira energética dessa reação nessa faixa de temperatura.

Dessa maneira, pode-se concluir com base nessas discussões, que a reforma a vapor de acetona na presença e ausência de H_2 em catalisadores de Ni, Figuras 5.12(a) e 5.13(a), houve a formação de intermediários C^* após a ativação e dissociação da molécula de acetona, contudo a hidrogenação desse intermediário foi favorável na RVA com alta concentração de H_2 , o que resultou no aumento de CH_4 nessa reação.

Ressalta-se também que o H_2 adicionado à RVA acelerou a redução do NiO e CoO presente nos catalisadores de Ni e Co, devido ao fato do H_2 ser um agente redutor mais forte que CH_3COCH_3 , o que tornou a ativação e dissociação da molécula de acetona mais rápida e em temperaturas mais baixas em relação à RVA apenas na mistura contendo H_2O e CH_3COCH_3 .

A formação de C_2H_4 ou $CH_2=CH_2$ por meio da hidrogenação de espécies como CH_2C^* está de acordo com dados de DFT para a ativação de C_3H_6O em catalisadores de Co proposto por SUN et al. (2013).

Considerando que a formação de espécies CH_3^* através da quebra de ligações C-C não é favorecida em nanopartículas de Co, esperava-se que a hidrogenação de espécies CH_3^* para espécies CH_4 fosse fortemente suprimida em alta concentração de H_2 nos catalisadores de Co.

Contudo, foi observado na Figura 5.13 (b) e (c), que houve a formação de CH_4 a partir da hidrogenação de C^* , só que diferentemente do catalisador de Ni, o processo ocorreu em temperaturas maiores que 700K.

Esse comportamento diferenciado dos catalisadores de Co foram demonstrados a partir de cálculos DFT da Reforma a Vapor de CH_4 e apresentados na Figura 2.3 por JONES et al. (2008). Foi explicado que os catalisadores de Co interage fortemente com intermediários O^* e OH^* resultantes da dissociação da água.

Dessa maneira, a maior parte dos sítios ativos presentes nos catalisadores de Co provavelmente são ocupados pelas moléculas de H_2O , o que dificulta a adsorção da molécula de acetona, e posteriormente a sua dissociação em temperaturas menores que 700K na RVA mesmo em alta concentração de H_2 .

Para avaliar a quantidade de carbono depositada foram realizados ensaios de estabilidade nas temperaturas de 500°C e 600°C na razão $H_2O/C_3H_6O = 6$ no período de 4 horas. Após as reações foram

realizadas análises termogravimétricas nas amostras. Os termogramas com perdas de massa para todas as amostras são mostrados na Figura 5.14.

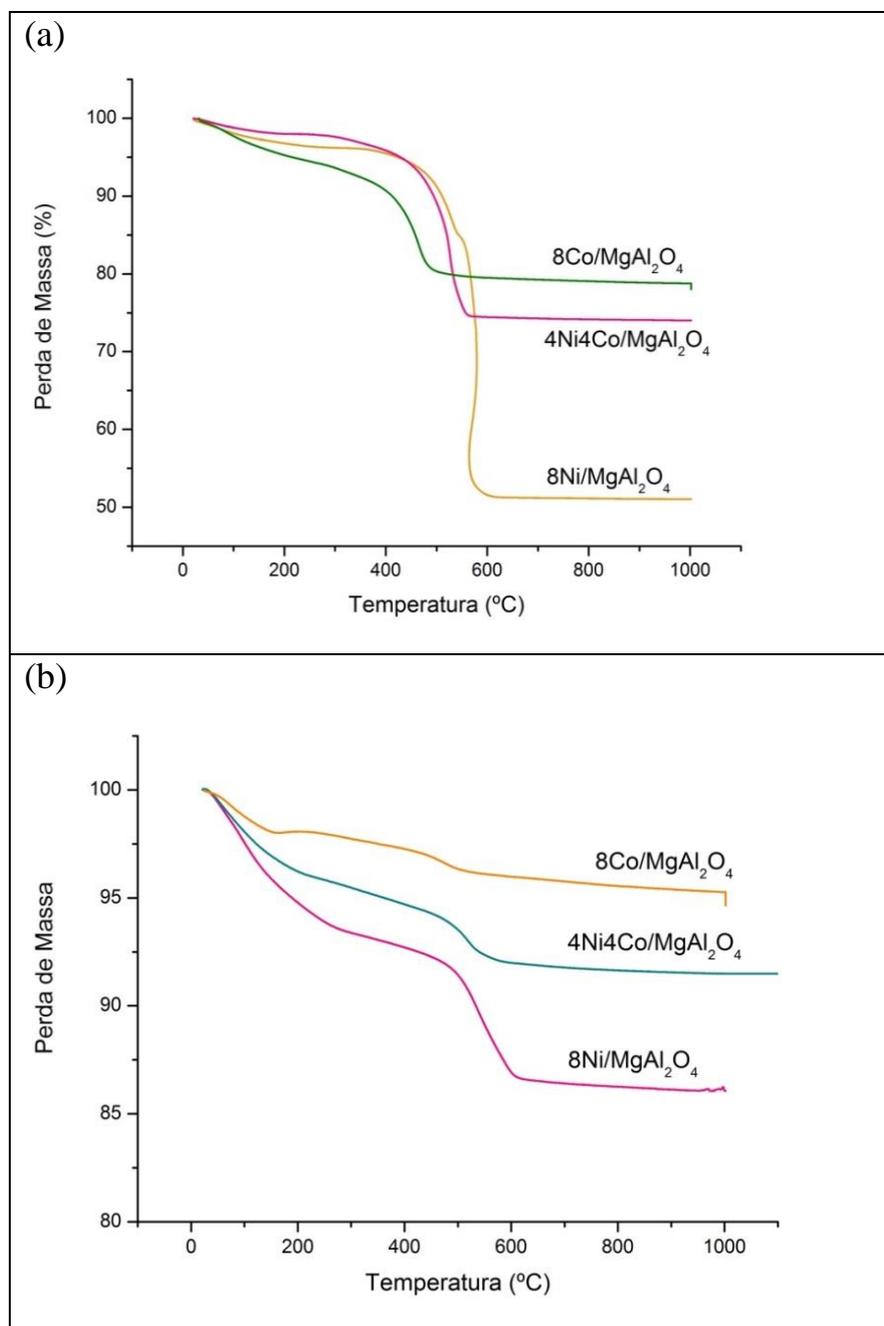


FIGURA 5.14: TG realizadas nas amostras Ni-Co/MgAl₂O₄ após teste de estabilidade em 500 e 600°C. (a) Curva de perda de massa em função da temperatura – estabilidade em 500°C; (b) Curva de perda de massa em função da temperatura – estabilidade em 600°C.

A partir da análise dos termogramas nos testes em 500°C, Figura 5.14 (a), observa-se que há uma primeira perda por volta de 200°C que está relacionada à presença de umidade e outras impurezas nos catalisadores. O mesmo foi observado nos ensaios em 600°C, Figura 5.14 (b).

Na região entre 250°C a 550°C, Figura 5.14 (a), ocorreu a combustão de carbono, que foi maior no catalisador 8Ni/MgAl₂O₄ e menor no catalisador 8Co/MgAl₂O₄. Esse mesmo fato foi notado também nos ensaios feitos à 600°C.

Fatores como tamanho da partícula de metal, temperatura e presença ou não de oxigênio influenciam na formação de depósitos de carbono durante as reações de reforma a vapor (TRIM, 1999; BENGAARD et al, 2002; PARIZOTTO, 2003; LIBERATORI et al, 2007; VAGIA e LEMONIDOU, 2008; HU et al, 2008; NAVARRO et al, 2013;).

Os resultados apresentados na Figura 5.14 estão de acordo com dados da literatura no qual mostram por meio de testes de estabilidade que catalisadores de Ni são mais propensos a formação de filamentos de carbono durante as reações de reforma a vapor, e catalisadores de Co são menos propensos (TRIM, 1999; BENGAARD et al, 2002).

Conforme discutido anteriormente, que a RVA ocorre via um mecanismo pirolítico, as razões apontadas para a maior deposição de carbono na superfície de Ni na RVA se deve possivelmente a um desequilíbrio entre as etapas de ativação da acetona e oxidação do carbono formado.

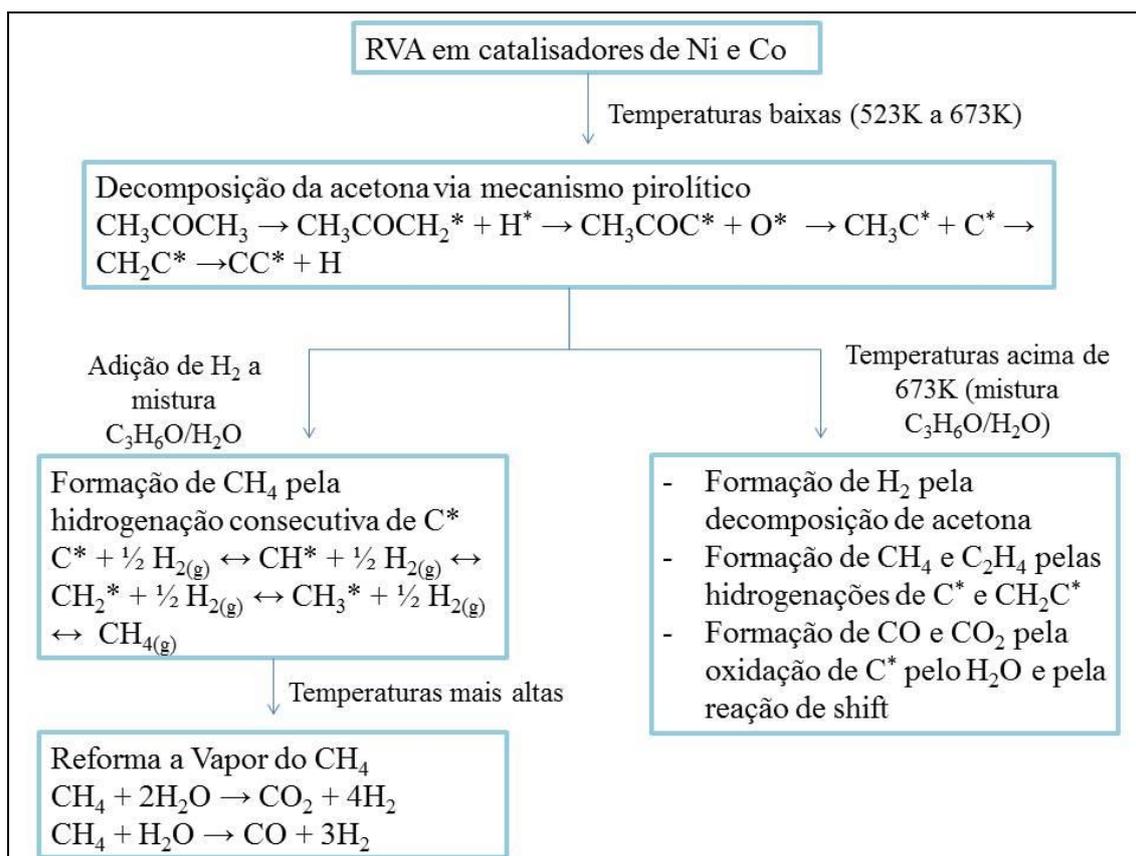
No caso dos catalisadores de Co a menor deposição de carbono poderia ser devido ao Co adsorver mais fortemente o O e OH⁻ do que qualquer outro metal utilizado em reações de reforma, fato demonstrado por JONES et al. (2008).

Logo, à medida que aumenta o teor de Co nos catalisadores de Ni utilizados nesse trabalho, houve diminuição na formação de coque que provavelmente pela maior concentração de O* na superfície do catalisador.

Essas características apresentadas pelo Co, assim como nos resultados de TG de RVA, Figura 5.14, foram observados também por ÁVILA NETO et al. (2012) em ensaios de RVE em atmosfera oxidativa em catalisadores de Co no qual observaram que com a adição de oxigênio a deposição de coque foi suprimida.

Em contrapartida, verificaram também que houve um aumento na deposição de carbono com o aumento da taxa de Co^{2+}/Co , concluindo que as propriedades de oxi-redução do Co são fatores determinantes na formação de coque. Por meio de estudos termodinâmicos de oxidação e redução simultânea de pequenos cristaltos de Co mostraram que a energia livre padrão de formação de $\text{Co} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CoO}$ e $\text{CoO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ depende da morfologia do cristalito cuja oxidação do metal é favorecida com a diminuição de temperatura e tamanho da partícula do metal.

Portanto, a partir da exposição dos resultados e comparação com os dados da literatura, a RVA em catalisadores contendo Ni e Co seguem diferentes caminhos reacionais de acordo com as condições de reação como a faixa de temperatura, a adição de reagentes como H_2 à mistura de reforma a vapor e as propriedades de oxi-redução dos metais presentes nos catalisadores e os reagentes, como esquematizado no Quadro 5.4.



QUADRO 5.4: Representação das rotas reacionais envolvidas na RVA em catalisadores de Ni e Co suportados em MgAl₂O₄ com T_R = 1023K com e sem H₂ na mistura C₃H₆O/H₂O. Fonte: elaborado pela autora da pesquisa.

6- CONCLUSÕES

Foram observados que a RVA em catalisadores de Ni e Co suportados em MgAl_2O_4 resultou numa mistura de gases de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e deposição de carbono em diferentes proporções de acordo com a carga total de Ni e Co presentes nesses catalisadores.

Os estudos teóricos baseados em cálculos termodinâmicos e DFT propostos por autores como BENGAARD et al. (2002), JONES et al. (2008) e SUN et al. (2013) partindo da Reforma a Vapor de CH_4 e CH_3COCH_3 em diferentes superfícies metálicas, bem como, os estudos experimentais de reforma a vapor do etanol feitos por LIBERATORI et al. (2007) e ÁVILA-NETO et al. (2012) foram fundamentais para a compreensão das diferentes rotas reacionais e formação de intermediários na RVA em catalisadores de Ni e Co de acordo com as suas propriedades de oxi-redução.

Foram observados a partir da análise dos gráficos da Figura 5.11 e 5.12 para a reação de RVA nos catalisadores de Ni e Co que após a ativação e dissociação das moléculas de acetona em sua superfície catalítica, provavelmente ocorreu a quebra sucessiva das ligações C-H da molécula de acetona pela rota pirolítica nas temperaturas mais baixas de RVA, com a formação de intermediários C^* na superfície do catalisador e liberação de H_2 a partir do intermediário H^* resultante do rompimento da ligação C-H de acetona.

Posteriormente, esses intermediários C^* foram oxidados pela água na RVA realizada na ausência de H_2 , levando a formação de CO e CO_2 . Devido à baixa concentração de H_2 , apenas uma parte dos intermediários C^* foram hidrogenados, o que resultou no baixo rendimento de CH_4 e C_2H_4 .

Na RVA com a adição de alta concentração de H_2 , demonstrados pelos gráficos da Figura 5.13, os intermediários C^* formados foram simultaneamente hidrogenados, o que conduziu ao alto rendimento de CH_4 , e posteriormente em temperaturas mais altas, uma parte desses fragmentos foram oxidados a CO e CO_2 pela água.

Por outro lado, as diferenças dos resultados apresentados pelos catalisadores contendo alta carga de Ni e alta carga de Co em relação a faixa de temperatura de ativação da molécula de acetona, na Figura 5.13, foram explicadas com base nas propriedades de oxi-redução desses dois metais pela água.

Foi demonstrado pelos cálculos DFT que o Co adsorve mais facilmente a molécula de água do que o catalisador de Ni , que por sua vez é mais propenso à adsorção da molécula orgânica.

Portanto, os catalisadores de Co são mais facilmente oxidados pela água em relação aos catalisadores de Ni , e assim, a ativação da molécula de acetona em catalisadores de Co é mais propensa em temperaturas mais altas de reação, o que pode explicar os diferentes caminhos reacionais envolvidos na formação dos produtos de reforma nos catalisadores de Ni e Co , visto que foi demonstrado que o intermediário nesses dois catalisadores é o mesmo, C^* .

7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhor elucidar as rotas reacionais envolvidas na RVA com catalisadores de Ni-Co/MgAl₂O₄ propõe-se:

- Caracterizar os catalisadores por Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier do CO Adsorvido (DRIFTS-CO) com o objetivo de obter informações referentes à composição Ni²⁺ - Ni⁰; NiO – CoO;
- Conseguir informações sobre o tamanho das partículas dos catalisadores oxidados e reduzidos por meio de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e Alta Resolução;

Realizar estudos similares de RVA utilizando agentes promotores no suporte como óxido de cério e lantânio.

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A. J. **Efeito da adição de CeO₂ no catalisador Ni/Al₂O₃ aplicado as reações de reforma a vapor com dióxido de carbono no metano.** Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2007. Dissertação de Mestrado, 106p.

AGILENTE TECHNOLOGIES. **GC and GC/MS** – your essential resource for columns & supplies. Canadá, 2012. 608 p.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A: General*, **176**: 159 - 176, 1999.

ÁVILA – NETO, C. N. **Sobre a Estabilidade dos catalisadores de cobalto suportados durante a reforma do etanol.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2012. Tese de Doutorado, 169p.

ÁVILA – NETO, C. N.; et al. Understanding the stability of Co-supported catalysts during ethanol reforming as addressed by in situ temperature and spatial resolved XAFS analysis. *Journal of Catalysis*, **287**: 124-137, 2012.

BENGAARD, H. S.; NØRSKOV, J.K.; SEHESTED, J.; CLAUSEN, B. S.; NIELSEN, L. P.; MOLENBROEK, A. M.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts. *Journal of Catalysis*, **209**: 365 – 384, 2002.

BIMBELA, F.; OLIVA, M.; RUIZ, J.; GARCÍA, L.; ARAUZO, J. Hydrogen production via catalytic steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil using nickel-based coprecipitated catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 14476 - 14487, 2013.

BRAGA, A. H. **Catalisadores Bimetálicos de Co e Ni aplicados à Reforma a Vapor do Etanol: propriedades de oxi-redução na resistência à deposição de carbono.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, 2012. Dissertação de mestrado, 134p.

BUENO, J. M. C. et al. Desenvolvimento de processos inovadores para a produção de biocombustíveis a partir de matérias primas renováveis – Relatório parcial Ano 2. São Carlos, 2013. 57p.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of modern Catalysis and Kinetics**, 2005. Disponível em: <http://dabirbook.com/uploadedfiles/files/1/book/f6235b4395d0ead2a00155084a13c21d.pdf>.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management*, **49**: 2106 – 2116, 2008.

DENARI, G. B.; CAVELHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica** – material de apoio. São Carlos: USP – Instituto de Química São Carlos, 2012. 48 p.

DEUTSCHMANN, O et al. **Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, 1-110.

FARIAS, R. R. **Uma Análise das Reações Químicas Homogêneas e Elementares via Método de Monte Carlo**. Jequié, Universidade Estadual da Bahia, 2012. 54p.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J.C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*, **189**: 2 – 27, 2012.

FRANCO, T. V. **Análise Termodinâmica das Reações de Reforma do Metano e do GLP para a Produção de Hidrogênio**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFU, 2009. Dissertação de Mestrado, 74p.

GARCIA, L.; FRENCH, R.; CZERNIK, S.; CHORNET, E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. *Applied Catalysis A: General*, **201**: 225–239, 2000.

GOYAL, N.; PANT, K. K.; GUPTA, R. Hydrogen production by steam reforming of model bio-oil using structured Ni/Al₂O₃ catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 921 – 933, 2013.

HARRIS, P. S.; BAKER, R. T. K.; BIRCH, R. A. The formation of carbon deposits from decomposition of acetone over nickel. *Carbon*, **11**: 531-539, 1973.

HU, X.; LU, G. Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni–Co metal catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **261**: 43–48, 2007.

- HU, X.; LU, G. Investigation of the steam reforming of a series of model compounds derived from bio-oil for hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental*, **88**: 376 – 385, 2009.
- HU, X.; ZHANG, L.; LU, G. Pruning of the surface species on Ni/Al₂O₃ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, **427-428**: 49-57, 2012.
- JONES, G.; JAKOBSEN, J. G.; SHIM, S. S.; KLEIS, J.; ANDERSSON, M. P.; ROSSMEISL, J.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T.; HELVEG, S.; HINNEMANN, B.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.; NØRSKOV, J. K. First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts. *Journal of Catalysis*, **259**: 147–160, 2008.
- KONIECZNY, A.; MONDAL, K.; WILTOWSKI, T.; DYDO, P. Catalyst development for thermo catalytic decomposition of methane to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**: 264 – 272, 2008.
- LAI, X.; GOODMAN, D. W. Structure – reactivity correlations for oxide - supported metal catalysts: new perspectives from STM. *Journal of Molecular Catalysis*, **162**: 33 – 50, 2000.
- LIBERATORI, J. W. C.; RIBEIRO, R. U.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. .M. C. Steam reforming of ethanol on supported nickel catalysts. *Applied Catalysis a: General*, **327**: 197 – 204, 2007.
- LIU, Z. M.; VANNICE, M. A. The surface chemistry of acetone on a Pt foil. *Surface Science*, **316**:337-348, 1994.
- LUCRÉDIO, A. F. **Aplicação de catalisadores de níquel e cobalto preparados via precursores do tipo hidrocalcita nas reações de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma oxidativa do metano.** São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química – USP, 2007. Tese de Doutorado 127f.
- MARQUES, A. N.; AUGUSTO, A. F.; MONTEIRO, P. F. **O Hidrogênio como Vector Energético nos Transportes.** Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2004. 61p.

NAVARRO, R. M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen production reactions from carbon feed stocks: fossil fuels and biomass. *Chemical Reviews*, **107**: 3952-3991, 2007.

NAVARRO, R. M.; GUIL-LOPEZ, R.; GONZALEZ-CARBALLO, J. M.; CUBERO, A.; ISMAIL, A. A.; AL-SAYARI, S. A.; FIERRO, J. L. G. Bimetallic MNi/Al₂O₃-La catalysts (M = Pt, Cu) for acetone steam reforming: Role of M on catalyst structure and activity. *Applied Catalysis A: General*, **474**: 168 – 177, 2013.

NAVARRO, R. M.; GUIL-LOPEZ, R.; ISMAIL, A. A.; AL-SAYARI, S. A.; FIERRO, J. L. G. Ni- and PtNi – catalysts supported on Al₂O₃ for acetone steam reforming: Effect of the modification of support with Ce, La and Mg. *Catalysis Today*, **xxx**: xxx–xxx, 2014. (Article in press).

OASMAA, A.; MEIER, D. Norms and standards for fast pyrolysis liquids. *Journal. Analytical Applied Pyrolysis*, **73**: 323 – 334, 2008.

PARIZOTTO, N. V. **Reforma a Vapor do Metano sobre catalisadores de Ni/Al₂O₃**: estrutura superficial dos catalisadores com promotores de resistência à deposição de carbono. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2003. Dissertação de Mestrado, 92p.

PEÑA, M. A.; GÓMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New Catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, **144**: 7-57, 1996.

PUC-RIO. **Difração de Raios X e Método de Rietveld**. Rio de Janeiro: PUC, 2014. Disponível em: http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6377/6377_3.PDF

REMÓN, J.; MEDRANO, J. A.; BIMBELA, F.; GARCÍA, L.; ARAUZO, J. Ni/Al–Mg–O solids modified with Co or Cu for the catalytic steam reforming of bio-oil. *Applied Catalysis B: Environmental*. **132– 133**: 433–444, 2013.

RIBEIRO, R. U.; LIBERATORI, J. W. C.; WINNISHOFER, H.; BUENO, J. M. C.; ZANCHET, D. Colloidal Co nanoparticles supported on SiO₂: Synthesis, characterization and catalytic properties for steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **91**: 670–678, 2009.

RICE, F. O.; VOLLRATH, R. E. The thermal decomposition of acetone in the gaseous state. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **15**: 702-705, 1929.

RODRIGUEZ, J. A.; HANSON, J. C.; FRENKEL, A. I.; KIM, J. Y.; PÉREZ, M. Experimental and theoretical studies on the reaction of H₂ with NiO: role of O vacancies and mechanism for oxide reduction. Journal of the American Chemical Society, **124**: 346 – 354, 2002.

SAIB, A. M.; BORGNA, A.; LOOSDRECHT, J.; BERGE, P. J.; GEUS, J. W.; Niemantsverdriet, J. W. Preparation and characterisation of spherical Co/SiO₂ model catalysts with well-defined nano-sized cobalt crystallites and a comparison of their stability against oxidation with water. Journal of Catalysis, **239**: 326-339, 2006.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SEIDL, P. R. Biomassa e Química Verde. In: VÁS JUNIOR, S. (Org.). **Biomassa para Química Verde**. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2013. p. 5-14.

SEYEDEYN-AZAD, F.; SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDING, T. Biomass to hydrogen via catalytic steam reforming of bio-oil over Ni-supported alumina catalysts. Fuel Processing Technology, **92**: 563–569, 2011.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. **Caracterização de Materiais Catalíticos**. São José dos Campos, Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – INPE, 2008. Tese de Doutorado, 66p.

SILVA, M. I. T. **Análise Termogravimétrica (TGA)**. Campina Grande, Disciplina Caracterização Tecnológica de Minerais – Curso de Engenharia de Minas CTRN/UFCG, 2012.

SOUZA, V.P. **Reforma a Vapor do metano sobre catalisadores de Pt-Ni/ α -Al₂O₃**: efeito das condições de síntese e do teor de Pt nas propriedades de oxi-redução, estruturais e catalíticas. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Tese de Doutorado, 176p.

STEEN, E. V.; CLAEYS, M.; DRY, M. E.; LOOSDRECHT, J.; VILJOEN, E. L.; VISAGIE, J. L. Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Re-reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures. Journal of Physical Chemical B, **109**: 3575-3577, 2005.

- SUN, J.; MEI, D.; KARIM, A. M.; DATYE, A. K.; WANG, Y. Minimizing the formation of coke and methane on Co nanoparticles in steam reforming of biomass-derived oxygenates. *Chem Cat Chem*, **5**: 1299-1303, 2013.
- TRIMM, D. L. Catalysts for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, **49**: 3 – 10, 1999.
- VAGIA, E. C.; LEMONIDOU, A. L. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**: 212-223, 2007.
- VAGIA, E. C.; LEMONIDOU, A. L. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil components over calcium aluminate supported nickel and noble metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **351**: 111-121, 2008.
- WATWE, R.M.; BENGAARD, H. S.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; DUMESIC, J. A.; NØRSKOV, J.K. Theoretical Studies of Stability and Reactivity of CH_x Species on Ni(111). *Journal of Catalysis*, **189**:16–30, 2000.
- ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, **249**: 300–310, 2007.
- ZONNEVILLE, M. C.; GEERLINGS, J. J. C.; SANTEN, R. A. Conversion of surface carbidic to subsurface carbon on cobalt (0001): a theoretical study. *Surface Science*, **240**: 253-262, 1990.

ANEXOS

A Figura 15 abaixo apresenta os resultados do estado de oxidação e composição dos catalisadores obtidos a partir dos experimentos de XANES que foram realizados em catalisadores de Ni-Co/MgAl₂O₄ durante a RVA com e sem adição de H₂. Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) para obter informações sobre o estado de oxidação dos metais nas condições de reação. Os resultados foram obtidos por combinação linear dos espectros de XANES entre as referências Ni, NiO, Co, CoO e Co₃O₄.

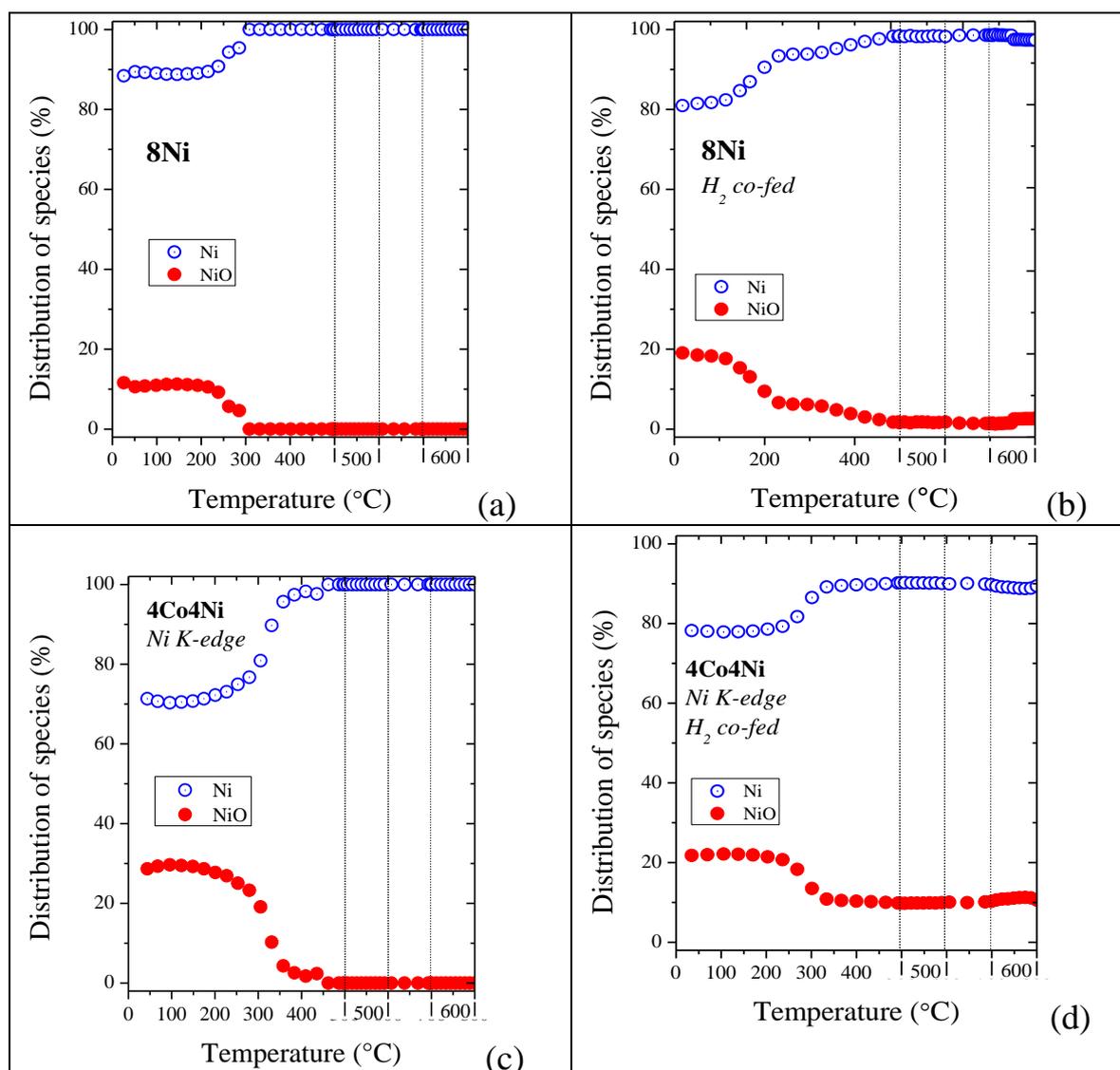


FIGURA 15: Estado de oxidação dos dos catalisadores Ni-Co/ $MgAl_2O_4$ resolvidos na temperatura quando submetidos nas condições de reação (a e c) RVA sem adição de H_2 ; (b e d) RVA com adição de H_2 na alimentação.

Estes resultados de indicam que o grau de oxidação de Ni ou Co aumentam levemente durante o aquecimento até aproximadamente 250°C. Os resultados dos ensaios de RVA, apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12, mostram que apenas o CO_2 é formado nas regiões de temperatura entre 250 à 300°C e os espectros de XANES – RVA indicam que nesta região de temperatura o grau de redução de Ni ou Co aumentam, sugerindo que os óxidos metálicos são reduzidos pela acetona ligeiramente mais

rápido do que a oxidação dos metais pela água, conforme a discussão dos resultados apresentados na dissertação.

Em temperaturas próximas de 350°C para os catalisadores de Ni e Co, mostrados nas Figuras 5.11 e 5.12, há um aumento abrupto na formação de CO e CO₂, que é seguida pela formação de H₂.

Nestas temperaturas os resultados de XANES-RVA indicam um abrupto aumento no grau de redução dos metais, demonstrando que nesta temperatura inicia a reação de reforma devido a redução do catalisador pela acetona.

Os resultados apresentados na Figura 15-b, mostram que os catalisadores de Ni são reduzidos em temperaturas mais baixa quando na presença de H₂ e os resultados de atividade, Figuras 5.11 e 5.12, revela que após a redução os catalisadores são ativos para a conversão da acetona para metano, atribuído a hidrogenação dos intermediários formados na ativação da acetona.