

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 012

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**Processos Catalíticos Associados de Conversão do
Gás Natural em Hidrogênio e Coprodutos**

Leonardo José Lins Maciel

Orientadores:

Prof. DSc. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Prof. DSc. Mohand Benachour

Prof. PhD. Fabio H. Ribeiro (externo)

Recife/PE

Nov/2012

**PROCESSOS CATALÍTICOS ASSOCIADOS DE CONVERSÃO DO GÁS NATURAL
EM HIDROGÊNIO E COPRODUTOS**
LEONARDO JOSÉ LINS MACIEL

Recife
2012

LEONARDO JOSÉ LINS MACIEL

**PROCESSOS CATALÍTICOS ASSOCIADOS DE CONVERSÃO DO GÁS NATURAL
EM HIDROGÊNIO E COPRODUTOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Reatores e Catálise

Orientadores:

Prof. DSc. Cesar A. Moraes de Abreu

Prof. DSc. Mohand Benachour

Prof. PhD Fabio H. Ribeiro (externo)

Recife
2012

Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

M152e

Maciel, Leonardo José Lins.

Processos catalíticos associados de conversão do gás natural em hidrogênio e coprodutos / Leonardo José Lins Maciel. - Recife: O Autor, 2012.

209 p., il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof^o Dr^o. Cesar Augusto Moraes de Abreu.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.

Inclui Referências e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Gás Natural. 3. Desidroaromatização. 4. Metano. 5. Hidrogênio. I. Abreu, Cesar Augusto Moraes de (Orientador). II. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG/2012- 288

LEONARDO JOSÉ LINS MACIEL

**PROCESSOS CATALÍTICOS ASSOCIADOS DE CONVERSÃO DO GÁS NATURAL
EM HIDROGÊNIO E COPRODUTOS**

Área de concentração: Reatores e Catálise

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 22 de Novembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu - UFPE
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof. Dr. Mohand Benachour - UFPE
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof. Dr. João Fernandes de Sousa - UFRN
Departamento de Engenharia Química da UFRN

Prof(a). Dr(a). Laisse Carvalho de Albuquerque Maranhão
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida
Departamento de Engenharia Química da UFPE

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente por ter me concedido sabedoria, por toda Graça ao longo deste percurso e minha Família, pais, irmãos, esposa Rosângela e filha Maria Letícia pois sem eles não chegaria a este momento.

Ao Prof. Cesar Augusto Moraes de Abreu e Mohand Benachour, pela oportunidade concedida, confiança, apoio e pelas orientações para poder desenvolver a presente pesquisa,

Ao Prof. Fabio H. Ribeiro e Nicholas Delgass da universidade de Purdue-USA , por ter compartilhado comigo de seus conhecimentos em design de catalisadores e membros do grupo de pesquisa de estudos da reação de Water Gás Shift, Damion Williams, Mayank Shekhar, Wen-Sheng Lee, Vicent Kispersky, Jorge Pazmino,

Aos Prof. Luciano e Laísse pelas orientações na metodologia da cromatografia e empréstimos dos equipamentos para a pesquisa, Professora Celmy e Alexandre Schuler por seu incentivo e ajuda.

Ao Prof. Fernando Resende pelo apoio e incentivo na adaptação nos EUA.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco pela minha formação científica nesta etapa de minha vida.

A todos os técnicos e profissionais do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC), Gilvan da hialotecnica e dos Departamentos Engenharia Química (DEQ) de Física (DF) e de Química Fundamental (DQF) da UFPE, pelo apoio nos procedimentos e análises realizadas, a Manoel da oficina.

Aos amigos Adair, Deivson, Aleks, Arnóbio, Marco, Valdério, Waldomiro, Nelson, os alunos de IC Raquel, Priscilla e Thiago.

A Comunidade Católica Canção Nova e seu conselho nas pessoas do Monsenhor Jonas Abib e Pe. Wagner Ferreira pelo apoio, oração e formação em minha ida aos EUA e meus irmãos missionários, Aline, Helder, Inaciene, Inês, Ironeide, Josenildo, Marcos, Eunice, Rosa, Rosângela, Ricardo, Maria, Sr.Gabriel, Marcia, Gabriel Filho, Marta, Margarida, Edna, Uziel e Adriana da Comunidade de Aliança, Kátia, Patrícia, Lilian, Marli, Ana Neri, Renata, Marcia Correa, Isabel Guatura da Comunidade de Vida.

A empresa Agilent Technologies nas pessoas do Fernando Camardelli e Guilherme Kiste pelo suporte na área de cromatografia gasosa

A Capes, CTPetro, CNPq pela concessão da bolsa e todo investimento respectivamente.

“Não se trata de quanto se faça e sim do amor que se põe no que é feito. Isso é o mais importante para o Deus todo poderoso”. Me. Teresa de Calcutá.

RESUMO

Produção de hidrogênio de elevadas purezas e coprodutos têm sido objeto de desenvolvimentos de tecnologias usando o gás natural como matéria-prima com processamento catalítico como a desidroaromatização (DAM) associada à reforma seca (RSM) em um leito duplo com ocorrência de coprodutos em condições não oxidativas. As produções de hidrogênio previstas objetivam a utilização do monóxido de carbono de efluentes de reformas do gás natural, via reação *water gas shift* (WGS) e o desenvolvimento de catalisadores avançados de metais preciosos em fases dispersas sobre um suporte. Como objetivo desta pesquisa pode-se citar: i) Desenvolvimento de uma tecnologia usando o gás natural como matéria-prima para produção de hidrogênio de alta pureza, e coprodutos tais como gás de síntese e acetileno como intermediários para formulação de aromáticos, principalmente o benzeno, via desidroaromatização e a reforma seca, em condições não oxidativas, com utilização de reator de leito fixo. ii) Desenvolvimento de novos catalisadores de Pt e Au (formulação e caracterização) e o estudo detalhado dos parâmetros cinéticos, mecanísticos e em diversos suportes e seus efeitos para reação de WGS. Operações de processamento do metano em reator de leito fixo nas condições: 525°C, 550°C, 575°C, 1 atm, 155-180 cm³/min, fração molar Ar :CH₄, 0,5:0,5 de metano e argônio para DAM e relação molar Ar :CH₄:CO₂, 0,57:0,27:0,16 para DAM/RSM. As operações em reator de leito fixo na presença da mistura dos catalisadores (2,60%)Mo-(0,5%)Ru/HZSM e (11,23%)Ni/ γ -Al₂O₃, como resultado principal apresentaram uma acentuada produção de acetileno (42,91%) e moderadas produções de hidrogênio e monóxido de carbono (16%-56% H₂ e 1,45% CO, 575°C). No processo catalítico de WGS foram estudados catalisadores de platina e ouro em baixas temperaturas (120°C – 300°C) para manter a conversão total de CO nas condições diferenciais abaixo de 10%. O fluxo total de entrada foi mantido constante com uma composição padrão de gás de 6,8% CO, 8,5% CO₂, 21,9% H₂O e 37,4% H₂. A temperatura foi variada numa faixa entre 20° e 30°C, para determinação da energia de ativação aparente. Aplicações de metodologia da cinética de processos catalíticos permitiram estimar valores de baixas energias de ativação (catalisador Pt: 53 kJ/mol – 63 kJ/mol; catalisador Au: 11 kJ/mol – 95 kJ/mol), os quais confirmaram os bons níveis de atividade dos catalisadores formulados para o processo WGS, com destaque para os catalisadores 2%Pt/TiO₂, 2%Au/ZrO₂ e 2%Au/TiO₂.

Palavras-Chave: desidroaromatização, reforma seca do metano, *water gas shift*, acetileno, hidrogênio, reator de leito fixo diferencial.

ABSTRACT

Production of high purity hydrogen and coproducts has been the subject of developments of technologies using natural gas as feedstock with catalytic processing as the dehydroaromatization (DAM) associated with dry reforming (RSM) in a double bed with occurrence of non-oxidative coproducts. Hydrogen production envisaged aim at the use of carbon monoxide to reform natural gas effluents, water gas shift reaction pathway (WGS) and developing advanced precious metal catalysts on stages scattered on a support. Aims of this research one can include: i) development of a technology using natural gas as a raw material for production of high purity hydrogen, and coproducts such as synthesis gas and acetylene as intermediates for preparation of aromatic hydrocarbons, primarily benzene, by dehydroaromatization and the dry reforming on non-oxidative, using a fixed bed reactor. ii) development of new catalysts of Pt and Au (formulation and characterization) and the detailed study of kinetic parameters, mechanistics and in various supports and their effects on water gas shift reaction. Methane processing operations in fixed bed reactor under the conditions: 525° C 550° C, 575° C, 1 atm, 155-180 cm³/min, Ar: CH₄ Mole fraction, 0.5: 0.5 of methane and argon for DAM and molar ratio Ar: CH₄: CO₂, 0.57: 0.27: 0.16 to DAM/RSM. Operations in fixed bed reactor in the presence of catalyst mixing (11.23%)Mo-(0.5%)Ru/HZSM-5 and (11.23%)Ni/γ-Al₂O₃, as a main result presented a sharp production of acetylene (42.91%) and moderate production of hydrogen and carbon monoxide (16-56%, H₂ and CO, 1.45% 575° C). In catalytic process of WGS catalysts were studied platinum and gold catalyst at low temperatures (120° C – 300° C) to keep the total conversion of CO differential conditions below 10%. The total flow of entry was kept constant with a standard gas composition of 6.8 %CO, 8.5% CO₂, 21.9% H₂O and 37.4% H₂. The temperature was varied in a range between 20° and 30° C, for determination of apparent activation energy. Applications of kinetic catalytic process methodology allowed estimating values of low activation energies (catalyst Pt: 53 kJmol⁻¹-63 kJmol⁻¹; catalyst Au: 11 kJmol⁻¹-95 kJmol⁻¹), which confirmed the good levels of activity of catalyst formulated to the WGS, with emphasis on the catalysts 2%PtTiO₂, 2%AuZrO₂ and 2%AuTiO₂.

Keyword: dehydroaromatization, dry reforming, water gas shift, fixed bed reactor, acetylene, hydrogen, diferencial fixed bed reactor

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Fontes de produção e aplicação do gás de síntese	38
Tabela 2.2: Estudo do efeito do suporte realizado por Zhang <i>et al.</i> (1998).	47
Tabela 2.3: Estudo do efeito do suporte realizado por Liu <i>et al.</i> (1999).	48
Tabela 2.4: Efeito do metal promotor no desempenho da reação de DAM no catalisador de Mo/HZSM-5 (VALDÉRIO, 2007)	51
Tabela 2.5: Efeito da temperatura e pressão em catalisadores variados.....	57
Tabela 2.6: Características do suporte utilizado na preparação do catalisador.	60
Tabela 2.7: Materiais utilizados no pré-tratamento da alumina, na impregnação e na calcinação do precursor.	60
Tabela 2.8: Especificações dos gases utilizados durante as etapas de redução do precursor, reação catalítica e calibração do sistema de análise.	60
Tabela 2.9: Equipamentos utilizados na preparação do precursor catalítico.....	60
Tabela 2.10: Especificações do sistema de aquecimento do reator (forno).....	61
Tabela 2.11: Condições do pré-tratamento	61
Tabela 2.12: Condições operacionais de calcinação do catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃	63
Tabela 2.13: Condições operacionais de redução do catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃	64
Tabela 2.14: Concentrações iniciais de alimentação do reator para o processo de DAM e DAM/RSM. Q=180 cm ³ /min.T=575°C	67
Tabela 2.15: Resultados da análise textural (BET-N ₂) para as aluminas <i>in natura</i> , pré-tratada, calcinada.	71
Tabela 2.16: Principais bandas de absorção na região do infravermelho referenciadas em comparação com os resultados obtidos	78
Tabela 2.17: Resultados das análises de características texturais do sistema zeolítico nas diversas fases de preparação.....	81
Tabela 2.18: Teores de carbono na superfície dos catalisadores utilizados nos processos.	84
Tabela 3.1: Catalisadores para reação de water gas-shift	117
Tabela 3.2: Mecanismo da reação WGS na literatura (S= sítio catalítico)	131
Tabela 3.2: Mecanismo da reação WGS na literatura (S= sítio catalítico) <i>continuação</i>	132
Tabela 3.2: Mecanismo da reação WGS na literatura (S= sítio catalítico) <i>continuação</i>	133
Tabela 3.3: Constantes de equilíbrio da reação WGS. Efeito da temperatura.....	135
Tabela 3.4: Energias de ativação do processo WGS. Efeito do teor de platina.....	146
Tabela 3.5: Energias de ativação do processo WGS. Comparação com a literatura.	146

Tabela 3.6: Parâmetros cinéticos do processo WGS. Ordens de reação e energias de ativação. Catalisador 2%Pt/TiO ₂ .	149
Tabela 3.7: Comparação dos valores dos parâmetros ordens de reação estimados via regressão linear simples e regressão múltipla.	151
Tabela 3.8: Energias de ativação do processo WGS. Efeito da estrutura do suporte óxido de titânio. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm.	154
Tabela 3.9: Parâmetros cinéticos para o catalisador de Au. Ordens de reação em relação aos componentes. Suportes de óxido de titânio. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm.	155
Tabela 3.10: Parâmetros cinéticos do processo WGS. Ordens de reação e energias de ativação. Catalisadores de ouro.	161
Tabela 3.11: Valores dos parâmetros estimados via regressão linear	163
Tabela 3.12: Avaliação comparativa das operações do processo WGS com os catalisadores de platina e ouro.	164
Tabela 3.13: Etapas de reação catalíticas do processo WGS com catalisador de Pt/TiO ₂ .	165
Tabela 3.14: Valores dos parâmetros de modelo da taxa de reação do processo WGS. Condições: catalisador 2%Pt/TiO ₂ , alimentação, 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm, 300°C.	169
Tabela 3.15: Comparativo dos valores das ordens de reação do processo WGS. Valores estimados via modelos e valores estimados experimentalmente. Condições: catalisador 2%Pt/TiO ₂ , alimentação, 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm, 300°C.	170
Tabela B.3.1: Estatística de Regressão	191
Tabela B.3.2 : Dados de análise de variância(ANOVA).	191
Tabela B.3.3 : Dados estatísticos	192
Tabela B.3.4: Estatística de Regressão	192
Tabela B.3.5 : Dados de análise de variância(ANOVA).	192
Tabela B.3.6 : Dados estatísticos	192
Tabela B.3.7: Estatística de Regressão	193
Tabela B.3.8 : Dados de análise de variância(ANOVA).	193
Tabela B.3.9 : Dados estatísticos	193
Tabela B.3.10: Estatística de Regressão	193
Tabela B.3.11 : Dados de análise de variância(ANOVA).	193
Tabela B.3.12 : Dados estatísticos	194

Tabela C.3.1: Catalisador de Pt/TiO ₂ a 205°C.	195
Tabela C.3.2: Catalisador de Pt/TiO ₂ a 250°C.	195
Tabela C.3.3: Catalisador de Pt/TiO ₂ a 300°C.	196
Tabela C.3.4: Catalisador de Pt/TiO ₂ com 0,2% de Pt.....	196
Tabela C.3.5: Catalisador de Pt/TiO ₂ com 2% de Pt.....	197
Tabela C.3.6: Catalisador de Pt/TiO ₂ com 6% de Pt.....	197
Tabela D.3.1: Catalisador de 2% Au/TiO ₂	198
Tabela D.3.2: Catalisador de 2% Au/ZrO ₂	198
Tabela D.3.3: Catalisador de 1,38% Au/Fe ₂ O ₃	199
Tabela D.3.4: Catalisador de 1,48% Au/ZnO.....	199
Tabela D.3.5: Catalisador de 2% Au/Anatase.	200
Tabela D.3.6: Catalisador de 2,25% Au/P25.....	200
Tabela D.3.7: Catalisador de 2,25% Au/TiO ₂	201
Tabela D.3.8: Catalisador de 2,5% Au/TiO ₂	201
Tabela D.3.9: Catalisador de 0,36% Au/ZrO ₂	202
Tabela D.3.10: Catalisador de 1,75% Au/ZrO ₂	202
Tabela D.3.11: Catalisador de 1,48% Au/ZnO.....	203
Tabela D.3.12: Catalisador de 3,55% Au/ZnO.....	203

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Mecanismo proposto por Shen <i>et al.</i> (1998) para reação de oxidação parcial do metano sobre catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃	42
Figura 2.2: (a) Impregnação do suporte catalítico (gama-alumina) em rotaevaporador; (b) Suporte impregnado.....	62
Figura 2.3: Unidade de processo reacional DAM+RSM.	66
Figura 2.4: Posicionamento dos catalisadores no interior do reator.....	66
Figura 2.5: Difratoograma de Raios-X ampliados. (a) Gama-alumina <i>in natura</i> (b) tratada termicamente; (c) Após calcinação.	68
Figura 2.6: Análises TG, DTG e DTA do precursor catalítico após impregnação da alumina com a solução de Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O.	69
Figura 2.7: Espectros de absorção na região do infravermelho para as diferentes fases de preparação do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	69
Figura 2.8: Espectros de absorção na região do infravermelho para o catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , submetido a diferentes temperaturas de reação.....	70
Figura 2.9: a)Análise MEV da superfície do catalisador antes da reação b) Análise EDS do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃	72
Figura 2.10: a)Análise MEV da superfície do catalisador após a reação b) Análise EDS do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ ,T= 525°C	73
Figura 2.11: a)Análise MEV da superfície do catalisador após a reação b) Análise EDS do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ ,T=550°C.	73
Figura 2.12: a)Análise MEV da superfície do catalisador após a reação b) Análise EDS do catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ ,T=575°C.	73
Figura 2.13: Difratoograma de Raios-X da Zeólita na forma amoniacal. Sistema NH ₄ ZSM-5	74
Figura 2.14: Difratoograma de Raios-X da Zeólita na forma ácida. Sistema HZSM-5.....	75
Figura 2.15: Difratoograma de Raios-X do catalisador submetido à Impregnação Sucessiva(ISC). Sistema Mo-Ru/HZSM-5.....	75
Figura 2.16: Difratoograma de Raios-X da zeólita e dos catalisadores impregnados.....	75
Figura 2.17: Difratoograma de Raios-X da HZSM-5 e Mo/HZSM-5(SUN <i>et al.</i> , 2008).....	76
Figura 2.18: Identificação do Mo ₂ C no catalisador de Ru-Mo/HZSM-5 após reação.	77
Figura 2.19: Espectros de absorção na região do infravermelho. Sistema NH ₄ /ZSM-5.	79
Figura 2.20: Espectros de absorção na região do infravermelho.Sistema HZSM-5.	79

Figura 2.21: Espectros de absorção na região do infravermelho para as diferentes fases de preparação do catalisador Ru-Mo/HZSM-5.	80
Figura 2.22: Espectros de absorção na região do infravermelho do Mo-Ru/HZSM-5 após reação para as diferentes temperaturas de reação.	81
Figura 2.23: a) Superfície do catalisador de Mo-Ru/HZSM-5 antes da reação b) EDS da amostra analisada.	82
Figura 2.24: a) Mo-Ru/HZSM-5 após reação b) EDS da amostra analisada. T=525°C.	83
Figura 2.25: a) Mo-Ru/HZSM-5 após reação b) EDS da amostra analisada. T=550°C.	83
Figura 2.26: a) Mo-Ru/HZSM-5 após reação b) EDS da amostra analisada. T=575°C.	83
Figura 2.27: Processo DAM/RSM. Evolução da concentração de metano. Condições: Q=180 cm ³ /min. DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5	85
Figura 2.28: Processo DAM/RSM. Evolução da concentração dos produtos. Condições: Q=180 cm ³ /min. DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5, T=525°C.	86
Figura 2.29: Processo DAM/RSM. Evolução da concentração dos produtos. Condições: Q=180 cm ³ /min. DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5, T=550°C.	87
Figura 2.30: Processo DAM/RSM. Evolução da concentração dos produtos. Condições: Q=180 cm ³ /min. DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5, T=575°C	87
Figura 2.31: Processo combinado DAM/RSM. Evolução da taxa de formação do acetileno. DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5, T=525°C	88
Figura 2.32: Processo combinado DAM/RSM. Evolução da taxa de formação do acetileno. DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5, T=550°C	89
Figura 2.33: Processo combinado DAM/RSM. Evolução da taxa de formação do acetileno. DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5, T=575°C.	89
Figura 2.34: Processo combinado DAM/RSM. Perfis da conversão do metano. DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5.	90

Figura 2.35: Processo combinado DAM/RSM. Perfis do rendimento do hidrogênio.DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16;Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5.	92
Figura 2.36: Processo combinado DAM/RSM. Perfis do rendimento do monóxido de carbono.DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16;Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5.	92
Figura 2.37: Processo combinado DAM/RSM. Perfis do rendimento de acetileno.DAM: Ar:CH ₄ =0,5:0,5; RSM: Ar:CH ₄ :CO ₂ =0,57:0,27:0,16;Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al ₂ O ₃ , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5.	93
Figura B.2.1: Processo DAM+RSM. Evolução da concentração de metano. a)V=170 b) 160 e c) 155 cm ³ /min.	110
Figura 3.1: Mecanismo da reação WGS para Pt/ZrO ₂ . 1: Formação de formato através da reação entre CO e hidroxilas monocoordenados 2: Decomposição de formato envolvendo Pt e hidroxilas multicoordenadas. 3: Regeneração das hidroxilas com água.	129
Figura 3.2: Esquema do sistema de multi reatores.	138
Figura 3.3: Detalhe do sistema de multi reatores para avaliação catalítica.....	139
Figura 3.4: Atividade do catalisador de platina no processo WGS. Efeito da temperatura. Catalisador: 2% Pt/TiO ₂ , condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm.....	143
Figura 3.5: Efeito da temperatura sobre a taxa de reação.Influência do teor de Pt no catalisador Pt/TiO ₂ . Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm.	144
Figura 3.6: Imagens em TÊM e distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores de platina. a) Pt 0,2% massa b) Pt 2% massa e c) Pt 6% massa.....	145
Figura 3.7: Efeito da pressão sobre a taxa de reação. Ordens da reação. Catalisadores 2% Pt/TiO ₂ A) 205°C B) 250°C C) 300°C. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm.	148
Figura 3.8: Efeito da temperatura sobre a taxa de reação do processo WGS. Catalisador 2% Pt/TiO ₂ em diferentes temperaturas. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm.	149
Figura 3.9: Comparação da taxa linearizada rCO (modelo) versus rCO(experimental).. Método do isolamento e método generalizado das concentrações de todos os componentes simultaneamente. Condições : catalisador: 2%Pt/TiO ₂ , 205 °C, 250 °C, 300 °C, 1 atm, alimentação, 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar.	152

Figura 3.10: Gráfico de resíduo do modelo de Lei da velocidade para 2%Pt/TiO ₂ nas diversas temperaturas, 1 atm, 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar	153
Figura 3.11: Efeito da temperatura sobre a atividade no processo WGS. Catalisadores de ouro em diferentes estruturas cristalinas: (■)2% Au/TiO ₂ , (▲) 2,0% Au/Anatase (◆)2% Au/P25. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm.....	154
Figura 3.12: Efeito da temperatura sobre a taxa de reação do processo WGS. Efeito do tipo de suporte. Influência do teor de ouro. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm.	156
Figura 3.13: Imagens em TÊM e distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores Au/ZnO. A) 1,48% Au em massa B) 3,55% Au em massa.	157
Figura 3.14: Efeito da pressão sobre a taxa de reação.Ordens da reação (A)2%Au/TiO ₂ , 120°C e (B) 2%Au/ZrO ₂ , 120°C. Condições de alimentação:1 atm, 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar.	159
Figura 3.15: Efeito da pressão sobre a taxa de reação.Ordens da reação. (A) 1,3%Au/Fe ₂ O ₃ , 120°C e (B) 1,48%Au/ZnO, 200°C. Condições de alimentação:1 atm, 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar.	160
Figura 3.16: Efeito da temperatura sobre a taxa de reação. Catalisadores: 2% Au/TiO ₂ , 2% Au/ZrO ₂ , 1,3% Au/Fe ₂ O ₃ , 1,48% Au/ZnO. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm.....	161
Figura 3.17: Comparação da taxa linearizada r_{CO} (modelo) <i>versus</i> r_{CO} (experimental). Método do isolamento e método generalizado das concentrações de todos os componentes simultaneamente. Condições : catalisador 2%Au/TiO ₂ , 1 atm, 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar,120°C.	163
Figura 3.18: Gráfico de resíduo do modelo de lei da velocidade de potências da cinética do processo WGS. Condições : catalisador 2%Au/TiO ₂ , 1 atm, 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 120°C.	164
Figura 3.19: Comparação r_{CO} (modelo) <i>versus</i> r_{CO} (experimental) A) modelo QE4, B) modelo QE5; catalisador: 2%Pt/TiO ₂ . Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO ₂ , 22% H ₂ O, 37% H ₂ e 25% Ar, 1atm. T=300°C.....	169
Figura 3.20: Variação da concentração de intermediários x P_{CO}	171
Figura 3.21: Variação da concentração de intermediários x P_{H_2O}	171

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS - Atomic absorption spectroscopy

AES - Auger electron spectroscopy

AIRS - Reflexion Absorption Infrared Spectroscopy

TGA - Thermal Gravimetric Analysis

ATR-Autothermal Reforming

BET - Brunauer-Emmett-Teller

DAM - Desidroaromatização do Metano

DRX - Difração de Raios-X

DTA – Differential Thermal Analysis

DTG – Derivative Thermogravimetry

EDS - Espectroscopia de raios-X por emissão de Energia

FID - Flame Ionization Detector

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GN - Gás Natural

GTL - Gas to Liquid

HTS - High Têmpérature Shift

LTS - Low Têmpérature Shift

MA - Ativação Mecanoquímica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

N.I. - Não informado

PROX - Preferential Oxidation

RSM - Reforma Seca do Metano

TCD - Thermal Conductivity Detector

TG - Termogravimetria

TOF - Turnover Frequency

TPO-Temperatura Programada de Oxidação

TPD - Temperatura Programada de Desorção

WGS - Water Gas Shift

XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy

ZSM - Zeolite Synthetic Mobil

LISTA DE SIMBOLOS

a –	Ordem da reação das especies	[adimensional]
b –	Ordem da reação das especies	[adimensional]
c –	Ordem da reação das especies	[adimensional]
d –	Ordem da reação das especies	[adimensional]
C_{CH_4} –	Concentração de metano	[g/m ³]
C_i –	Concentração do componente i	[g/m ³]
$C_{CH_4}^0$ –	Concentração inicial de metano	[g/m ³]
$C_{CO_2}^0$ –	Concentração inicial de dióxido de carbono	[g/m ³]
E_a –	Energia de ativação	[kJ/mol]
F_{A0} –	Fluxo molar de entrada de metano	[mol/h]
F_0 –	Fluxo molar de saída de metano	[mol/h]
F_{i0} –	Fluxo molar de entrada do componente i	[mol/h]
K_i –	Constante de equilíbrio da reação i	[adimensional]
K_1 –	Constante de equilíbrio da reação	[adimensional]
K_2 –	Constante de equilíbrio da reação	[adimensional]
K_3 –	Constante de equilíbrio da reação	[adimensional]
K_4 –	Constante de equilíbrio da reação	[adimensional]
K_6 –	Constante de equilíbrio da reação	[1/atm]
k_5 –	Constante de velocidade da reação	[mol/g _{cat} s.atm]
P_i –	Pressão Parcial das espécies	[atm]
r_i –	Taxa de reação do componente i	[mol/g _{cat} .h]
r_{CO} –	Taxa de reação de consumo de CO	[mol/g _{cat} .s]
R_i –	Rendimento do componente i	[%]
R –	Constante universal dos gases	[J/mol.K]
T –	Temperatura	[°C]
X_M –	Conversão do metano	[%]
W –	Massa de catalisador	[g]
ΔH_{298} –	Calor de reação padrão a 298 K	[kJ/mol]
ΔG^0 –	Energia Livre Padrão	[kJ/mol.K]
θ –	ângulo de incidência do raio-X	[graus]
β –	Parâmetro de Equilíbrio	[adimensional]

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO GERAL	29
1.1 INTRODUÇÃO.....	31
CAPÍTULO 2: PROCESSOS COMBINADOS DE DESIDROAROMATIZAÇÃO + REFORMA SECA DO METANO.....	33
2.1 INTRODUÇÃO.....	35
2.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	37
2.2.1. Processos de conversão química do gás natural: obtenção do gás de síntese.....	37
2.2.2. Reforma do metano com dióxido de carbono.....	37
2.2.3. Reforma autotérmica do metano.....	37
2.2.4. Reforma combinada do metano	38
2.2.5. Aplicações do gás de síntese	38
2.2.6 Elementos sobre o desenvolvimento de catalisadores para reforma do gás natural	39
2.2.7. Desidroaromatização do metano (DAM)	43
2.2.8. Desenvolvimento de catalisadores para desidroaromatização do gás natural	45
2.2.9. Efeito do suporte.....	46
2.2.10 Interações entre o metal e o suporte catalítico.....	48
2.2.11 O efeito da adição de promotores	49
2.2.12 Formação e inibição do coque	52
2.2.13 Aspectos Termodinâmicos da Reforma Seca do Metano (RSM) e da Desidroaromatização do Metano (DAM)	54
2.2.13.1 Reforma Seca do Metano.....	54
2.2.13.2 Desidroaromatização do metano (DAM)- Efeito da temperatura e pressão	56
2.2.13.3 Efeito da fração molar de metano na alimentação	58
2.2.14 Produção de acetileno via processo combinado (DAM+RSM).	58
2.3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
2.3.1 Formulação e caracterização dos catalisadores	59
2.3.2 Preparação do catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃	59
2.3.2.1 Materiais e Equipamentos	60
2.3.2.2 Pré-tratamento da alumina	61
2.3.2.3 Impregnação do precursor.	61
2.3.2.4 Calcinação do precursor catalítico.....	62
2.3.2.5 Etapa de Redução do Ni/ γ -Al ₂ O ₃ e Mo-Ru/HZSM-5.....	63

2.3.3 Preparação do catalisador de Mo-Ru/HZSM-5	64
2.3.4 Avaliação dos Catalisadores	65
2.3.5 Processamento em reator de leito fixo a baixa temperatura	65
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
2.4.1 Caracterizações do catalisador Ni/Al ₂ O ₃	67
2.4.1.1 Identificação das fases sólidas do catalisador	67
2.4.1.2 Análises térmicas (TG, DTG, DTA) do sistema Ni/γ-Al ₂ O ₃	68
2.4.1.3 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do sistema Ni/γ-Al ₂ O ₃	69
2.4.1.4 Determinação de diâmetro de poros e área superficial do sistema Ni/γ-Al ₂ O ₃	71
2.4.1.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por emissão de energia (EDS) do sistema Ni/γ-Al ₂ O ₃	72
2.4.2 Caracterizações do catalisador de Molibdênio –Rutênio em HZSM-5.	74
2.4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	74
2.4.2.2 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	77
2.4.2.3 Características Texturais.	81
2.4.2.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Emissão de Energia (EDS).	82
2.4.2.5 Análise Elementar de Carbono	84
2.4.2.6 Espectrometria de Fluorescência de raios-X	84
2.4.3 Avaliação dos Sistemas Catalíticos e Operações dos Processos.	85
2.4.4 Evoluções da Taxa de Formação do Acetileno.	88
2.4.5 Evoluções da Conversão do Metano.	90
2.4.6 Evoluções dos Rendimentos em Hidrogênio e Monóxido de Carbono	91
2.4.7 Evoluções dos Rendimentos em Acetileno.	93
2.5. MECANISMO PROPOSTO	93
2.6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	95
2.6.1 Conclusões	95
2.6.2 Perspectivas de Trabalhos Futuros	96
REFERÊNCIAS	97
ANEXO A.2	109
ANEXO B.2	110
CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DO PROCESSO WGS COM CATALISADORES DE PLATINA E OURO	111

3.1. INTRODUÇÃO.....	113
3.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	114
3.2.1. Processos de Reforma.....	114
3.2.2. Reação de <i>Water Gas Shift</i>	115
3.2.3. Catalisadores de processamento <i>Water Gas Shift</i>	115
3.2.4. Suportes de catalisadores do processo WGS	122
3.2.4.1 <i>Efeitos do suportes</i>	123
3.2.5. Efeito das condições de preparação de catalisadores do processo WGS	126
3.2.6. Mecanismo e Cinética do Processo de <i>Water Gas Shift</i>	127
3.2.7. Termodinâmica da Reação de <i>Water Gas Shift</i>	134
3.3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	136
3.3.1 Preparação de Catalisadores de Platina em Dióxido de Titânio	136
3.3.2 Preparação de Catalisadores de Ouro	136
3.3.3 Caracterização dos Catalisadores	137
3.3.3.1 <i>Espectroscopia de Absorção Atômica (E.A.A)</i>	137
3.3.3.2 <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	137
3.3.3.3 <i>Avaliação Cinética</i>	137
3.4. CINÉTICA E AJUSTE DE MODELOS DESCRITIVOS DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DO PROCESSO WGS COM CATALISADORES DE PLATINA E OURO.	140
3.4.1 Estimação de Parâmetros Cinéticos.....	140
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	141
3.5.1 Avaliação da Atividade do Catalisador de Platina para o Processo WGS.	142
3.5.2 Efeito da Temperatura sobre o Comportamento Cinético do Processo WGS. Influência do Teor de Platina do Catalisador.....	143
3.5.3 Avaliação Cinética do Processo WGS com Catalisadores de Platina.	147
3.5.4 Ajuste do Modelo Empírico do Comportamento Cinético com os Catalisadores de Platina	150
3.5.5 Avaliação da Atividade do Catalisador de Ouro para o Processo WGS.	153
3.5.6 Processamento WGS com Catalisadores de Ouro. Avaliação de diferentes Suportes. Efeito do teor de metal no catalisador de Ouro.	155
3.5.7 Avaliação Cinética do Processo WGS com Catalisadores de Ouro.....	158
3.5.8 Modelo Empírico do Comportamento Cinético do Processo WGS com Catalisadores de Ouro.	162

3.5.9. Comparativo Cinético de Comportamento dos Processos WGS com os Catalisadores de Platina e Ouro	164
3.5.10 Mecanismo e Cinética do Processo WGS com Catalisador de Platina.	165
3.5.10.1 Aproximação do Estado Estacionário	166
3.5.10.2 Aproximação Segundo Etapa Irreversível.....	166
3.5.10.3 Aproximação Segundo Forte Adsorção.....	167
3.5.10.4 Aproximação Segundo Baixa Interação do Hidrogênio.....	167
3.5.10.5 Aproximação Segundo Baixa Interação do Hidrogênio e do Dióxido de Carbono.	168
3.5.11 Ajuste de Modelos Mecanísticos e Estimação dos Parâmetros Cinéticos.....	168
3.6. CONCLUSÕES	173
3.6.1 Processamentos WGS com Catalisadores de Platina	173
3.6.2 Processamentos WGS com Catalisadores de Ouro	174
3.6.3 Perspectivas de Trabalhos Futuros	174
REFERÊNCIAS	176
CAPÍTULO 4:CONCLUSÕES GERAIS.....	181
ANEXO A.3:.....	187
ANEXO B.3	191
ANEXO C.3	195
ANEXO D.3	198

Capítulo 1: Introdução Geral

1.1 INTRODUÇÃO

A demanda mundial por hidrogênio têm aumentado nos últimos anos em um nível superior a 50 milhões de toneladas de produção anual. Nível superior a 80% da capacidade de produção é desenvolvida pela rota convencional de reforma a vapor do metano ($\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$), motivada pela maturidade da tecnologia adquirida neste processo e em razão de fatores econômicos favoráveis (JANG *et al.*, 2012).

O hidrogênio é atualmente usado principalmente para a produção de metanol, amônia e na indústria de refino. De forma mais recente, a produção deste gás tornou-se um assunto de interesse para muitas empresas globais tendo em vista a sua ampla aplicação e os aspectos ecológicos envolvidos. Relata-se uma anual produção de hidrogênio de cerca de 55 milhões de toneladas, com seu consumo aumentando cerca de 6% por ano.

O hidrogênio pode ser produzido de várias formas a partir de um largo espectro de matérias-primas, mas têm origem atual predominante a partir de combustíveis fósseis. Por esta via o processamento ocorre no nível de 96% segundo reforma a vapor do gás natural (SMITH *et al.*, 2010).

Outros processos, além da reforma a vapor de gás natural e da gaseificação de carvão, apresentam potencial indicativo de que a produção de hidrogênio poderá ser acrescida pela rota da gaseificação da biomassa e por processos enzimáticos (BICAKOVA e STRAKA, 2012).

A fonte gás natural continua atendendo às demandas industriais e se mantém sendo promissora, tendo em vista o seu crescente aumento em reservas provadas. Nesta direção, rotas segundo sua valorização para produção de hidrogênio e coprodutos se justificam-se em termos de consolidação (LU *et al.*, 1999; RIVAL *et al.*, 2001). O hidrogênio configura-se como produto principal ao se considerar seus teores significantes nos hidrocarbonetos do gás natural, mais ainda quando adicionado em sua produção pela obtenção associada de coprodutos. Nesta direção, o hidrogênio têm sua geração cada vez mais justificada em termos econômicas quando da utilização de rotas químicas catalíticas.

Os processos de reforma do gás natural visto segundo seus mecanismos químicos envolvem etapas reacionais que podem ser processadas em condições específicas para produzir hidrogênio e coprodutos. As reações envolvidas no processo WGS (*Water gas shift*) fazem parte de um sub-conjunto destas citadas etapas, sendo promissora quanto à produção de hidrogênio. Do ponto de vista ambiental, a reação de WGS elimina o monóxido de carbono,

composto de características letais, transformando-o no coproduto dióxido de carbono inofensivo.

A colocação em prática dos processos *WGS* para a condução com consequências industriais conta com as decisivas participações dos catalisadores, os quais de nova geração possibilitam operações em baixos níveis térmicos (BOISEN *et al.*, 2010). Suas formulações com base em metais nobres, além de suas atividades como fase ativa distribuída em nano dimensões, recorrem à sensibilidade do suporte e contam com a adição de promotores.

Uma segunda alternativa de geração de hidrogênio envolve a conversão direta de metano com formação associada dos coprodutos benzeno e derivados (BETTAHAR *et al.*, 2003). Através de processo catalítico esta rota utiliza catalisadores de Mo-HZSM-5 sem presença de oxigênio. Trata-se de um catalisador efetivo para esta reação de mecanismo complexo, mas sujeito à desativação devido à deposição de coque. Tecnologias práticas têm sido desenvolvidas para lidar com este problema, consistindo uma delas na adição de uma pequenas quantidades de CO₂ ou CO na alimentação do processo (XU *et al.*, 2011).

O desenvolvimento da presente tese de doutorado manteve foco em pesquisas de processos catalíticos de produção de hidrogênio associados com a geração de coprodutos. Inerente à natureza dos processos as fases catalíticas ativas mereceram destaque quanto às suas formulações, indicadoras de possibilidades de operação das rotas químicas fornecedoras de hidrogênio, vetor energético e químico, e dos coprodutos de valores agregados econômico e ambiental.

Dois capítulos descrevem uma abordagem dedicada à pesquisa e o desenvolvimento dos processos de produção de hidrogênio e coprodutos. O Capítulo 2 apresenta um conteúdo com os resultados obtidos das operações em testes catalíticos e avaliações do processo reativo de desidroaromatização do metano combinada com as interações resultantes da adição de dióxido de carbono. As operações decorreram em reator de leito fixo com um leito de catalisador composto pelos catalisadores Mo-Ru/HZSM-5(DAM) e Ni/ γ -Al₂O₃(RSM), respectivamente ativos para o processo de desidroaromatização e reforma seca do metano. No Capítulo 3 o foco principal foi uma abordagem cinética e mecanística do processo de produção de hidrogênio via processo *Water Gas Shift (WGS)*, segundo a qual estudou-se a avaliação e a aplicação de catalisadores formulados de platina e de ouro em diferentes suportes.

*Capítulo 2: Processos Combinados de
Desidroaromatização + Reforma Seca do Metano*

2.1 INTRODUÇÃO

Apesar do Brasil ser reconhecido pelo sucesso no uso de fontes de energias renováveis, o petróleo continua ainda ocupando uma posição de destaque na constituição da matriz energética do país. Perspectivas, associadas à preocupação da redução das emissões de gases na atmosfera do planeta, levaram ao aumento do interesse na utilização do gás natural (GN) como matéria-prima para a obtenção de combustíveis alternativos (LU *et al.*, 1999; RIVAL *et al.*, 2001).

A partir do gás natural, o hidrogênio destaca-se como combustível limpo e eficiente, cujo método de produção, juntamente com aqueles de outros derivados combustíveis, podem ser de natureza indireta ou direta, oxidativa ou não. Os métodos indiretos envolvem derivados oriundos da produção do intermediário gás de síntese (*syngas*, mistura de H_2 e CO de proporção variável), principalmente aqueles baseados na reforma a vapor, reforma seca e na oxidação parcial. Enquanto as reações de reforma são altamente endotérmicas, exigindo equipamentos robustos para transferência de calor, a oxidação parcial é levemente exotérmica e requer o uso do oxigênio ou ar (LUNSFORD, 2000).

O gás natural tendo em sua composição elevado teor de metano, indica possibilidade de processá-lo com dióxido de carbono via reforma catalítica. Esta rota tem característica de valorização em termos de seus produtos hidrogênio e gás de síntese. A produção de hidrogênio tem encontrado crescente importância nos últimos anos devido ao aumento da demanda tanto para processos de refino do petróleo, tais como hidrotratamento e hidrocrackeamento como para a petroquímica na produção de metanol, produção de óleo sintético, entre outros.

A conversão de metano para hidrocarbonetos C_2 e hidrogênio tem sido investigada ao longo do tempo em um reator pulsante com descargas elétricas sob pressão e em temperatura ambiente. Em muitos desses processos de descarga elétrica, acetileno aparece como o produto dominante (BETTAHAR *et al.*, 2003). Trabalhos de Zhu *et al.* (2004) evidenciaram também que o uso do catalisador NaY no processo de transformação do metano em acetileno, através de descargas elétricas, permitiu elevar a conversão do metano. Em aplicações industriais de reforma de hidrocarbonetos, o níquel tem se mostrado ativo, e evidencia-se como mais atrativo devido a sua inerente disponibilidade, baixo custo e boa atividade catalítica comparativamente aos metais nobres.

O acetileno se apresenta como um valioso composto, considerando a possibilidade de sua utilização através de oligomerização produzindo hidrocarbonetos superiores (BETTAHAR *et al.*, 2003), incluindo benzeno, estireno, naftaleno e outros compostos aromáticos superiores. A viabilização destas rotas recorre a uma tecnologia promissora que opera a reação do acetileno com hidrogênio com um catalisador zeolítico para formar compostos C3–C5 alifáticos (ANDERSON *et al.*, 2002).

A conversão direta do metano em produtos de maior valor agregado elimina a etapa intermediária de produção de gás de síntese, sendo indicada conceitualmente como alternativa mais vantajosa (LUNSFORD, 2000). A transformação do metano em hidrocarbonetos superiores, principalmente aromáticos em condições não oxidativas, têm se apresentado como promissora. Na linha de valorização do metano pela via da aromatização pode-se considerar inicialmente a formação do subproduto de acetileno, para em seguida obter-se benzeno e/ou derivados, os quais devem representar um faixa de hidrocarbonetos aromáticos. Outra alternativa de valorização, abordada durante a última década, inclui o interesse na reforma catalítica do metano com CO₂ para a produção de gás de síntese.

Em processos de aromatização o sistema Mo/HZSM-5 mostrou-se capaz, de mesmo com baixas conversões do metano, produzir aromáticos e hidrogênio com significativa seletividade (ISMAGILOV *et al.*, 2007).

Um dos inconvenientes no desenvolvimento tecnológico-industrial desses processos refere-se a redução da conversão do metano devido à formação de coque sobre o catalisador. Pesquisas voltadas para a solução deste tipo de problema foram conduzidos por Ichikawa *et al.* (2000), combinando formação de hidrocarbonetos aromáticos e reforma com dióxido de carbono, via proposição da adição de CO₂ no fluxo de alimentação do metano.

O presente trabalho de pesquisa (Capítulo 2), contém o estudo experimental de um processo híbrido associando os processos de desidroaromatização e reforma seca do metano, em condições não oxidativas, com uso de catalisadores de molibdênio suportados em zeólitas do tipo HZSM-5 e catalisadores Ni/ γ -Al₂O₃. A avaliação dos catalisadores, uma vez preparados e caracterizados, envolveu a variável tempo espacial com efeitos sobre a conversão do metano, a taxa de formação de acetileno e os rendimentos dos produtos.

2.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.2.1. Processos de conversão química do gás natural: obtenção do gás de síntese.

Os processos de conversão de gás natural podem ser divididos em duas formas: processos de conversão direta e indireta. Os processos de conversão direta transformam o gás natural em substâncias de maior massa molecular. Entretanto, a alta estabilidade da molécula de metano leva a dificuldades de produção, portanto às pesquisas com novos catalisadores e equipamentos, o que faz com que esta tecnologia ainda esteja em fase de amadurecimento.

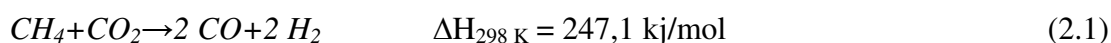
A rota direta têm o objetivo de produzir olefinas (etileno e acetileno), álcool (metanol) e aromáticos (benzeno, naftaleno e tolueno). Os processos de conversão indireta são aqueles que se propõem a produzir inicialmente o gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) que posteriormente será utilizado na produção de hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch. Ferreira *et al.* (2003) informam que o processo de produção do gás de síntese representa 50% do custo de uma planta GTL (*Gas To Liquids*).

A produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese gera combustíveis com concentração quase zero de enxofre, baixa aromaticidade, o que torna o processo interessante pelo seu baixo potencial poluidor.

O metano pode ser convertido em gás de síntese através da reforma a vapor, reforma com CO_2 , oxidação parcial ou segundo combinação destes processos, incluindo a reforma autotérmica do metano e a reforma combinada, que serão apresentados nos tópicos a seguir.

2.2.2. Reforma do metano com dióxido de carbono

A reforma seca apresenta a vantagem de permitir uma relação entre H_2/CO em torno da unidade. A reação, representada a seguir, é endotérmica, requerendo grandes quantidades de energia.



2.2.3. Reforma autotérmica do metano

A reforma autotérmica (ATR) é uma combinação de reforma a vapor ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$

$CO + 3 H_2$; $\Delta H_{298 K} = 205,9 \text{ kJ/mol}$) com reações de oxidação parciais ($CH_4 + 0,5 O_2 \leftrightarrow CO + 2 H_2$; $\Delta H_{298 K} = -35,9 \text{ kJ/mol}$), qualificada como uma rota vantajosa para a produção do *Syngas*. O processo estabelece exigências de energias baixas devido à contribuição oposta da oxidação exotérmica e da reforma a vapor endotérmica. A combinação destas reações pode melhorar o controle de temperatura do reator e reduzir a formação de pontos quentes, evitando a desativação do catalisador por sinterização ou por deposição do carbono. Obtém-se produção do *Syngas* com uma escala mais ampla da relação H_2/CO , em função das concentrações relativas de H_2O e de O_2 na alimentação.

2.2.4. Reforma combinada do metano

A combinação da reforma do metano-dióxido de carbono (reforma seca) com as etapas de reforma a vapor e de oxidação parcial do metano, pode constituir uma alternativa à reforma com vapor. Tal opção, denominada reforma combinada ou tri-reforma, além de poder apresentar resultados significativos em termos de conteúdo do gás de síntese, o faz com termicidade inferior, combinando exotermicidade com endotermicidade das três etapas do processo (MACIEL, 2007).

2.2.5. Aplicações do gás de síntese

A partir das diferentes razões entre H_2/CO , do gás de síntese pode-se obter uma grande variedade de produtos. Segundo Kirk & Othmer (1993), o gás de síntese produzido de três diferentes reações com metano pode ser aplicado para obter diferentes produtos de importância industrial (Tabela 2.1).

Tabela 2.1: Fontes de produção e aplicação do gás de síntese

Razão H_2/CO	Reação	Aplicação
1	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	Oxo-álcoois, Policarbonetos, Folmaldeído
2	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	Síntese de metanol e Fischer-Tropsch
3	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	Produção de H_2 e amônia

Fonte: Kirk & Othmer (1993)

Compondo o gás de síntese, o hidrogênio revela-se cada vez mais importante na formação de derivados e para fins energéticos. O hidrogênio é largamente usado na produção de compostos químicos, alimentos e em refinarias. Nesta última, é essencial para dessulfurização, hidrotratamento, hidrocrackeamento. Para produção de compostos químicos o hidrogênio é especialmente utilizado na síntese do toluenodiamina, peróxido de hidrogênio, síntese de amônia e metanol, aplicações farmacêuticas, hidrogenações, etc.

2.2.6 Elementos sobre o desenvolvimento de catalisadores para reforma do gás natural

Interações provenientes de processos industriais utilizam catalisadores de níquel, com destaque para a reforma a vapor, que indicam que há formação de depósitos de carbono, envolvendo produção de coque, justificados por etapas catalíticas envolvidas nas operações. Em uma escala industrial, um modo de controle do coqueamento utiliza a manipulação das relações de vapor/carbono na alimentação (TRIMM, 1997) .

Em testes com Ni, Ru, Rh, Ir, Pd e Pt feitos por Rostrup-Nielsen & Hansen (1993) evidenciaram que não há formação de depósitos de carbono, enquanto que catalisadores de Ni apresentaram alta suscetibilidade à deposição em reforma seca. Wang & Lu (2000) e Xu *et al.* (2001) mostraram em estudos sobre desativação de catalisadores de níquel suportados em alumina, que a adição de promotores alcalinos e alcalino-terrosos resultava em comportamentos diferentes do catalisador de Ni/Al₂O₃. Dependendo da natureza do promotor, verificou-se que a promoção com Na₂O e MgO decresce a atividade e a estabilidade catalítica, provavelmente por bloqueio dos sítios ativos; enquanto que, a utilização de promotores como CaO, La₂O₃ e CeO₂, ajudam a manter a atividade e melhoram a estabilidade do catalisador Ni/Al₂O₃.

Lemonidou & Vasalos (2002) estudaram a reforma do metano com CO₂ sobre um catalisador 5% Ni/CaO-Al₂O₃ e verificaram que adição do vapor na mistura reagente elevou a conversão do metano e diminuiu drasticamente a deposição do carbono. Laosiripojana *et al.* (2005) verificaram que a dopagem de Ni/Al₂O₃ com CeO₂, melhora a atividade para a reforma seca e as produções de H₂ e CO. O catalisador fornece um aumento significativo na reatividade de reforma e uma alta resistência para a deposição do carbono comparado a Ni/Al₂O₃ convencional. CeO₂-Ni/Al₂O₃ dopado com teor do cério de 8% mostrou melhor

atividade de reforma entre aqueles com o índice do cério entre 0 e 14%. A formação do carbono diminuiu com aumento da concentração de Ce.

Os óxidos MgO e CaO, reduzem substancialmente a produção de coque formado na reação de decomposição do metano. Os melhores tipos de óxidos promotores são os metais de níquel suportados, que obedecem a seguinte ordem de promoção de atividade: Ni-La, Mg-Ni > Ce-Ni > Ca-Ni, La-Ni, Ni+La > Ni+Ce > Ni-Ce > Ni+Mg > Ni-Mg > Ni, Pt (ZHANG & VERYKIOS; 1995 WANG & LU, 1998).

Outra forma de desativação do catalisador de níquel analisada por Ferreira-Aparício *et al.*, (1997) é a formação de carvão de níquel, que ocorre a partir de 623 K, no seio do catalisador, durante a reação com o metano. No caso do catalisador de níquel, a presença de uma quantidade muito grande de carbono sobre a superfície catalítica converge para a formação do carvão. Estes mecanismos processam-se via *íons carbonium* intermediários catalisados por sítios ácidos de Brönsted (FURIMSKY & MASSOTH, 1999) .

A natureza do suporte óxido afeta grandemente a atividade catalítica devido à variação na área superficial ativa e presença de sítios ácidos. A atividade catalítica, seletividade e estabilidade dos catalisadores de níquel variam largamente com diferentes suportes. Gadalla & Bower (1988) comprovaram que altas conversões foram obtidas para a seguinte ordem de suporte: Al₂O₃, Al₂O₃-MgO e Al₂O₃-CaO, sendo os suportes que contêm MgO e CaO os mais estáveis para o coqueamento. Nakamura *et al.* (1994) encontraram que o efeito do suporte na atividade catalítica segue a seguinte ordem para a reforma do metano com o CO₂: Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂. Os autores acreditam que o efeito significativo do suporte pode ser devido à ativação direta de CH₄ e CO₂ por óxidos metálicos e a diferença do tamanho da partícula do metal.

XU *et al.* (2001) concluíram pelos seus trabalhos que a γ -alumina é um suporte muito aplicado para reações de alta temperatura, devido à sua grande área superficial e estabilidade térmica, contudo o catalisador Ni/Al₂O₃ têm demonstrado ser muito suscetível à deposição de carbono e à formação de NiAl₂O₄. Cheng *et al.* (2001) afirmaram que a γ -alumina no catalisador de Ni/Al₂O₃ pode ter os seguintes papéis:

1. assistir ao níquel para formar partículas de níquel metálico com dispersão alta e uniforme, o que se dá após a redução através da formação de NiAl₂O₄;
2. acomodar melhor o espalhamento do hidrogênio;
3. dissociar de forma efetiva o CO₂.

Pompeo *et al.* (2005), estudando os catalisadores de Ni suportados em α -Al₂O₃, ZrO₂ e α - Al₂O₃-ZrO₂ na produção do gás de síntese (oxidação parcial, reforma seca e reforma combinada), alcançaram às seguintes conclusões: o catalisador Ni/ α - Al₂O₃-ZrO₂ mostrou

um desempenho muito bom com relação à atividade e a seletividade inicial, comparáveis àquela do catalisador Ni/ α - Al_2O_3 . A respeito da desativação, a modificação do α - Al_2O_3 suportado com ZrO_2 conduz a uma estabilidade mais elevada, devido à inibição da formação do carbono durante a reação.

Song & Pan (2004), fazendo um estudo comparativo entre catalisadores de Ni concluíram que entre todos os catalisadores testados na tri-reforma, apresenta-se a seguinte ordem de conversão do CO_2 : $\text{Ni/MgO} > \text{Ni/MgO/CeZrO} > \text{Ni/CeO}_2 \approx \text{Ni/ZrO}_2 \approx \text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (ICI) $> \text{Ni/CeZrO}$. A conversão mais elevada do CO_2 sobre Ni/MgO e Ni/MgO/CeZrO pode ser relacionada à interação mais forte do CO_2 com MgO e maior relação entre o Ni e o MgO resultando a formação de uma solução do sólido de NiO/MgO.

Parizotto *et al.* (2003), verificaram que na reforma autotérmica a formação de espinélio de aluminato de níquel (NiAl_2O_4), não é ativo para a reforma, havendo portanto uma desativação rápida do catalisador de 0,3%Ag-15% Ni/ Al_2O_3 (AgNiAl). Enquanto Sahli *et al.*, (2006) concluíram que as estruturas de espinélio de NiAl_2O_4 são catalisadores ativos na reforma seca.

Dias & Assaf (2004) mostraram que a adição de ar na alimentação, ofereceu algumas vantagens em relação a reforma a vapor, a primeira é a diminuição na quantidade de carbono depositada e a segunda, a endotermicidade da reação é diminuída.

Shen *et al.* (1998) investigando o mecanismo da oxidação parcial, verificaram que a superfície do catalisador apresentou espécies Ni^0 e NiO_x (redutível entre 520 - 560 $^\circ\text{C}$), era ativo e seletivo para a reação de CH_4/O_2 para formação de gás de síntese. Na presença do metano e do oxigênio em relação à estequiometria da alimentação, a reação de superfície preliminar da oxidação parcial sobre Ni/ γ - Al_2O_3 prossegue via pirólise do CH_4 (uma etapa chave), seguida pela redução de NiO_x que é reoxidado pelo oxigênio adsorvido do gás da alimentação no catalisador, o esquema proposto está descrito na Figura 2.1.

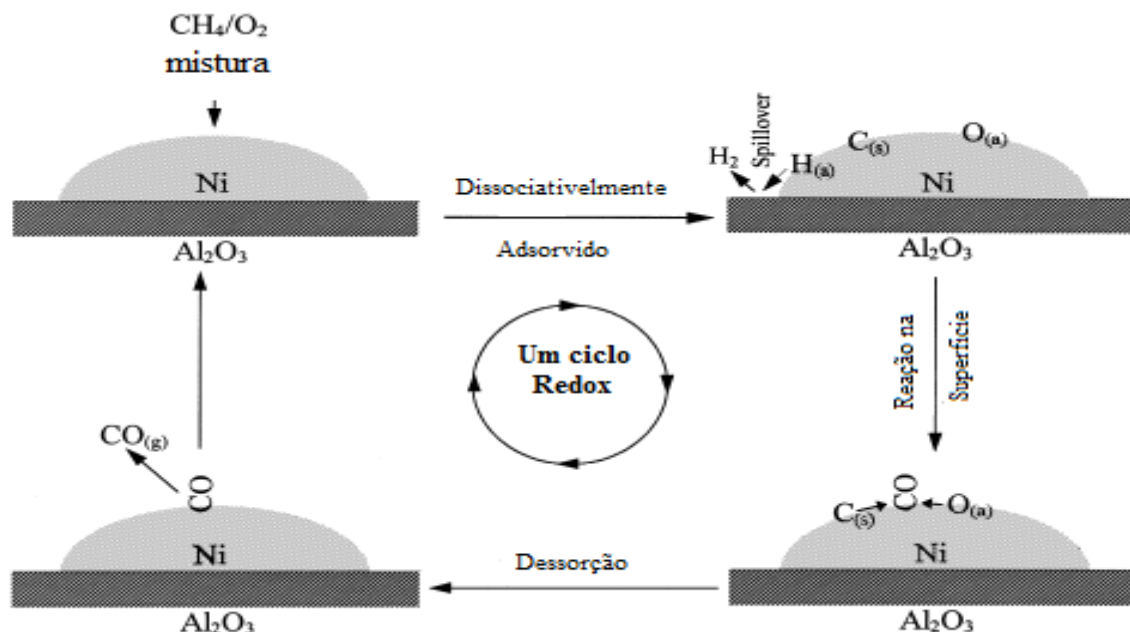


Figura 2.1: Mecanismo proposto por Shen *et al.* (1998) para reação de oxidação parcial do metano sobre catalisador de Ni/γ-Al₂O₃.

A formação do carbono situa-se como uma etapa chave nas reações de reforma do gás natural. A vantagem da tri-reforma é seu potencial de aliviar ou até eliminar a deposição do carbono em catalisadores. Freni *et al.* (2000) propuseram os seguintes mecanismos de deposição do carbono: 1. formação de flocos amorfos e de filamentos de carbono devido à decomposição do CO. 2. formação de carbono encapsulado devido à decomposição dos hidrocarbonetos. 3. pirólise do carbono gerado termicamente dos hidrocarbonetos. 4. formação de incrustações devido à oxidação do metano.

Song & Pan (2004), estudando a deposição de carbono na tri-reforma do metano, não evidenciaram a formação do carbono nos sistemas Ni/CeO₂, Ni/CeZrO, Ni/MgO/CeZrO, Ni/MgO, Ni/Al₂O₃ (ICI), à exceção de uma pequena quantidade de carbono (1,34%) detectado com Ni/ZrO₂.

Lee *et al.* (2003), estudando o catalisador de Ni/Ce-ZrO₂ verificaram que a formação do coque diminuiu rapidamente aumentando a relação molar do vapor. A deposição de carbono depende não somente da natureza da suporte, mas também do oxidante como o vapor ou oxigênio.

Souza & Schmal (2005), analisando a reforma autotérmica, mostraram que um aumento na relação O₂/CH₄ da alimentação aumenta não somente a conversão do CH₄, mas melhora também a estabilidade do catalisador. O excesso do O₂ evita a deposição de resíduos

carbonáceos sobre a superfície catalítica; entretanto, os rendimentos de H_2 e do CO diminuem também devido ao aumento da combustão total.

Lemonidou & Vasalos (2002), operaram a reforma com CO_2 simultaneamente com reforma a vapor evidenciaram um aumento significativo na conversão do metano e na diminuição drástica na deposição do carbono. Liu *et al.* (2000) adicionaram o CO_2 à oxidação parcial do metano observando que isto altera não somente a relação de H_2/CO dos produtos, mas também faz com que a temperatura dos pontos quentes do leito do catalisador reduzam significativamente. O catalisador utilizado $LiLaNiO/\gamma-Al_2O_3$ teve uma boa estabilidade térmica e excelente resistência quanto à deposição do carbono durante a reação do gás natural- CO_2-O_2 para produzir gás de síntese a $850^\circ C$.

Mo *et al.* (2002), estudaram a combinação da reforma com CO_2 e a oxidação parcial do CH_4 com $Pt/CoOx/Al_2O_3$, $Pt/CoAl_2O_4/Al_2O_3$ comparando com $CoOx/Al_2O_3$, $CoAl_2O_4/Al_2O_3$ e catalisadores de Pt/Al_2O_3 . Entre os catalisadores investigados, $CoAl_2O_4/Al_2O_3$ calcinado a 1473K e promovido por uma pequena quantidade de Pt mostrou-se mais eficaz para a combinação de reforma com CO_2 e a oxidação parcial do metano, em termos de atividade elevada, ótima estabilidade e da excelente resistência à deposição do carbono. A ordem da atividade para os catalisadores foi a seguinte: $Pt/CoAl_2O_4/Al_2O_3 > Pt/CoOx/Al_2O_3 > Pt/Al_2O_3 \gg CoAl_2O_4/Al_2O_3$.

Choudhary & Mondal (2006) avaliaram a reforma do metano com CO_2 simultaneamente com a adição de vapor ou O_2 sobre catalisador $NdCoO_3$ tipo *perovskita* misturado com metal-óxido, quando o vapor é adicionada a reforma com CO_2 , a relação de H_2/CO pode ser controlada manipulando a relação de CO_2/H_2O na alimentação, com a adição de O_2 na alimentação, juntamente com a reforma do metano com CO_2 . Ambos os fatores tais como: a relação H_2/CO e a exotermicidade ou a endotermicidade podem ser controladas manipulando as condições de processo, particularmente a temperatura da reação e/ou concentração do O_2 na alimentação.

2.2.7. Desidroaromatização do metano (DAM)

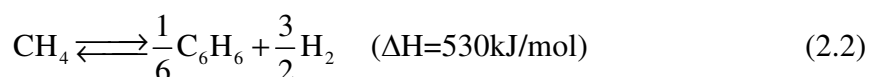
Hoje, praticamente todos os grandes fabricantes já têm, em diferentes estágios de desenvolvimento e testes, um ou mais veículos, de diferentes tamanhos e modelos, movidos a células combustíveis, e uma das maiores preocupações dos especialistas é a ampliação da disponibilidade de hidrogênio. Estudos mostram que métodos para geração de hidrogênio

puro são caros, ou têm baixa disponibilidade, comparando-se com fontes renováveis como solar, eólica ou hidroelétrica, ou então liberam grandes quantidades de gases causadores do efeito estufa. Diante desta realidade, a produção de hidrogênio a partir do gás natural revela-se uma alternativa promissora e viável. Entretanto, as maiores reservas de gás natural estão localizadas em áreas remotas cuja exploração é impedida pelos altos custos de transporte, sendo que esses podem ser reduzidos pela adoção de processos de conversão do GN *in situ* para a produção de compostos com maior valor agregado (WAN *et al.*, 2005).

Os métodos de produção de hidrogênio e combustíveis a partir do gás natural podem ser de natureza indireta ou direta, oxidativa ou não. Os métodos indiretos envolvem a produção do gás de síntese (*syngas*, mistura de CO e H₂ de proporção variável) principalmente a partir da reforma a vapor, reforma seca e da oxidação parcial. Enquanto as reações de reforma são altamente endotérmicas, exigindo equipamentos robustos para transferência de calor, a oxidação parcial é levemente exotérmica e requer o uso de oxigênio ou ar. A conversão direta do metano em produtos de maior valor agregado elimina a etapa intermediária de produção do gás de síntese, apresentando-se conceitualmente como alternativa mais vantajosa economicamente. Não obstante, devido a sua configuração altamente estável, a transformação do metano em etano e/ou eteno é termodinamicamente bastante desfavorável e temperaturas além de 1473K são exigidas para a obtenção de um nível industrialmente prático de conversão (GRANDJEAN *et al.*, 1997). Desde 1982, o acoplamento oxidativo do metano para a produção de etano e eteno têm sido alvo de muitas pesquisas no campo da catálise heterogênea. Ao longo de todos estes anos, contudo, nenhum catalisador capaz de alcançar conversões maiores que 25% e seletividades em C₂ além de 80% foi desenvolvido (XU e LIN, 1999; XU *et al.*, 2003).

Além da possibilidade de produção de hidrogênio com alta eficiência, a coprodução de benzeno, tolueno e naftaleno, agrega valor ao processo, uma vez que aromáticos de baixa massa molecular também são importantes matérias-primas na indústria química e de química fina e são usualmente produzidos pela reforma do petróleo (QI e YANG, 2004).

A desidroaromatização mostra-se uma alternativa promissora visto que apesar de simplificada representada pela produção de benzeno e hidrogênio a partir de metano, conforme Equação 2.2, a desidroaromatização do metano (DAM) envolve também a formação de outros produtos tais como eteno, etano, tolueno, naftaleno, água, monóxido e dióxido de carbono durante a reação sobre catalisadores de Mo/HZSM-5 e reforça a concepção de um mecanismo catalítico muito mais complexo daquele simplesmente aqui representado.



Além disso, esta ausência de informações sobre os mecanismos da reação torna-se um obstáculo no desenvolvimento de ferramentas para a promoção da seletividade, atividade e estabilidade dos catalisadores bem como da modelagem cinética do processo, fatores essenciais para o desenvolvimento industrial do processo.

Os trabalhos desenvolvidos sobre a DAM durante os últimos quinze anos referem-se essencialmente ao desenvolvimento de novos catalisadores e à influência do método de preparação e de suas propriedades sobre o desempenho da DAM, ao efeito de diversas variáveis operacionais, aos possíveis mecanismos da reação e à formação do coque durante a reação. Sem dúvida, muitas alternativas para o desenvolvimento do processo foram apresentadas até agora.

2.2.8. Desenvolvimento de catalisadores para desidroaromatização do gás natural

Um dos focos atuais do estudo da desidroaromatização do metano têm sido o desenvolvimento de novos catalisadores, buscando melhorias de desempenho e inibição da excessiva formação de coque durante a reação (XU *et al.*, 2003). Para alcançar tal objetivo, pesquisadores têm avaliado a influência do suporte catalítico (ZHANG *et al.*, 1998; ICHIKAWA *et al.*, 1999a; BAO *et al.*, 2000a ; 2000b; 2003a e 2003b ; WU *et al.*, 2005), da natureza do metal disperso sobre o suporte (SOLYMOSI e SZÖKE, 1996a; WANG *et al.*, 1997b; WECKHUYSEN *et al.*, 1998a; SHU *et al.*, 2003; AMIN e KUSMIYATI, 2005; WANG *et al.*, 2005) e da adição de um segundo metal capaz de agir como um promotor (CHEN *et al.*, 1995; SHU *et al.*, 1997, 2003; LI *et al.*, 1999; ZHANG *et al.*, 2001; LIU *et al.*, 2001; SARIOGLAN *et al.*, 2004; KOJIMA *et al.*, 2004). Além disso, diversas modificações do suporte têm sido sugeridas, visando à eliminação de sítios ativos indesejáveis e assim evitar a desativação precoce do catalisador (IGLESIA *et al.*, 2002b; LIU *et al.*, 2004; WU *et al.*, 2005)

A alta seletividade alcançada pelo Mo/HZSM-5 deve-se a chamada seletividade pela forma intimamente ligada à estrutura da zeólita. Diversos metais suportados na zeólita HZSM-5 foram testados como catalisadores da desidroaromatização do metano. Evidencia-se que não apenas a conversão de metano alcançada, mas também a seletividade em benzeno é fortemente afetada pela natureza do metal empregado. Outrossim, observa-se que apesar do

mecanismo da DAM envolver etapas de desidrogenação, metais de características moderadamente desidrogenantes alcançaram melhores resultados molibdênio, manganês, tungstênio e rênio destacando-se entre os metais mais ativos e seletivos. Porém, dos catalisadores têm sido testados, o Mo/HZSM-5 permanece, sem dúvida, entre os mais promissores.

Com o objetivo de promover os catalisadores de molibdênio suportados em HZSM-5, diversos metais foram estudados como possíveis promotores da reação, tais como: Ru, Zn, Cu, Zr, Fe, V e W que se mostraram capazes de melhorar tanto a seletividade quanto a estabilidade do catalisador de molibdênio suportando em HZSM-5 enquanto que o papel de cobalto e platina como promotores permanece ainda controverso.

A zeólita ZSM-5 apresenta tipos de canais de dimensões análogas, lhe conferindo uma estrutura tridimensional construída a partir da unidade de pentasil. Formada por estrutura de bidimensional, a zeólita possui um canal reto formado por anéis de 10 membros com diâmetro entre 0,51 e 0,57 nm e um outro canal aproximadamente circular, também com 10 membros, em forma de zigzague que intercepta o primeiro e possui um diâmetro entre 0,51 e 0,57 nm (WEITKAMP, 2000). Esta estrutura confere a zeólita ZSM-5 a habilidade de alcançar altas conversões e seletividades para benzeno nas reações de desidroaromatização do metano (ZHANG *et al.*, 1998).

2.2.9. Efeito do suporte

Testes catalíticos realizados por Zhang *et al.* (1998), a 700°C e pressão atmosférica, em catalisadores contendo 3% em massa de Mo, suportado em diferentes tipos de zeólitas: HZSM-5 (SAR=Silica Alumina Ratio) =25 e 50), H-ZSM-8 (SAR=50), H-ZSM-11 (SAR=25 e 50), H-b (SAR=50), H-MCM-41 (SAR=50), H-MOR, H-X, H-Y, H-SAPO-5 H-SAPO-11 e H-SAPO-34, apresentaram valores de conversão do metano e seletividades para a primeira hora de reação os seguintes resultados discriminados conforme a Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Estudo do efeito do suporte realizado por Zhang *et al.* (1998).

Suporte	Conversão do Metano (%)	Seletividade (%) ^a		
		Benzeno	C ₂	CO
HZSM-5 ^b	5,9	91,3	4,5	4,2
HZSM-5 ^c	6,9	90,8	4,3	4,9
HZSM-8	4,11	86,7	3,9	9,4
HZSM-11 ^c	8,0	90,9	5,5	3,6
HZSM-11 ^b	7,61	91,6	5,3	3,1
H-β ^d	3,11	80,4	8,8	10,8
HMCM-41	0,9	80,41	8,7	11,2
HSAPO-34	0,6	72,9	10,1	17,0
HMOR	0,8	0	72,3	27,7
H-X	0,7	0	70,1	29,9
H-Y	0,7	0	80,2	19,8
HSAPO-5	-	-	-	-
HSAPO-11	-	-	-	-

^a sem consideração para coque^b SAR=50^c SAR=25

Para o catalisador Mo/HZSM-11 foi obtida uma conversão de metano de 8% e seletividade para benzeno de 90,9%, enquanto que para o Mo/HZSM-5 obteve-se 6,9 e 90,8%, respectivamente. Não houve consideração de coque nos cálculos de seletividade. Ambas as zeólitas possuíam valores de SAR iguais a 25 e, entre os testados, foram os mais adequados para a reação. Com este estudo foi comprovado, também, que o suporte ideal para a reação deve apresentar um sistema bidimensional de canais, com diâmetro de poros compatível com o diâmetro dinâmico do benzeno: 6Å. Zeólitas com este tamanho de poros facilitam a saída por difusão do benzeno formado em seus canais, caso dos suportes H-ZSM-11 e HZSM-5.

Em outro estudo semelhante desenvolvido por Liu *et al.* (1999), comparou-se o desempenho de catalisadores em diversos suportes cujos os resultados estão listados na Tabela 2.3. Os teste catalíticos foram realizados a uma temperatura de 700°C e pressão de 1 atm e vazão de metano de 7,6 mL/min de metano.

Tabela 2.3: Estudo do efeito do suporte realizado por Liu *et al.* (1999).

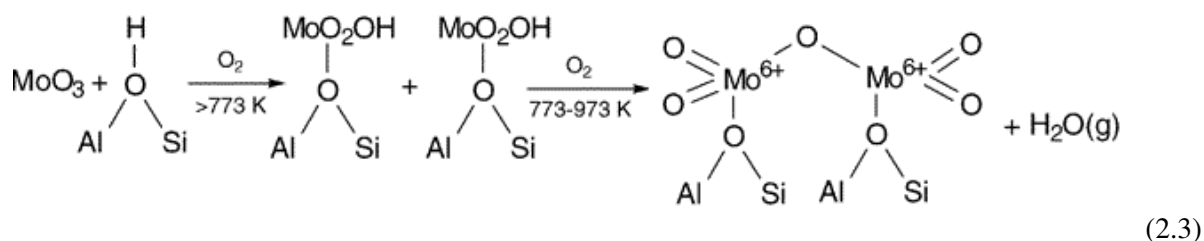
Catalisador	Conv (%)	Seletividade (%)			Distribuição de HC (%)			
		HC	Coque	CO	C ₂	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₁₀ H ₈
3%Mo/HZSM-5 (Si/Al=79)	9,4	62,8	36,1	1,1	4,5	65,2	3,3	26,9
HZSM-5 (Si/Al=79)	0,7	12,1	80,8	7,1	82,1	17,9	0,0	0,0
3%Mo/Mordenita	7,3	7,8	83,1	9,1	44,4	53,2	0,0	0,0
3%Mo/USY	6,4	13,2	84,3	2,4	16,9	79,8	3,3	0,0
3%Mo/Al ₂ O ₃	7,4	6,2	88,9	4,9	33,8	63,8	2,4	0,0
3%Mo/SiO ₂	5,3	11,5	86,6	1,9	18,6	75,8	3,2	2,4
3%Mo/FSM-16 (2,7 nm)	6,8	9,0	87,7	3,3	24,8	73,4	1,8	0,0
3%Mo/FSM-16 (2,7 nm, Si/Al=20)	6,6	8,4	89,0	2,5	20,0	77,3	2,8	0,0
3%Mo/FSM-16 (2,7 nm, Si/Al=15)	5,9	7,8	87,5	4,8	21,9	75,4	2,7	0,0
3%Mo/FSM-16 (4,7 nm)	6,2	11,2	86,1	2,6	24,0	73,6	2,4	0,0

Pode-se verificar pela análise dos dados da Tabela 2.3 que o catalisador de Mo/HZSM-5 apresentou o melhor resultado em termos de conversão do metano (9,4%) como em relação à seletividade de hidrocarbonetos, em especial ao benzeno (62,8%).

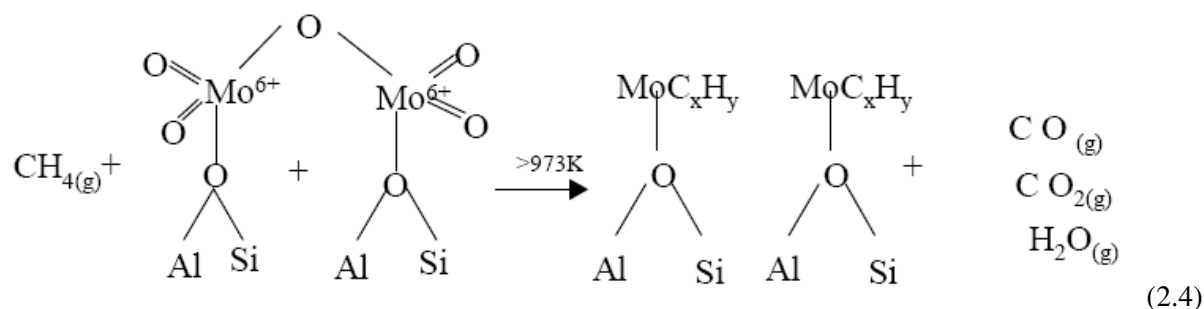
2.2.10 Interações entre o metal e o suporte catalítico

Estudos realizados por Wang *et al.* (1997a) através da Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) para o catalisador 2% Mo/HZSM-5, mostraram que depois de impregnado no suporte, o molibdênio encontra-se na forma

de cristais MoO_3 dispersos na superfície. Borry *et al.* (1999) observaram que durante o período de calcinação do catalisador e a uma temperatura a partir de 500°C , os cristais de MoO_3 , começam a migrar para os canais internos da zeólita e reagem com os íons H^+ dos sítios ácidos de Bronsted, formando espécies $[\text{MoO}_2(\text{OH})]^+$. Esta espécie reage com outra formando o dímero ditetraédrico $(\text{Mo}_2\text{O}_5)^{2+}$ e H_2O , segundo a reação:



Estas estruturas ditetraédricas são reduzidas pelo metano formando carbeto (MoC_x) durante a carburação. O Mo se mantém ligado ao oxigênio da estrutura da zeólita e há liberação de CO , CO_2 e H_2O conforme Li *et al.* (2000), segundo a reação:



No período final de ativação, cerca de 60 a 80% do metal encontram-se na forma de carbeto, enquanto que o restante permanece nas formas Mo^{+4} e Mo^{+5} (WANG *et al.*, 1997).

2.2.11 O efeito da adição de promotores

A promoção da atividade de um catalisador com o aumento de sua estabilidade pode ocorrer através da adição de um segundo metal ao sistema. Estudos foram feitos no sentido de incrementar o desempenho do processo de desidroaromatização com a adição dos elementos Cu, W, Zr, V, Li, P, Fe, Ru, Zn, La e Pt (BURNS *et al.*, 2006; LI *et al.*, 1999; WANG *et al.*, 1997a; SHU *et al.*, 1997; CHEN *et al.*, 1996; CHEN *et al.*, 1995). Os metais Cu, W, Zr e Ru melhoram a atividade do Mo/HZSM-5, aumentando a conversão de metano e a seletividade para aromáticos. O íon $\text{Cu}(\text{II})$ melhora o desempenho do catalisador, pois evita a

desaluminação do suporte sem modificar a sua estrutura. Além disso, altera a redução do molibdênio, conservando espécies Mo (V) que, segundo Li *et al.* (1999), seriam responsáveis pela ativação do metano neste sistema catalítico. A existência de espécies de Ru no catalisador Mo/H-ZSM-5 parece facilitar a redução do molibdênio e assim aumentar a conversão do metano (SHU *et al.*, 1997). A estabilidade do catalisador foi melhorada após a adição de Fe como promotor no catalisador de 5%Mo/HZSM-5 para a desidroaromatização (XU *et al.*, 2012), em que teores de 0,5% a 3% foram avaliados e os resultados convergiram para uma maior estabilidade do mesmo devido a uma maior resistência a coqueamento.

Estudos realizados por Abou-Gheit *et al.* (2012) revelaram que a adição de Fe, Co e Ni como promotores em níveis da metade do teor de Mo em relação ao catalisador de 6%Mo/HZSM-5 (3%Fe-3%Mo, 3%Co-3%Mo, 3%Fe-3%Ni), reduziu drasticamente o rendimento de hidrocarbonetos (etileno e aromáticos) e a seletividade em comparação com o catalisador monometálico 6%Mo/HZSM-5.

A adição de Pt diminui consideravelmente a formação de coque, porém não interfere na atividade do catalisador (CHEN *et al.*, 1996). Os elementos que apresentaram o efeito oposto, ou seja, diminuíram a atividade catalítica, foram o V, Li, La e P, devido a uma diminuição na acidez do catalisador (CHEN *et al.*, 1995). Em contrapartida, Tan *et al.* (1997) e Sily *et al.* (2006) questionaram este resultado afirmando que apesar da Pt prolongar a atividade do catalisador também ocorre uma leve diminuição na seletividade do benzeno e aumenta a formação de coque. Na Tabela 2.4, estão evidenciados em resumo os desempenhos dos promotores estudados.

Tabela 2.4: Efeito do metal promotor no desempenho da reação de DAM no catalisador de Mo/HZSM-5 (VALDÉRIO, 2007)

Promotor	Conc.(%)	Catalisador	Razão Si/Al	T (K)	P (MPa)	VS (mL/g.h)	Conv (%)	Seletividade (%) (Benzeno)	Referência
Li	0,1	2%Mo/HZSM-5	38	973	0,1	1400	0,35	65,7	Chen <i>et al.</i> (1995)
Li	1,0	2%Mo/HZSM-5	38	973	0,1	1400	0,02	0	Chen <i>et al.</i> (1995)
P	0,1	2%Mo/HZSM-5	38	973	0,1	1400	0,45	79,8	Chen <i>et al.</i> (1995)
P	1,0	2%Mo/HZSM-5	38	973	0,1	1400	0,28	73	Chen <i>et al.</i> (1995)
Pt	1,0	2%Mo/HZSM-5	38	973	0,1	1400	0,57	81,3	Chen <i>et al.</i> (1995)
La	1,0	2%Mo/HZSM-5	50	923	0,2	1400	0,4	87,9	Wang <i>et al.</i> (1997)
W	0,5	2%Mo/HZSM-5	50	923	0,2	1440	0,49	87,5	Wang <i>et al.</i> (1997)
V	1,0	2%Mo/HZSM-5	50	923	0,2	1440	0,33	77,8	Wang <i>et al.</i> (1997)
Zr	1,0	2%Mo/HZSM-5	50	923	0,2	1440	0,63	86,5	Wang <i>et al.</i> (1997))
Zr	2,0	2%Mo/HZSM-5	50	923	0,2	1440	0,41	79,4	Wang <i>et al.</i> (1997)
Ru	0,1	2%Mo/HZSM-5	50	973	0,2	1500	NI	65,6	Shu <i>et al.</i> (1997)
Ru	0,5	2%Mo/HZSM-5	50	973	0,2	1500	NI	73,8	Shu <i>et al.</i> (1997)
Pt	0,3	2%Mo/HZSM-5	50	973	NI	1300	0,41	NI	Tan <i>et al.</i> (1997)
Pd	0,3	2%Mo/HZSM-5	50	973	NI	1280	0,4	NI	Tan <i>et al.</i> (1997)
Ru	0,3	2%Mo/HZSM-5	50	973	NI	1170	0,36	NI	Tan <i>et al.</i> (1997)
Ir	0,3	2%Mo/HZSM-5	30	873	NI	1100	0,34	NI	Tan <i>et al.</i> (1997)
Ru	0,5	3%Mo/HZSM-5	50	973	0,1	270	0,47	NI	Rival <i>et al.</i> (2001)
Co	NI	3%Mo/HZSM-5	40	973	0,1	960	0,25	NI	Burns <i>et al.</i> (2006)
Fe	NI	3%Mo/HZSM-5	40	973	0,1	960	0,67	NI	Burns <i>et al.</i> (2006)
Ga	NI	2%Mo/HZSM-5	40	973	0,1	960	0,42	NI	Burns <i>et al.</i> (2006)
Ru	0,3	2%Mo/HZSM-5	28	973	0,1	(2700h ⁻¹)	0,3*	28,8 ⁺	Sily <i>et al.</i> (2006)
Pd	0,3	2%Mo/HZSM-5	28	973	0,1	(2700h ⁻¹)	0,11*	19,4 ⁺	Sily <i>et al.</i> (2006)
Ru-Pd	0,3-0,3	2%Mo/HZSM-5	28	973	0,1	(2700h ⁻¹)	0,18*	25,8 ⁺	Sily <i>et al.</i> (2006)

NI=Não informado

*Conversão média

+Seletividade média

2.2.12 Formação e inibição do coque

Na tentativa de elucidar quais dentre os diferentes tipos de depósitos de carbono durante a reação é responsável pela desativação de $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$, Honda (2004) utilizou como catalisador uma mistura mecânica de $\text{MoO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e HZSM-5. Após a reação, ambos foram separadamente analisados por TGA a fim de determinar a quantidade de coque acumulada. Surpreendentemente, o coque separado da HZSM-5 representou quase o total do coque formado.

A conversão do metano é máxima durante o período inicial de reação entre 0,5-1 h para o catalisador 2%Mo/HZSM-5, atingindo valores em torno de 11-12% a 700°C, mas logo em seguida cai drasticamente (HA *et al.*, 2002). A desativação do catalisador se deve principalmente à formação de coque que bloqueia a superfície de molibdênio e os canais da zeólita, sendo ele o principal obstáculo na desidroaromatização do metano. Sua formação ocorre logo nas primeiras horas de reação (OHNISHI *et al.*, 1999). Os autores diagnosticaram portanto que as espécie C eram as responsáveis pela desativação do catalisador, por cobrirem tanto a superfície da zeólita quanto a do Mo_2C .

Liu *et al.*, (2001) por sua vez caracterizaram o catalisador 6%Mo/HZSM-5 após reação superficial a temperatura programada (TPSR) da temperatura ambiente até 800°C. O catalisador coqueado foi submetido à oxidação a temperatura programada (TPO) sob uma corrente de 10% O_2/He da temperatura ambiente até 660°C.

Matus *et al.* (2007), através da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTÊM), determinaram que após pré-tratamento, o MoO_x fase ficou muito disperso sobre a superfície externa da zeólita. Durante a reação, nanopartículas com 2-15 nm de tamanho de carbeto são formadas sobre a superfície externa, e os *clusters* de molibdênio são depositados nos canais da zeólita. Os depósitos carbonáceos são constituídos de camadas de grafite sobre a superfície do Mo_2C que, em tamanho, foram superiores a 2 nm, e apresentam uma estrutura de camadas desordenadas na superfície externa da zeólita.

Tan *et al.* (1997 ; 2003) observaram a presença de dois tipos de coque a partir do perfil de oxidação à temperatura programada (TPO) obtido no catalisador 2%Mo/HZSM-5 após 6 horas de reação em diferentes temperaturas. Os autores constataram a presença de dois picos de saída de CO_x e um pico de água, de baixa intensidade acima de 500°C. Desta forma, concluíram que isto constitui uma indicação de que o coque queimado em temperaturas mais baixas é não hidrogenado e é proveniente da fase carbídica. O segundo tipo de coque é

levemente hidrogenado e oriundo de hidrocarbonetos intermediários ou pesados. Com o aumento da temperatura de reação, a quantidade do segundo tipo de coque aumenta, sendo a maior delas a 770°C, e provavelmente a causa da desativação do catalisador.

Estudos realizados por Ohnishi e Ichikawa (2002) verificaram que a adição de CO e CO₂ na corrente de alimentação minimizam a formação de depósitos carbonáceos. A adição de pequenas quantidades de CO₂ promove a reação reversa de Boudouard, tendo-se uma reação com o carbono do coque formando CO:



Os autores constataram também que quantidades de CO₂ maiores que 10% na corrente de alimentação inibem a formação de aromáticos, reoxidando o Mo₂C. O mesmo ocorre quando O₂ é adicionado. Um possível mecanismo têm sido indicado por eles, em que a adição de CO produz CO₂ e C, este sendo hidrogenado formando uma espécie ativa CH_w.

Iglesia *et al.* (2002a) observaram em seus experimentos que a adição de CO₂ ao processo com o metano catalisado por Mo/HZSM-5 aumentou a estabilidade do catalisador diminuindo o peso molecular do produto através das espécies CH_x formadas na ativação do metano e pela produção de H₂ o qual inibe a desativação e a síntese de hidrocarbonetos.

Em um estudo realizado por Tan *et al.* (2003) observou-se o efeito da adição de CO, CO₂, O₂ e H₂ na corrente de alimentação em presença do catalisador 2% Mo/H-ZSM-5 a 770°C. Os resultados apresentados estavam em concordância com os de Ohnishi *et al.* (1999), referindo-se ao fato de que a adição de CO₂ na corrente de alimentação era prejudicial quando o teor da mesma fosse superior a 10%. Em contrapartida, a adição de CO se tornou eficiente quando as concentrações se situaram na faixa de 5% e 18%. A adição de H₂ na corrente de alimentação, apesar de diminuir o rendimento em aromáticos melhora a estabilidade do catalisador.

O efeito da adição de O₂ na corrente de alimentação têm sido benéfico quando a concentração não for superior a 5,3%. Com concentrações em torno de 3% ocorre uma melhoria da estabilidade do catalisador. Os autores alegaram existir duas regiões no leito catalítico: a região de oxidação do CH₄ pelo O₂, logo na entrada do reator, e a região de aromatização na saída do reator, onde há a formação do carbeto. O O₂ reage com o CH₄ logo na entrada do reator gerando CO_x e H₂O. Na região de aromatização o O₂ já foi consumido, portanto o CO e H₂ são formados pela reação de reforma. O efeito do O₂ têm se tornado eficiente devido ao fato que há pequenas produções de CO e H₂, mas quando superiores a 5,3% apenas ocorre a oxidação do metano e consequentemente a inibição da aromatização devido à oxidação do carbeto.

Ichikawa *et al.* (2003) verificaram que a adição de uma pequena porcentagem de água na alimentação melhora significativamente o desempenho de conversão do metano via desidroaromatização com o catalisador 6%Mo/HZSM-5 em 0,3 MPa e 998-1073 K. Exatamente três vezes mais hidrogênio com CO foi produzido a partir de H₂O e CH₄, o que sugere que a reação de reforma úmida foi acompanhada pela reação de desidro-condensação do metano. No entanto, quantidades de água acima de 2,6% resultaram em uma queda da atividade catalítica após várias horas de funcionamento.

Yao *et al.* (2009), combinando a reação de reforma seca (200 mg do catalisador Mo/Al₂O₃) e desidroaromatização (200 mg de catalisador de Mo/MCM-49) em reator de leito fixo, concluíram que a combinação dos processos de RSM e DAM prolongou a vida útil do catalisador Mo/MCM-49. O efeito é causado pela presença simultânea de CO e H₂ formados pela RSM. O hidrogênio remove o coque depositado através da hidrogenação e, principalmente o CO dissocia-se sobre o catalisador para formar espécies ativas derivadas do oxigênio, que reagem com o coque. Como resultado, a taxa de deposição do coque associado aos sítios ácidos de Bronsted, principal responsável pela desativação do catalisador da reação de DAM, diminui significativamente, levando a um ritmo muito mais lento de desativação.

2.2.13 Aspectos Termodinâmicos da Reforma Seca do Metano (RSM) e da Desidroaromatização do Metano (DAM)

Aspectos termodinâmicos relativos às reações envolvidas no processo de reforma de metano com dióxido de carbono são relevantes tendo em vista a termicidade do processo.

2.2.13.1 Reforma Seca do Metano

Edwards & Maitra (1995) observaram que a reforma do CH₄ com CO₂ envolve reações altamente endotérmicas, as quais têm características termodinâmicas e de equilíbrio similares às da reação de reforma mais empregada industrialmente (reforma do metano com água). Segundo Wang & Lu (1996) as reações correspondentes na reforma do metano com dióxido de carbono são descritas como:



Para a qual têm-se:

$$\Delta G^o = 61770 - 67.32 * T \qquad \Delta H_{298} = 247 \text{ kJ/mol}$$

Esta reação é altamente endotérmica e igualmente favorecida por pressões reduzidas e altas temperaturas. No processo ocorre uma reação reversa de deslocamento água-gás, assim descrita:



Tendo-se:

$$\Delta G^o = -8545 + 7.84 * T; \qquad \Delta H_{298} = 41 \text{ kJ/mol}$$

Sob estas condições de estequiometria, a deposição de carbono ocorre de acordo com as seguintes reações:



Que energeticamente têm:

$$\Delta G^o = 21960 - 26.45 * T; \qquad \Delta H_{298} = 75 \text{ kJ/mol}$$

Do mesmo modo:



Sendo que:

$$\Delta G^o = -39810 + 40.87 * T; \qquad \Delta H_{298} = -172 \text{ kJ/mol}$$

Wang & Lu (1998) deduziram que a 500-700 °C a desproporcionalização do CO dominou a formação do carbono com o catalisador Ni/Al₂O₃, enquanto que no intervalo de temperaturas de 600-800 °C a dissociação do CH₄ foi a principal causa para esta deposição. Ainda segundo estes autores, a deposição dependerá não só da temperatura do processo, mas também da natureza do suporte envolvido.

Edwards & Maitra (1995) consideraram que a reação de reforma CH₄/CO₂ pode ser vista como uma combinação das reações de craqueamento do metano (2.8) e a reação reversa (2.9). Idealmente o carbono formado na reação de craqueamento deverá ser rapidamente consumido pela reação reversa (2.9). A formação do vapor foi conduzida via reação reversa de *gas shift* (2.7). Os autores afirmaram que em condições de temperaturas maiores que 900

°C e sob pressão de 1 atm, a formação de carbono decresceu sensivelmente. A formação de água esteve refletida pelas menores concentrações de H_2 em relação à concentração de CO, isto foi devido à promoção da reação inversa de *gas shift* (principal rota de formação de água).

Em relação à deposição do carbono, observou-se como necessária a consideração da ocorrência da reação reversa de Boudouard e da reação de craqueamento do metano, como principais rotas de gaseificação e deposição de carbono para a reforma catalítica do metano com CO_2 .

Para prevenir a formação de carbono, as temperaturas de operação devem ser mais altas que as temperaturas limitantes, significando que mais energia será requerida, a temperaturas elevadas, porém, carbeto de níquel pode ser formado na superfície de catalisadores a base de níquel e adequadamente um limite superior de temperatura é necessário para prevenir sua formação.

Gadalla & Bower (1998) afirmaram que a temperatura limite para prevenir o surgimento do carbeto aumentou com a elevação da pressão e o decréscimo da razão de alimentação. A partir da distribuição dos produtos ficou evidenciado que o aumento da pressão para uma razão fixa de alimentação fez decrescer a conversão do metano, mas elevou a conversão do CO_2 . Consequentemente, sob condições de pressão constante, tendo-se decrescido a razão de alimentação CO_2/CH_4 , a seletividade do CO e H_2 foram favorecidas, enquanto que a formação de água foi reduzida sensivelmente.

Com o intuito de se prevenir à formação de carbono, as temperaturas de operação devem ser elevadas. Entretanto, a altas temperaturas o carbeto de níquel pode ser formado, com consequente perda de sítios catalíticos ativos.

2.2.13.2 Desidroaromatização do metano (DAM)- Efeito da temperatura e pressão

O processo reativo de desidroaromatização do metano é endotérmico, no qual temperaturas maiores que 973 K são necessárias para se alcançar significativas conversões do CH_4 em aromáticos em reatores de leito fixo (ILIUTA *et al.*, 2002a e 2002b; ZHANG *et al.*, 2001).

Predições termodinâmicas indicam que a conversão de equilíbrio para a reação de desidroaromatização do metano em função da temperatura, situam-se em faixas de altas temperaturas, em que se atingem valores de conversão do metano moderados.

Contudo, tais condições também favorecem a desativação do catalisador através da deposição do coque, prejudicial para o catalisador, favorecendo a sinterização ou a sublimação da fase ativa (ILIUTA *et al.*, 2002b). Além disso, temperaturas muito altas refletem um consumo energético elevado, podendo tornar o processo economicamente inviável. Alguns autores têm buscado novas alternativas para a realização da DAM a baixas temperaturas (ILIUTA *et al.*, 2002a, 2002b; RIVAL, 2001).

Estudos de seletividades para benzeno em função da temperatura realizados por Chen *et al.* (1995) sugerem um intervalo ótimo de 973 K e 1073K, além do qual os autores observaram diminuição da conversão e seletividade provavelmente pela perda de parte da fase ativa. Poucos estudos foram elaborados em relação ao efeito da pressão sobre a reação da DAM, e grande parte das pesquisas foram desenvolvidas sob pressão atmosférica.

Catalisadores com 5% Re/H-ZSM-5 (WANG *et al.*, 2000) 2%Mo na forma de K₂MoO₄/H-ZSM-5 (SZOKE *et al.*, 1996) 3%W/H-ZSM-5 (XIONG *et al.*, 2001) e 10%Re/H-ZSM-5 (SHU *et al.*, 2003) foram testados e comparados em diferentes temperaturas e pressões para o processamento de desidroaromatização. Os resultados estão resumidos na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Efeito da temperatura e pressão em catalisadores variados.

Catalisador	Condições Reacionais	Conversão do Metano (%)	Referência
2%K ₂ MoO ₄ /HZSM-5	750°C/1 atm	6,3	Szoke <i>et al.</i> (1996)
2%K ₂ MoO ₄ /HZSM-5	700°C/1 atm	5,3	
2%K ₂ MoO ₄ /HZSM-5	650°C/1 atm	2,5	
5% Re/HZSM-5	700°C/3 atm	7,0	Wang <i>et al.</i> (2001)
10% Re/HZSM-5	700°C/3 atm	6,0	
10% Re/HZSM-5	750°C/3 atm	10,0	Shu <i>et al.</i> (2003)
3%W/HZSM-5	800°C/1 atm	19,5	

Observou-se que o catalisador 3% W/H-ZSM5 apresentou maior conversão do metano, porém a uma temperatura utilizada mais alta, 800°C. A mesma tendência ocorre nos catalisadores de Re e Mo, com os quais as temperaturas altas acarretaram em maiores conversões.

Shu *et al.* (2002) avaliaram o efeito da pressão do metano sobre a taxa de formação de benzeno a 973 K e 1350 ml/(g.h) na presença do sistema 6% Mo/HZSM-5. Observaram que

sob baixas pressões, de até 0,1 MPa, ocorreu uma diminuição da taxa de formação do benzeno em função do tempo de operação. Sob pressões maiores que 0,2 MPa, contudo, a taxa de formação de benzeno aumenta até alcançar uma estabilidade. Similar comportamento foi encontrado pelos mesmos pesquisadores em processamento de reações do processo DAM conduzidas na presença de CO₂. Segundo os autores, a maior estabilidade das reações realizadas em pressões moderadas (entre 0,1 e 0,3 MPa) poderia ser explicada a partir do fato que uma maior variação do número de mols ocorre para reações paralelas que levam a formação de coque. Assim estas reações estariam mais desfavorecidas pelo aumento moderado da pressão.

2.2.13.3 Efeito da fração molar de metano na alimentação

Iliuta *et al.* (2003a) observaram conversões mais pronunciadas do metano na presença do sistema 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 em reações conduzidas sob pressão atmosférica e em temperaturas entre 873 K e 973K, tendo-se a indicação de que o aumento da fração molar do metano na alimentação conduziu a maiores taxas de reação.

2.2.14 Produção de acetileno via processo combinado (DAM+RSM).

Operações do processo de desidroaromatização têm mostrado a possibilidade de produção de acetileno. O C₂H₂ formado da conversão do metano age provavelmente como produto primário para formação de aromáticos a altas temperaturas, ou seja, segundo Naccache *et al.* (2002), a produção de aromáticos pode proceder a partir do acetileno. Anderson *et al.* (2002) observaram que a formação de acetileno do metano era fortemente endotérmica, tendo-se obtido rendimentos altos de acetileno com menores fluxos de alimentação de metano. Lobban *et al.* (1998) verificaram que o aumento de metano na alimentação induziu a um aumento na seletividade de acetileno, mas não contribuiu para o rendimento de hidrocarbonetos C₂. Baixas temperaturas favoreceram a formação de acetileno, enquanto nenhum acetileno foi formado em altas temperaturas.

Estudos relacionados ao processamento DAM sobre Mo/HZSM-5 utilizando cromatografia gasosa acoplada com a espectrometria de massa revelaram a presença de acetileno como produto intermediário da reação (MERIAUDEAU *et al.*, 1999; 2000). Os autores também observaram que mesmo a pressão parcial do acetileno aumentando havia por

outro lado, ocorrências de etileno, etano e benzeno, sugerindo o aparecimento dos primeiros produtos da hidrogenação do acetileno, o que foi também sugerido por Bradford *et al.* (2004).

2.3. MATERIAIS E MÉTODOS

Tendo em vista o processamento do metano pelas vias dos processos de desidroaromatização e reforma com dióxido de carbono, em operação combinada no mesmo sistema catalítico, foram aplicados métodos de formulação de catalisadores de molibidênio e rutênio suportado sobre a zeólita HZSM-5 e níquel suportado sobre alumina. Os sistemas preparados foram analisados por métodos de caracterização e submetidos a avaliações em reator de leito fixo sob condições isotérmicas.

2.3.1 Formulação e caracterização dos catalisadores

Catalisadores já formulados de Ni/ γ -Al₂O₃ e Molibdênio-Rutênio- suportados sobre a zeólita HZSM-5 foram avaliados em reator de leito fixo. Os cálculos referentes a preparação dos catalisadores estão descritos no Anexo A.2.

Os catalisadores preparados, assim como os suportes, são caracterizados antes e após reações de processos por: Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Elementar de Carbono (CHN), Análise de Área Superficial e Porosidade (BET).

2.3.2 Preparação do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃.

O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, utilizado para a reforma do gás natural contendo aproximadamente entre 5% e 10% de Ni em massa, foi preparado pelo método de impregnação com excesso de solvente, utilizando-se como sal precursor Ni(NO₃)₂.6H₂O. Na preparação deste catalisador uma sequência de operações foi seguida, tais como: tratamento térmico do suporte catalítico, impregnação do suporte, calcinação e ativação por redução do precursor. As Tabelas de 2.6 a 2.10 apresentam os materiais utilizados na preparação do catalisador, com suas características. Nas Tabelas 2.9 e 2.10 estão relacionados os equipamentos envolvidos nas diferentes etapas do desenvolvimento.

2.3.2.1 Materiais e Equipamentos

Tabela 2.6: Características do suporte utilizado na preparação do catalisador.

Especificação	Alumina - Evonik – 221
Tipo	γ -alumina
Forma	~ esférica
Diâmetro da partícula (mm)	2,0
Densidade (g/cm ³)	2,3
Área BET (m ² /g)	247
Diâmetro de poros (Å)	79

Tabela 2.7: Materiais utilizados no pré-tratamento da alumina, na impregnação e na calcinação do precursor.

Material	Especificação
Nitrato de níquel hexa hidratado, [Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O]	Sigma Aldrich.
ar sintético	White Martins (pureza 99,99%)

Tabela 2.8: Especificações dos gases utilizados durante as etapas de redução do precursor, reação catalítica e calibração do sistema de análise.

Gás	Pureza (%)	Umidade (ppm)*
Metano (CH ₄)	99,995	< 5
Dióxido de carbono (CO ₂)	99,995	< 5
Argônio (Ar)	99,998	---
Hidrogênio (H ₂)	99,995	<3
Mistura padrão	----	----

* Dados fornecidos pela Distribuidora White Martins.

Nas Tabelas 2.9 e 2.10 estão relacionados os equipamentos envolvidos nas diferentes etapas do desenvolvimento do presente trabalho de pesquisa.

Tabela 2.9: Equipamentos utilizados na preparação do precursor catalítico.

Equipamentos	Modelo
Rotaevaporador	Laborota
Reator encamisado	-----

Tabela 2.10: Especificações do sistema de aquecimento do reator (forno).

Modelo	Potência (kW)
Lindberg/Blue M	3,8

2.3.2.2 Pré-tratamento da alumina

A alumina (Al_2O_3) pode se apresentar sob diferentes fases, tais como a gama, alfa e a teta-alumina. Cada uma destas formas possui propriedades, como diâmetro de poros e a área superficial, características. A gama-alumina foi submetida a um tratamento térmico a 900 °C por 1 hora em presença de ar sintético. As condições operacionais desta etapa estão descritas na Tabela 2.11.

Tabela 2.11: Condições do pré-tratamento

Condições	Valores
Temperatura (°C)	900
Pressão (atm)	1
Composição (%)	ar
Vazão volumétrica (cm^3/min)	500
Tipo de Fluxo	Descendente
Rampa de aquecimento (°C/min)	5
Têmpo de duração (h)	1

2.3.2.3 Impregnação do precursor.

O método utilizado para preparar o catalisador foi o de impregnação úmida com excesso de solvente. Buscou-se preparar um catalisador com teor de níquel de aproximadamente 5% a 10% (m/m%), utilizando-se uma massa de suporte de 123,5 g. Inicialmente o sal foi desumidificado em um dessecador por cerca de 48h. Preparou-se 1 litro de solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M que foi adicionada ao suporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pré-tratada termicamente) ajustando o pH da solução em torno de 7,0 com solução de HNO_3 2,5 M e NH_4OH 2,5 M.

A solução com o suporte foi transferida para um balão de 1000 ml, o qual foi conectado a um rotaevaporador (Figura 2.2 a) e mantido sob agitação de 30 rpm e banho-maria de 95°C, sob vácuo de 150 mmHg durante 5 horas. Ao término do processo, aumentou-se a temperatura do banho para 110°C, na mesma velocidade de agitação e o vácuo foi aumentado gradativamente de 400 mmHg para 500 mmHg (em cerca de 30 minutos) até a evaporação da água de solução. Por fim o suporte impregnado foi levado a estufa a 120°C, por um período de 12 h e em seguida submetido a calcinação, resultando no material mostrado na Figura 2.2 b.



(a)

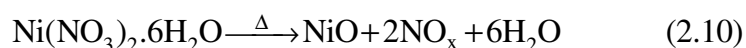


(b)

Figura 2.2: (a) Impregnação do suporte catalítico (gama-alumina) em rotaevaporador;
(b) Suporte impregnado.

2.3.2.4 Calcinação do precursor catalítico

Após a impregnação do nitrato de níquel no suporte, foi realizada uma calcinação a qual foi processada termicamente, em atmosfera de argônio, para decompor o sal de Ni segundo a reação abaixo:



O processo de calcinação foi realizado em um reator de aço com tubo de quartzo encamisado. As condições operacionais utilizadas nesta etapa estão relacionadas na Tabela 2.12.

Tabela 2.12: Condições operacionais de calcinação do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃.

Condições	Valores
Temperatura (°C)	600
Pressão (atm)	1
Composição (%)	Argônio
Vazão volumétrica (cm ³ /min)	120
Tipo de Fluxo	Descendente
Rampa de aquecimento (°C/min)	5
Têmpo de duração (h)	5

2.3.2.5 Etapa de Redução do Ni/ γ -Al₂O₃ e Mo-Ru/HZSM-5

A etapa de redução após a impregnação e a calcinação foi realizada segundo as condições discriminadas na Tabela 2.13 *in situ*, no primeiro instante é admitido o argônio. O fluxo de hidrogênio é admitido quando a temperatura atinge os 400°C em seguida ao atingir a temperatura final é permanecido o fluxo de hidrogênio por 2 h.

Tabela 2.13: Condições operacionais de redução do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃.

Etapas		Condições
Rampa de aquecimento (°C/min)	5	
Temperatura (°C)	-	
Pressão (atm)	1	
Gás	Argônio	
Vazão volumétrica (cm ³ /min)	100	
Fluxo	Descendente	
Redução		
Rampa de aquecimento (°C/min)	5	
Admissão de H ₂ (°C)	400	
Temperatura final (°C)	575	
Têmpo de duração (h)	2	
Pressão (atm)	1	
Gás	Argônio/H ₂	
Vazão volumétrica (cm ³ /min)	50 Ar/50 H ₂	
Fluxo	Descendente	

2.3.3 Preparação do catalisador de Mo-Ru/HZSM-5

O catalisador 0,5%Ru-3,0%Mo/HZSM-5 foi preparado pelo método de impregnação sucessiva, utilizando-se como sais precursores heptamolibdato de amônio tetra hidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O e o cloreto de rutênio hidratado, RuCl₃·xH₂O a partir da zeólita ZSM-5 disponível comercialmente pela Zeolyst na forma amoniacal (NH₄/HZSM-5).

Primeiramente, a zeólita comercial foi calcinada a 600°C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min com argônio por um têmpo indeterminado até a completa retirada da amônia que foi identificada por uma solução de fenolftaleína na saída do reator de calcinação cuja coloração rósea identificava a presença do NH₄OH, com o fim deste indicativo, a zeólita encontrava-se na forma ácida.

O catalisador, o sal de Molibdênio e Rutênio cujas massas de 12,3663 g ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) e 2,5843 (RuCl₃·xH₂O) g respectivamente foram dissolvidas separadamente em um volume de água e este completado para 1000ml em um balão volumétrico. Em seguida uma quantidade 200 g de zeólita em uma pequena quantidade de

água destilada foi mantida sob agitação por 30 minutos em um agitador magnético no interior de um balão de fundo chato.

As soluções foram adicionadas em um béquer e vertida a solução com o molibdênio onde se encontrava a zeólita por um período de 4h, em seguida o catalisador impregnado foi lavado e filtrado a vácuo com água destilada afim de retirar os íons presentes no catalisador de molibdato (MoO_4)⁻² e cloretos (Cl^-) (identificado através de solução de AgNO_3), foi seco em uma estufa por 24 h a 105°C, o catalisador foi, portanto submetido a uma calcinação com fluxo de argônio à uma taxa de aquecimento de 4°C/min, por um período de 12 h. Após a impregnação do molibdênio procedeu a impregnação do rutênio, a massa de catalisador de Mo/HZSM-5 foi de 180 g a ser impregnado com o cloreto de rutênio. Após a impregnação foi secado por 24 h a 105°C em seguida submetido ao processo de redução *in situ* e posteriormente caracterizado.

2.3.4 Avaliação dos Catalisadores

Os sistemas catalíticos foram pré-avaliados em um reator de leito fixo em uma instalação com fluxos controlados de metano ou gás natural *on line* com cromatógrafo a gás equipados com detectores FID/TCD com temperatura de 325° e 200°C respectivamente e 1 coluna capilar CP-Wax 52 CB para identificações de compostos aromáticos e 2 colunas em série do tipo empacotadas, sendo uma Peneira Molecula 5A para análises dos gases permanentes e uma coluna Hayesep N para medições dos gases intermediários C_2 - C_3 . Os sistemas de válvulas de injeção são equipados com auxiliares térmicos mantidos a temperatura constante de 150°C evitando-se portanto possíveis incrustações de compostos aromáticos pesados. A linha da saída do reator até a cromatógrafo a gás, bem como a válvula de injeção de amostra serão mantidas a 130°C por meio de uma fita aquecedora para evitar a condensação de produtos mais pesados tais como benzeno, tolueno e principalmente o naftaleno (caso da desidroaromatização do metano).

2.3.5 Processamento em reator de leito fixo a baixa temperatura

O reator é constituído de um tubo cilíndrico de aço inox de 1m de comprimento e 0,15 m de diâmetro interno, as operações no reator de leito fixo para o processo combinado de desidroaromatização do metano (DAM) e reforma seca do metano procedeu-se da seguinte

forma: catalisadores de Mo-Ru/HZSM-5 e Ni/ γ -Al₂O₃ com massa total de catalisador em torno de 2g (1g do catalisador Mo-Ru/HZSM-5 + 1g Ni/ γ -Al₂O₃), foram avaliadas nas temperaturas de 525°C, 550°C, 575°C, sob pressão atmosférica com variação do fluxo total de alimentação (180, 170, 160, 155 ml/min) conforme Figura 2.3 e 2.4. O catalisador zeolítico em pó foi prensado em forma de pastilha e depois foi pulverizada em partículas de aproximadamente 2 mm em peneiras compreendidas de 8-12 mesh enquanto o catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ encontrava-se na forma esférica com 2 mm de diâmetro. Primeiramente, o reator foi alimentado exclusivamente com metano e argônio com fluxo descendente em termos de fração molar 0,5:0,5 a fim de verificar o comportamento da reação de DAM, após atingir o estado estacionário de consumo de metano foi injetado no sistema CO₂, na seguinte relação molar Ar :CH₄:CO₂, 0,57:0,27:0,16 respectivamente. Os fluxos de produção dos produtos foram quantificados, comparando-se as performances dos reatores de leito fixo, em associação com a estabilidade dos catalisadores ao longo do tempo.

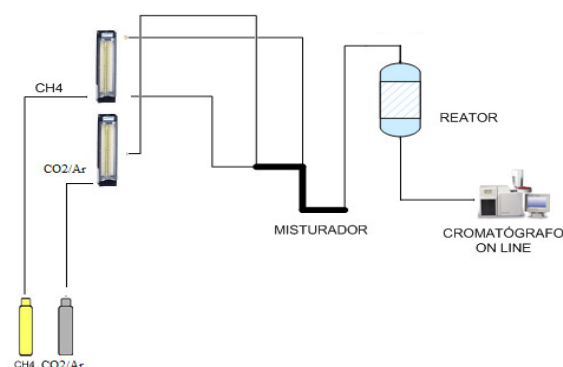


Figura 2.3: Unidade de processo reacional DAM+RSM.

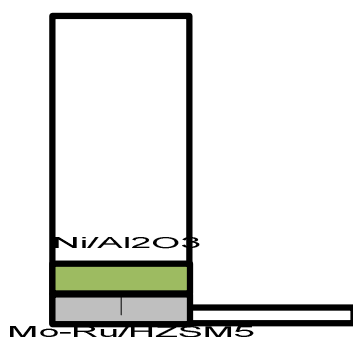


Figura 2.4: Posicionamento dos catalisadores
no interior do reator

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a adoção da metodologia descrita na seção anterior, tendo em vista a atividade dos catalisadores envolvidos para o processo combinado de desidroaromatização e reforma seca do metano foram estabelecidas as condições experimentais dos processos reacionais em reator de leito fixo, como descrito a seguir:

- Processo isotérmico;
- Temperaturas pré-fixadas 525°C, 550°C e 575°C;
- Pressão atmosférica;
- Fluxo volumétrico dos reagentes variando de 180 cm³/min a 155 cm³/min;
- Fração Molar de Alimentação: DAM (Ar: CH₄=0,5:0,5), RSM (Ar: CH₄: CO₂=0,57:0,27:0,16).

Na Tabela 2.14 encontra-se as concentrações iniciais de alimentação.

Tabela 2.14: Concentrações iniciais de alimentação do reator para o processo de DAM e DAM/RSM. Q=180 cm³/min. T=575°C

Componentes	T = 575°C
DAM	
C _{CH₄} (g/m ³)	608
DAM/RSM	
C _{CH₄} (g/m ³)	400
C _{CO₂} (g/m ³)	308

2.4.1 Caracterizações do catalisador Ni/Al₂O₃

2.4.1.1 Identificação das fases sólidas do catalisador

Os catalisadores de níquel tiveram a alumina impregnada, calcinada e reduzida.

Os produtos sólidos provenientes da calcinação e redução indicaram ocorrência de fases sólidas

Inicialmente foram preparados catalisadores de Ni/Al₂O₃ (5%-10% em massa), cujas identificações das fases sólidas obtidas estão apresentados na Figuras 2.5, segundo resultados de análises em (DRX).

A Figura 2.5 mostra os difratogramas referentes à cada uma das fases de preparação.

Foram observadas as presenças das formas γ - Al_2O_3 e δ - Al_2O_3 . Após o tratamento térmico uma mudança na estrutura ocorreu de forma sutil, manteve-se de modo geral uma estabilidade das fases presentes na Al_2O_3 .

Após a calcinação (fase c) pode-se observar no difratograma a presença de óxido de níquel (NiO) com $2\theta = 43,30^\circ$, cujas observações semelhantes foram verificadas por Maciel *et al.*, (2007).

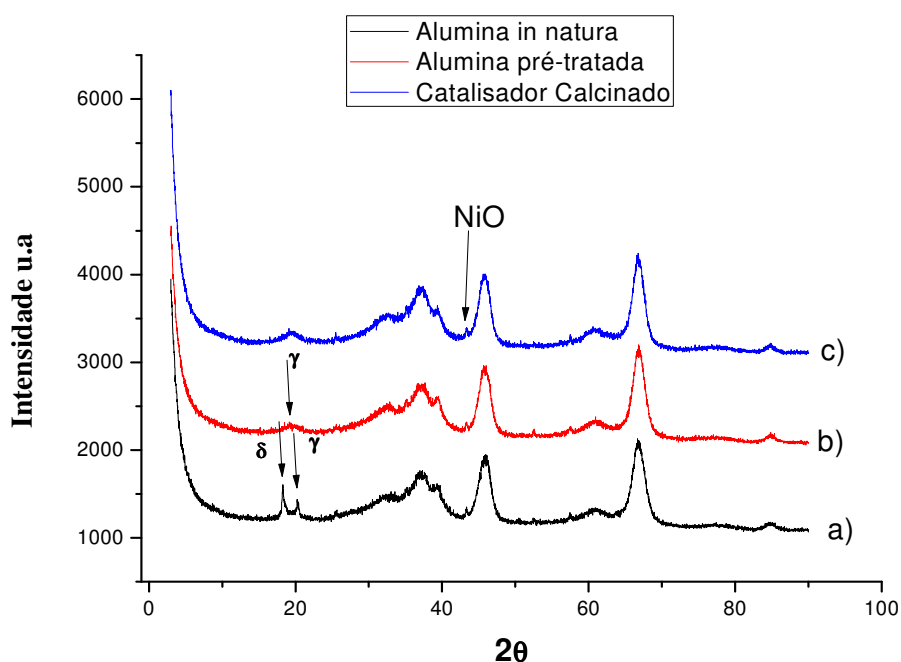


Figura 2.5: Difratoograma de Raios-X ampliados. (a) Gama-alumina *in natura* (b) tratada termicamente; (c) Após calcinação.

2.4.1.2 Análises térmicas (TG, DTG, DTA) do sistema $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Os materiais obtidos após a impregnação do suporte catalítico pelo sal precursor, foram caracterizados por análises termogravimétrica (TG), termogravimétrica derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA), visando respectivamente a determinação de perda de massa de água e a liberação de NO_2 , e a identificação da temperatura de decomposição do nitrato. As análises representadas na Figura 2.6 evidenciaram os seguintes resultados: houve uma perda de massa de água a partir do precursor impregnado, em torno de 12,99% e perda massa de NO_2 de cerca de 10,05%, esta decorrente da decomposição de nitrato que acontece a uma temperatura máxima de $541,4^\circ\text{C}$.

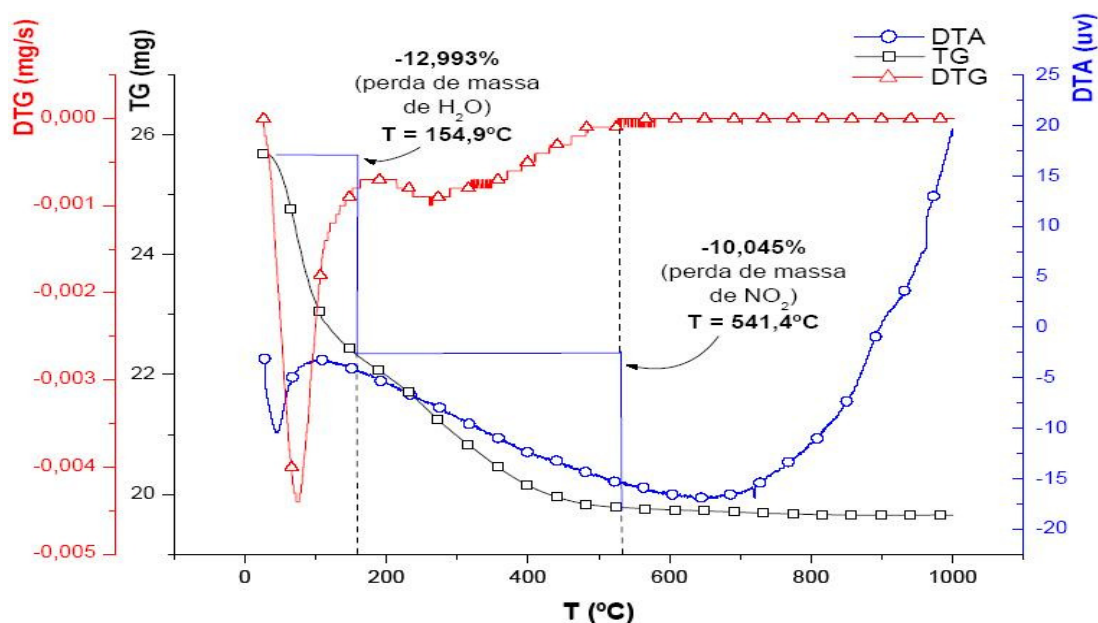


Figura 2.6: Análises TG, DTG e DTA do precursor catalítico após impregnação da alumina com a solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.4.1.3 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do sistema $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na sequência das aplicações de métodos de caracterizações acompanhando-se as etapas utilizadas nas preparações dos catalisadores de níquel foram realizadas medidas de espectroscopia de infravermelho. Os resultados destas análises estão apresentados na Figura 2.7.

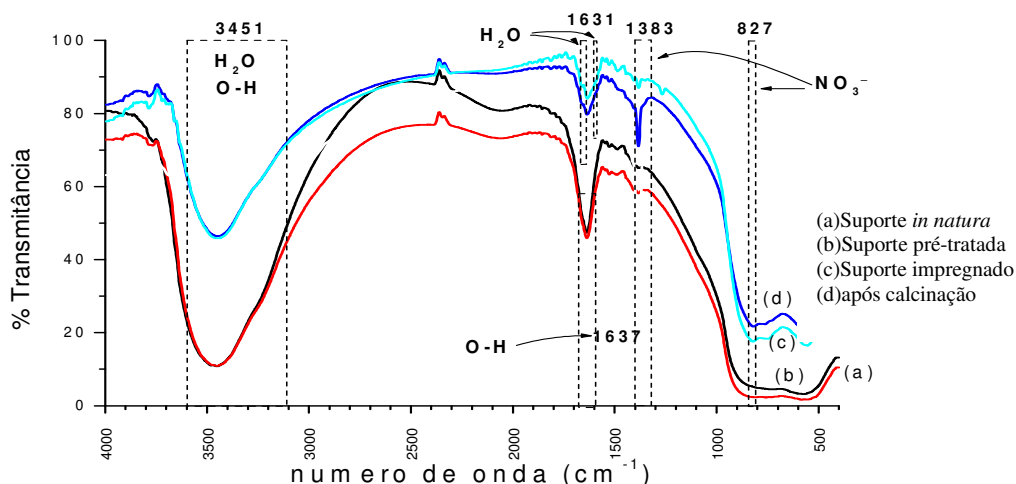


Figura 2.7: Espectros de absorção na região do infravermelho para as diferentes fases de preparação do catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Segundo os espectros mostrados é possível observar a presença de água de cristalização e de pontes de hidrogênio a 3451 e 1637 cm^{-1} , respectivamente. Identificam-se as diminuições de intensidade dos picos de água de cristalização à medida que se converge para a fase final de calcinação do catalisador. Pode-se observar também a presença de água superficial 1631 cm^{-1} , (HO *et al.*, 1995), de nitratos (1383 cm^{-1} e 827 cm^{-1}) principalmente no suporte impregnado e calcinado, este em menor intensidade. Observações semelhantes foram feitas por Maciel *et al.* (2007) para um catalisador de níquel semelhante.

O sistema calcinado, reduzido *in situ* e submetido ao processo reativo de desidroaromatização e reforma seca do metano foi também analisado pela técnica de FTIR, gerando os espectros apresentados na Figura 2.8.

Analizando os espectros quando o catalisador foi submetidos às diversas temperaturas de reação observou-se a presença de uma banda de absorção no valor de $831,3\text{ cm}^{-1}$ sendo esta em maior intensidade na temperatura de 575°C .

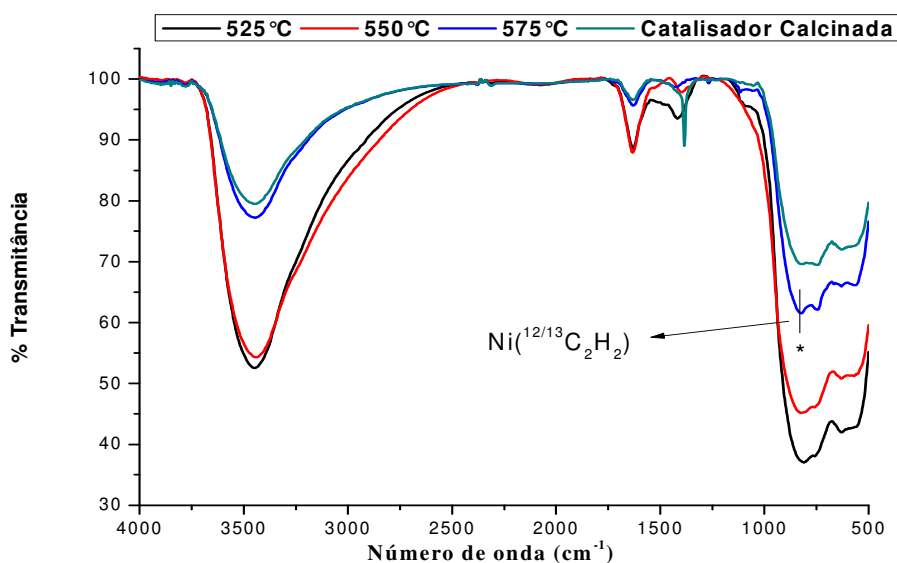


Figura 2.8: Espectros de absorção na região do infravermelho para o catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, submetido a diferentes temperaturas de reação.

Segundo Margrave *et al.* (1987) que estudou as interações entre o níquel monoatômico e a molécula de acetileno observou uma região de interação ($\text{C}=\text{C}$) indicando a ocorrência de molécula de acetileno adsorvido no metal, possivelmente complexando o níquel monoatômico. O valor encontrado pelo autor de $834,8\text{ cm}^{-1}$ bem próximo ao obtido neste trabalho de $831,3\text{ cm}^{-1}$, aparece como um indicativo da produção de acetileno.

2.4.1.4 Determinação de diâmetro de poros e área superficial do sistema Ni/ γ - Al_2O_3 .

Os resultados das medidas de áreas superficiais (BET- N_2) das aluminas antes e após tratamento térmico e do catalisador calcinado e reduzido estão relacionados na Tabela 2.15.

Tabela 2.15: Resultados da análise textural (BET- N_2) para as aluminas *in natura*, pré-tratada, calcinada.

Material	Área de BET (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Volume Médio dos Poros (cm ³ /g)
Alumina <i>in natura</i>	203	3,68	0,822
Alumina pré-tratada	175	3,68	0,703
Catalisador Calcinado	165	3,68	0,651

Os resultados das análises texturais (BET- N_2) permitiram observar que houve uma diminuição das áreas superficiais das amostras analisadas na sequência de cada uma das fases de preparação. É possível observar uma diminuição da área superficial do catalisador calcinado a 600°C em relação a alumina *in natura* em torno de 19%, possivelmente em decorrência da deposição do metal níquel no suporte, particularmente em parte dos poros, que resultaram obstruídos. O pré-tratamento térmico seguido da calcinação não favoreceu nenhuma alteração em relação ao diâmetro médio dos poros. Em relação ao volume médio dos poros observam-se diminuições progressivas nas diversas fases de preparação. Estas diminuições devem estar relacionadas a um efeito térmico inicial sobre a própria alumina, principalmente no que se refere aos componentes dos poros, e em seguida devido à deposição dos produtos da calcinação e da impregnação do sal precursor na alumina.

2.4.1.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por emissão de energia (EDS) do sistema $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Das mesmas amostras do catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado foram obtidas as características morfológicas e composição do catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ antes de ser submetido a reação (Figura 2.9). Foram observadas presença de alguns pontos na superfície identificados como partículas do metal Ni na superfície e com comprovação deste através da análise qualitativa de EDS (Figura 2.9 a e b).

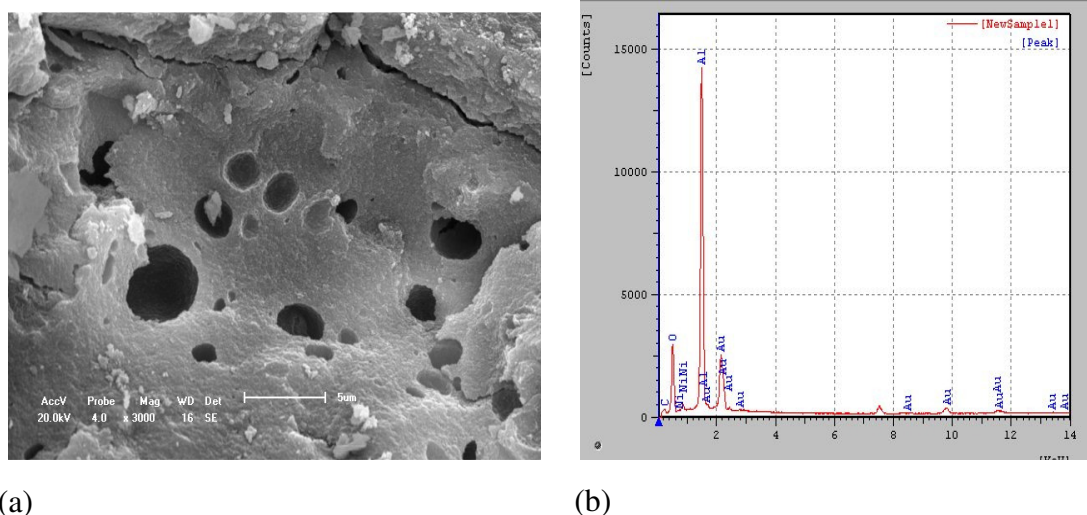
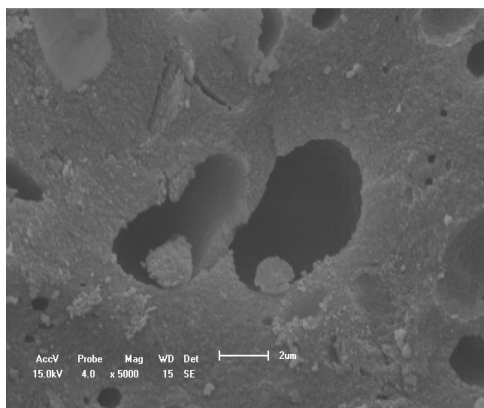
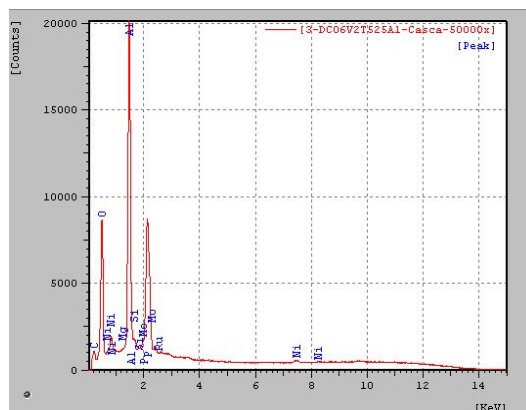


Figura 2.9: a) Análise MEV da superfície do catalisador antes da reação b) Análise EDS do catalisador $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na sequência estão apresentadas as Figuras 2.10, 2.11 e 2.12 a e b as morfologias (MEV) e os espectros de EDS de amostras dos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ submetidas ao processo reacional nas diversas temperaturas testadas 525°C, 550°C e 575°C e vazão de 180 cm^3/min respectivamente.

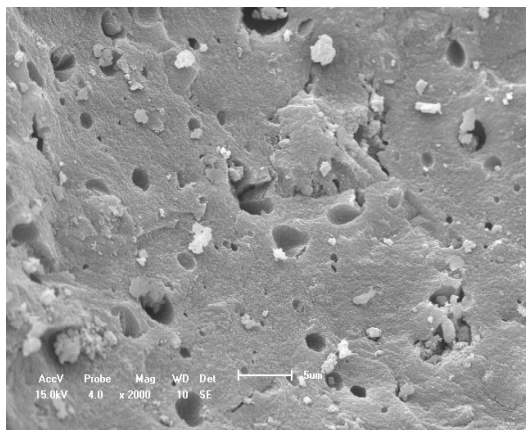


(a)

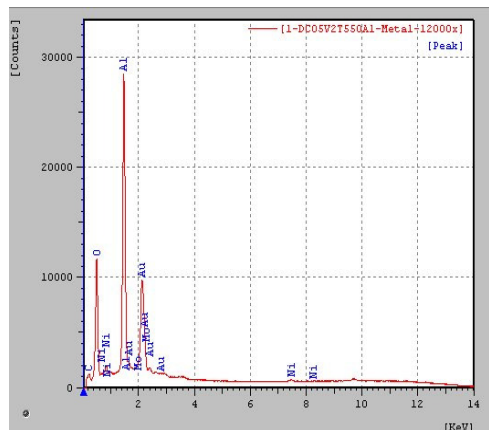


(b)

Figura 2.10: a)Análise MEV da superfície do catalisador após a reação b) Análise EDS do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, T= 525°C

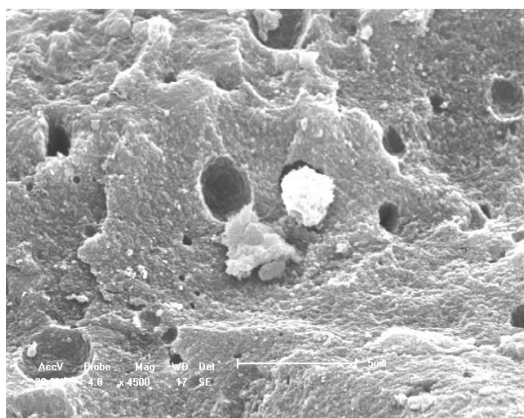


(a)

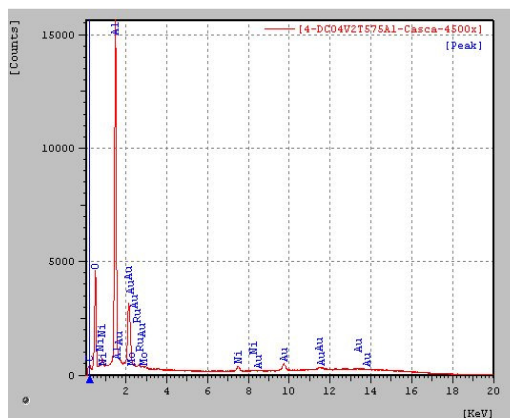


(b)

Figura 2.11: a)Análise MEV da superfície do catalisador após a reação b) Análise EDS do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, T=550°C.



(a)



(b)

Figura 2.12: a)Análise MEV da superfície do catalisador após a reação b) Análise EDS do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, T=575°C.

Considerando complementações das análises entre imagens(MEV) e espectros(EDS) foi possível indicar que a morfologia do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ não sofreu alterações em sua estrutura e não foi identificada a presença de filamentos de carbono em sua superfície. Em relação aos espectros de EDS foi observado a presença de metais de Mo no catalisador sugerindo que este metal possa ter sofrido uma migração.

2.4.2 Caracterizações do catalisador de Molibdênio –Rutênio em HZSM-5.

Os sistemas Mo-Ru/HZSM-5 foram caracterizados por:

2.4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Os perfis de DRX obtidos para o suporte comercial em relação ao suporte tratado termicamente e aos dois métodos de preparação deste catalisador estão apresentados nas Figuras, 2.13, 2.14, 2.15, 2.16. A Figura 2.16 relaciona os resultados em um mesmo gráfico a fim de comparação dos resultados.

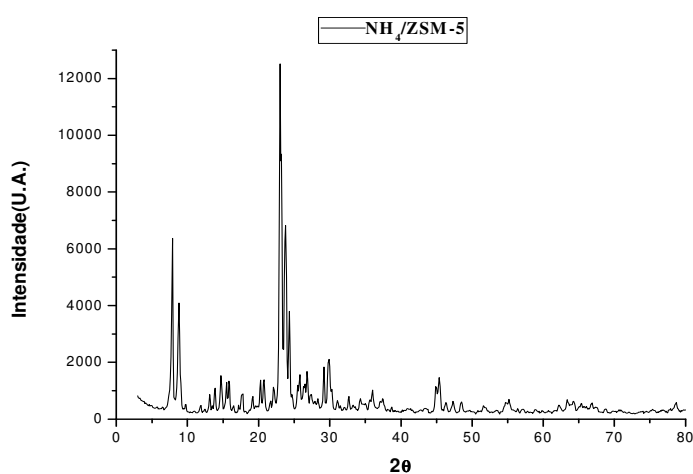


Figura 2.13: Difratoograma de Raios-X da Zeólita na forma amoniacal. Sistema NH₄ZSM-5

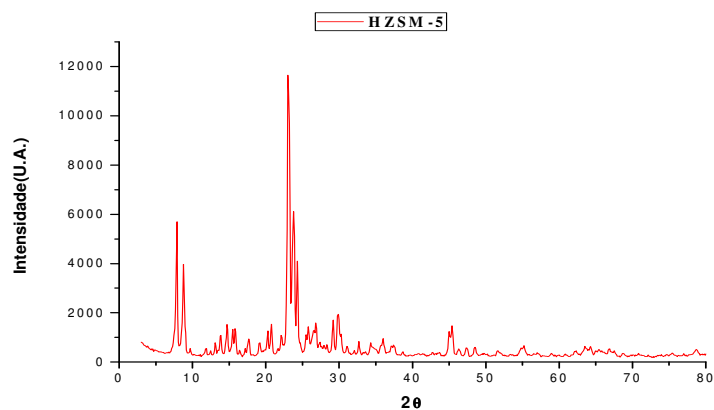


Figura 2.14: Difratoograma de Raios-X da Zeólita na forma ácida. Sistema HZSM-5

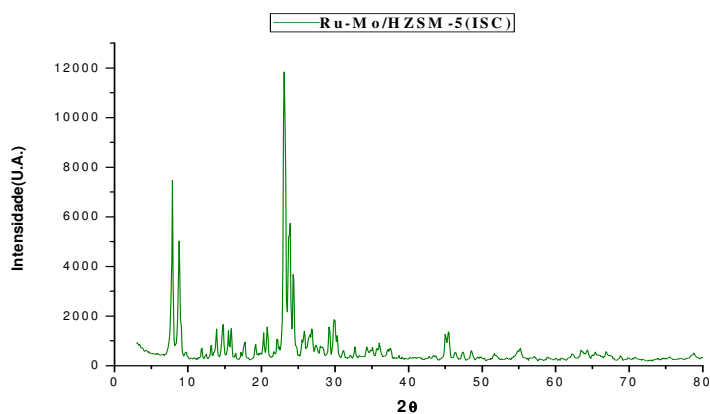


Figura 2.15: Difratoograma de Raios-X do catalisador submetido à Impregnação Sucessiva(ISC). Sistema Mo-Ru/HZSM-5

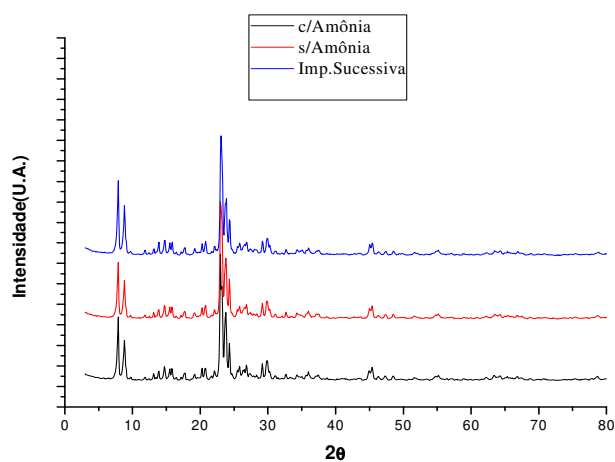


Figura 2.16: Difratoograma de Raios-X da zeólita e dos catalisadores impregnados

Via análises DRX foi possível observar que aparentemente não houve alterações significativas na estrutura cristalina da zeólita HZSM-5. A presença de picos relacionados aos metais de Mo e Ru não foi detectada. Chen *et al.* (1995) e Li *et al.* (2006) explicaram em seus resultados que os metais não foram detectados devido aos seus baixos teores (Mo(3%) , Ru(0,5%)). Porém Sun *et al.* (2008) e Cui *et al.* (2011) em seus resultados indentificaram a presença de espécies MoO_3 ($2\theta=27,3^\circ$), conforme mostra a Figura 2.17:

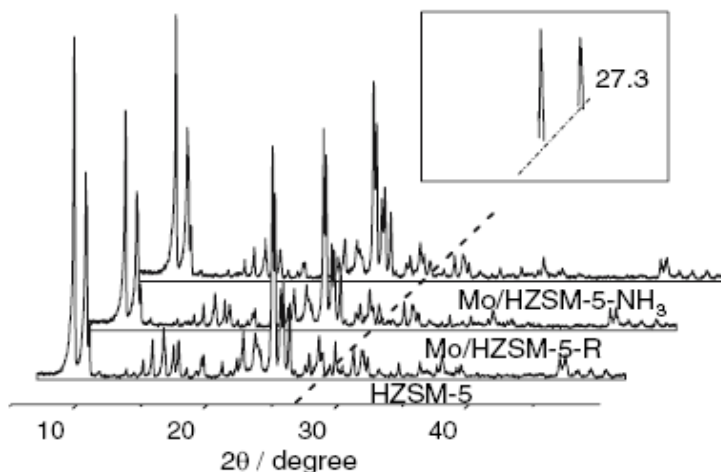


Figura 2.17: Difratoograma de Raios-X da HZSM-5 e Mo/HZSM-5(SUN *et al.*, 2008)

Após a reação o catalisador foi submetido a uma nova análise de Raios-X e verificou-se a presença de espécies de Mo_2C ($2\theta=39,15^\circ$ e $51,92^\circ$) conforme Figura 2.18, confirmando assim a presença desta espécie como fase ativa para a reação de desidroaromatização (MA *et al.*, 2000; ZHENG *et al.*, 2008).

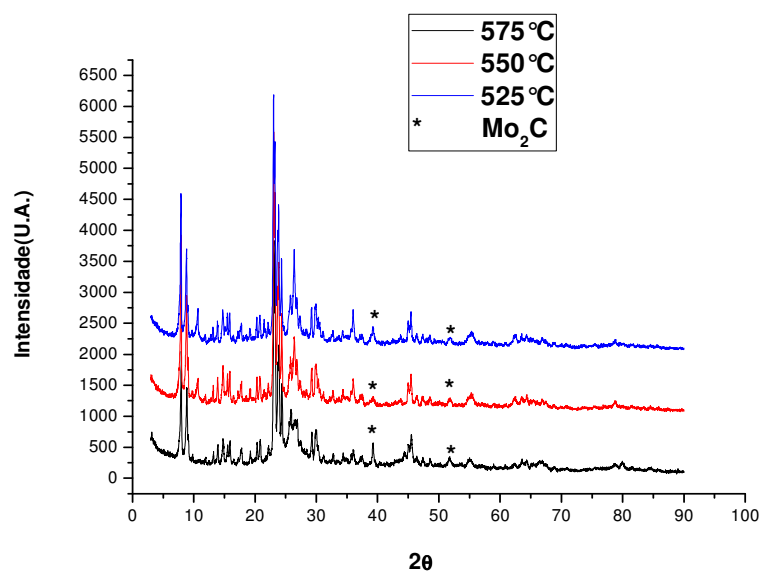


Figura 2.18: Identificação do Mo₂C no catalisador de Ru-Mo/HZSM-5 após reação.

2.4.2.2 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 2.19 e 2.20 apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho, entre 4000 e 400 cm⁻¹ obtidos para os sistemas NH₄/ZSM-5 e HZSM-5 cujos detalhamento está descrito segundo a Tabela 2.16. Os resultados obtidos entre as faixas de 2000 a 400 cm⁻¹ foram comparados com aqueles referenciados na literatura.

Tabela 2.16: Principais bandas de absorção na região do infravermelho referenciadas em comparação com os resultados obtidos

Referências	Tipo de Vibração	Nº de onda (cm ⁻¹)	Resultados obtidos
Interna aos tetraedros HZSM-5			
Silva, (2004)	Estiramento Assimétrico	955	1089,56
	Estiramento Simétrico	-	-
	Flexão (T-O)	453	450,79
	Externa aos tetraedros HZSM-5		
	Estiramento Assimétrico	1225	1221,25
	Estiramento Simétrico	792	792,15
	Anel duplo de 5 membros	594	544,39
Interna aos tetraedros HZSM-5			
Chu, (2009)	Estiramento Assimétrico	1150-1050	1089,56
	Estiramento Simétrico	-	-
	Flexão (T-O)	455	450,79
	Externa aos tetraedros HZSM-5		
	Estiramento Assimétrico	1222,8	1221,25
	Estiramento Simétrico	795	792,15
	Anel duplo de 5 membros	550	544,39
Nyquist e Kagel, (1971)	Deformação Angular NH ₄ ⁺	1354-1400	1401,23
Ho e Chou, (1995)	Interação com a superfície H ₂ O	1624	1634,06

Podemos observar nas Figuras 2.19 e 2.20, as bandas relativas ao estiramento assimétrico ao tetraedro, 955 cm⁻¹ foi deslocada para 1087,29 e 1089,56 cm⁻¹. Estas bandas foram identificadas também por Liu *et al.*(2004) cujo resultado foi de 1100 cm⁻¹ relativo a características da vibração da estrutura da HZSM-5. Na Figura 2.21, estão apresentadas as bandas de absorção relativas às diferentes fases de preparação do catalisador de Ru-Mo/HZSM-5.

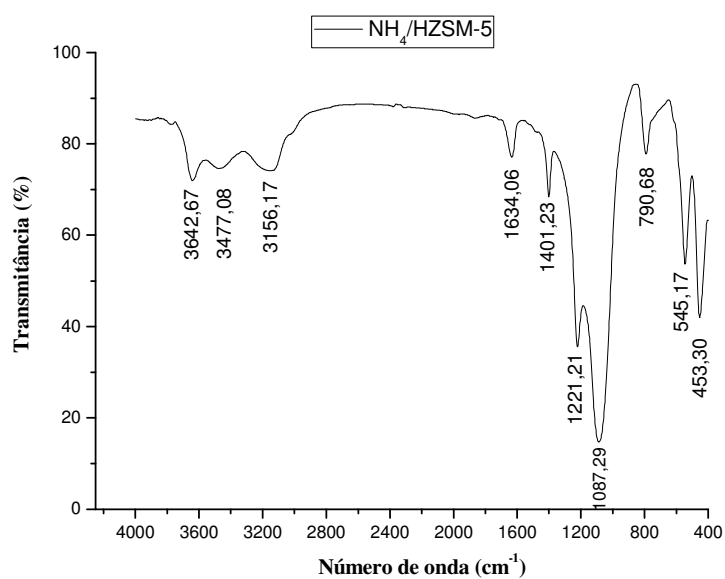


Figura 2.19: Espectros de absorção na região do infravermelho. Sistema $\text{NH}_4/\text{ZSM-5}$.

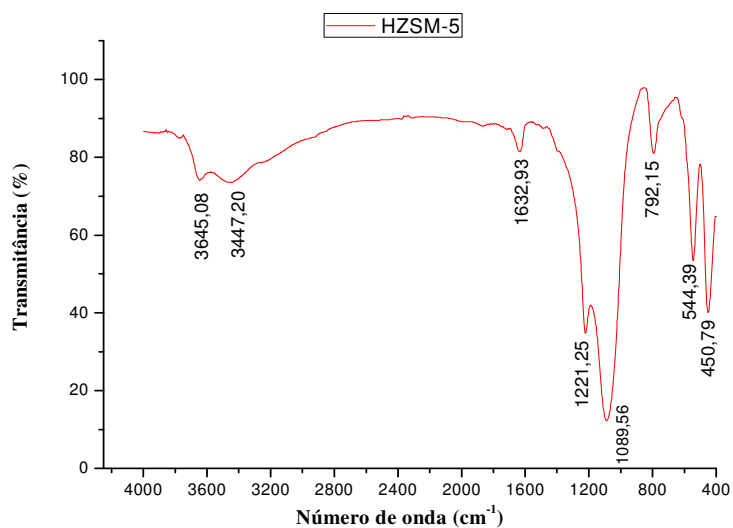


Figura 2.20: Espectros de absorção na região do infravermelho. Sistema HZSM-5.

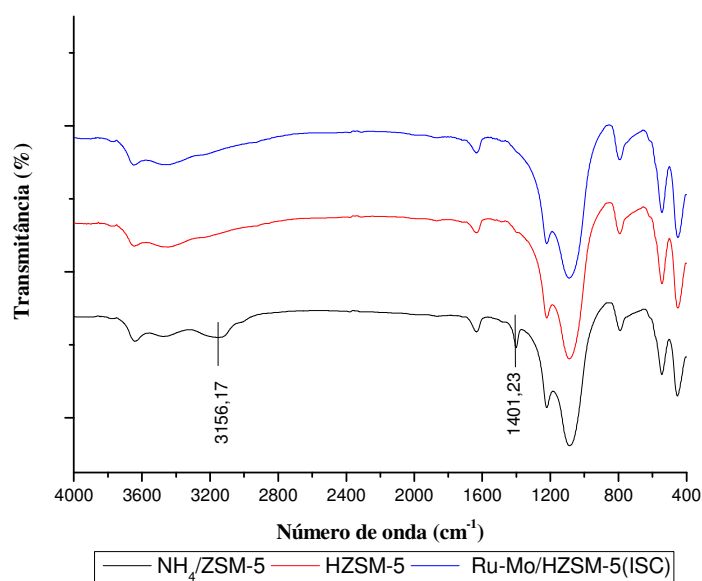


Figura 2.21: Espectros de absorção na região do infravermelho para as diferentes fases de preparação do catalisador Ru-Mo/HZSM-5.

Os resultados evidenciaram que o espectro do catalisador final não sofreu alterações significativas em relação ao suporte zeolítico, fortalecendo a idéia de que baixos teores de molibdênio não permitiram observar as bandas de absorção relativas ao metal. Tal conclusão pode ser estendida para o rutênio. Considerando a hipótese levantada por vários autores (LU *et al.*, 1999; IGLESIA *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2006), de que os metais Mo e Ru poderiam migrar para o interior dos canais da zeólita, serve de justificativa para as dificuldades de determinação dos metais via análises em IR.

Após a reação, o espectro do catalisador apresentou uma diminuição da intensidade na banda de FTIR 3641 cm⁻¹ (Figura 2.22), isto se deveu provavelmente à deposição de resíduos carbonáceos. Com isso foi possível indicar que os sítios da zeólita servem de âncora para o Mo, onde após reação com metano espécies Mo₂C ocorrem altamente dispersos (NACCACHE *et al.*, 2002).

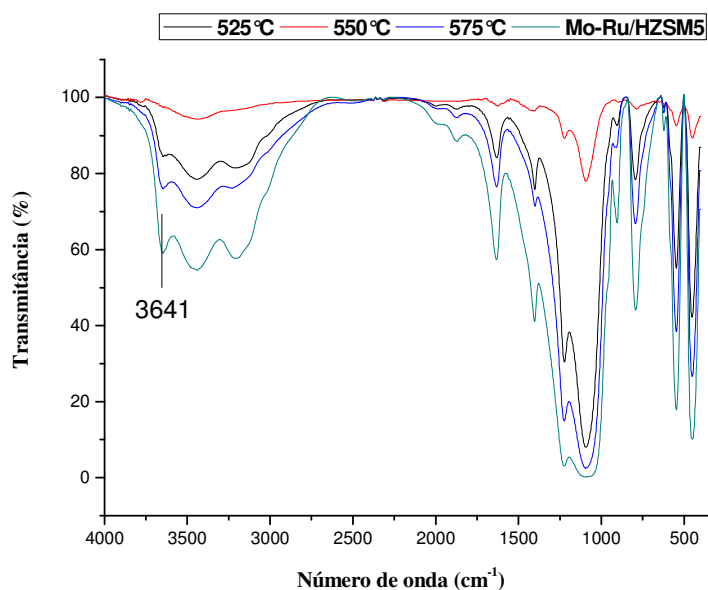


Figura 2.22: Espectros de absorção na região do infravermelho do Mo-Ru/HZSM-5 após reação para as diferentes temperaturas de reação.

2.4.2.3 Características Texturais.

Os resultados das análises de área superficial e diâmetro de poros estão apresentados na Tabela 2.17.

Tabela 2.17: Resultados das análises de características texturais do sistema zeolítico nas diversas fases de preparação.

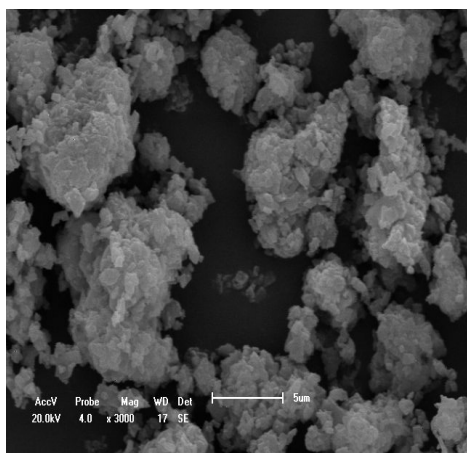
Material	Área de BET (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Volume de poros (cm ³ /g)
NH ₄ /ZSM-5	327	18,47	0,1742
HZSM-5	305	18,47	0,1608
Ru-Mo/HZSM-5(ISC)	206	18,47	0,1054

As medidas realizadas permitem observar que para a zeólita na forma ácida (HZSM-5), em relação à zeólita na forma amoniacal (NH₄/ZSM-5), houve uma redução da área superficial insignificante de cerca de 7%, o que não deve comprometer o processo catalítico. Entretanto, considerando o método de preparação empregado, incluindo o método da impregnação sucessiva (Ru-Mo/HZSM-5(ISC)), verificou-se para este que o catalisador

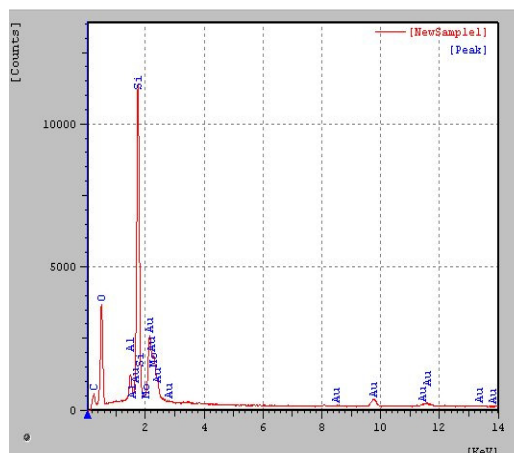
obtido apresentou uma redução da área superficial de 37% em relação a zeólita na forma amoniacal. Os resultados do volume de poros demonstraram que houve uma diminuição do mesmos devido à introdução dos metais de Mo e Ru no interior da zeólita.

2.4.2.4 *Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Emissão de Energia (EDS).*

Assim como no catalisador de níquel a morfologia e o espectro EDS do catalisador de Mo-Ru/HZSM-5 foram obtidos para as amostras tomadas antes do processo reacional (ver Figura 2.23 a e b). Estas foram comparadas com os resultados das análises realizadas em amostras do catalisador tiradas após a reação (Figuras 2.24, 2.25 e 2.26 a e b).

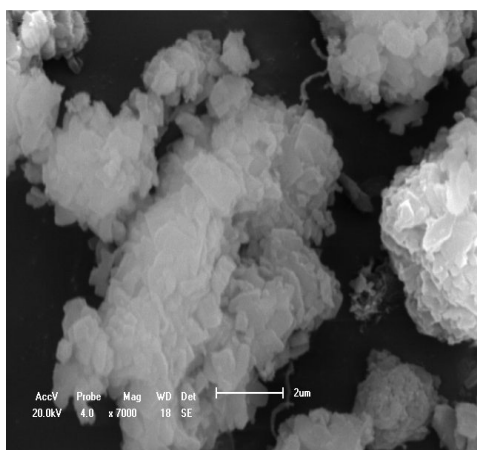


(a)

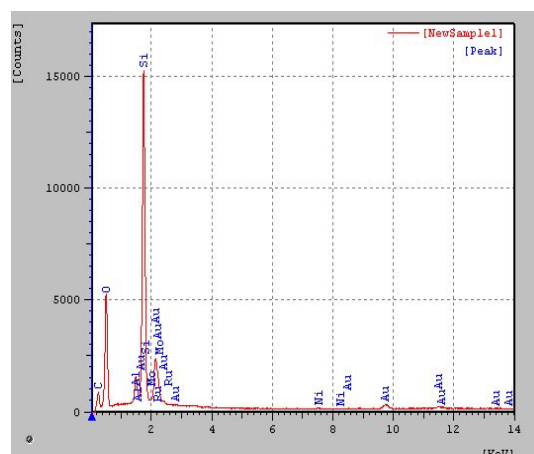


(b)

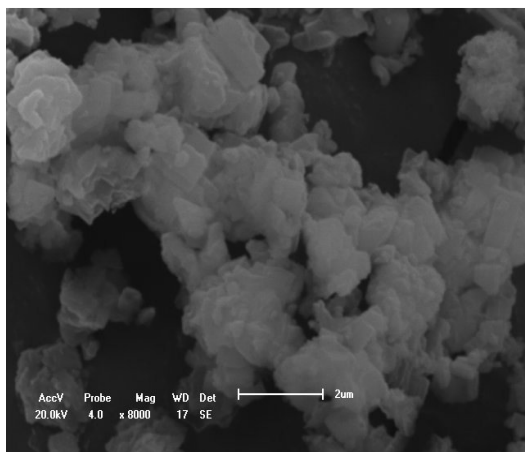
Figura 2.23: a) Superfície do catalisador de Mo-Ru/HZSM-5 antes da reação b) EDS da amostra analisada



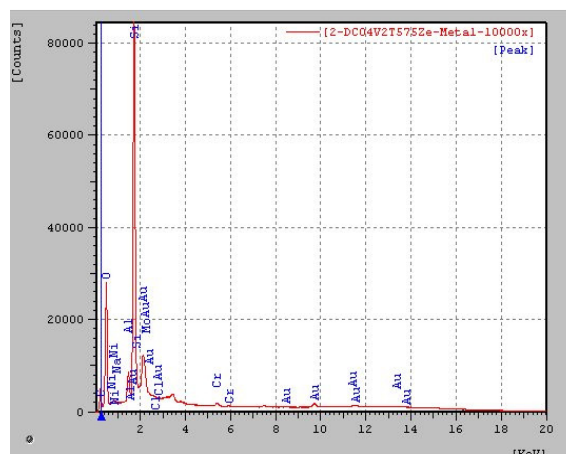
(a)



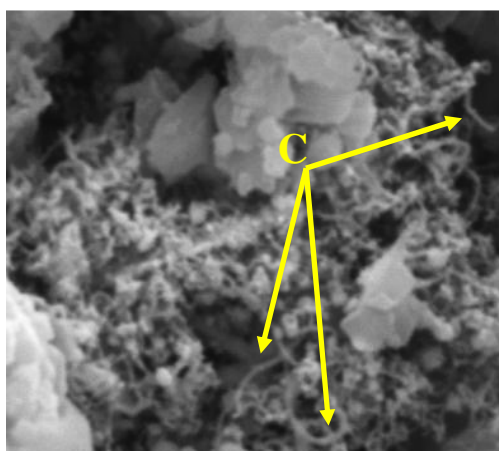
(b)

Figura 2.24: a) Mo-Ru/HZSM-5 após reação b) EDS da amostra analisada. T=525°C.

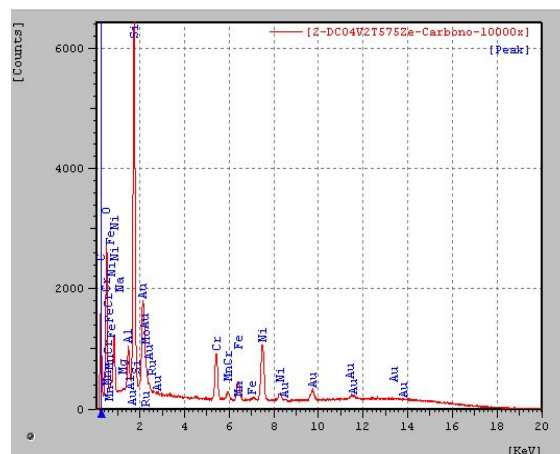
(a)



(b)

Figura 2.25: a) Mo-Ru/HZSM-5 após reação b) EDS da amostra analisada. T=550°C.

(a)



(b)

Figura 2.26: a) Mo-Ru/HZSM-5 após reação b) EDS da amostra analisada. T=575°C.

Nas amostras de catalisadores de Mo-Ru/HZSM-5 submetidas ao processo reacional, juntamente com o catalisador de níquel, assim como no catalisador de Ni, houve migração do metal níquel de um catalisador para o outro, ou seja foram encontrados traços de Ni na superfície da zeólita. Também foram identificados na amostra, quando a temperatura de reação foi de 575°C, a presença de filamentos de carbono na superfície do catalisador conforme se observa na Figura 2.26.

2.4.2.5 Análise Elementar de Carbono

Nas amostras de catalisadores submetidas aos processos reacionais foram analisados os teores de carbono (analisador CHN modelo EA M110 da CE instruments). Os resultados foram fornecidos em porcentagens mássicas (Tabela 2.18).

Tabela 2.18: Teores de carbono na superfície dos catalisadores utilizados nos processos.

Catalisador	% Carbono		
	575°C	550°C	525°C
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	0,52	0,05	0,12
Mo-Ru/HZSM-5	40,84	2,33	2,23

Os resultados revelaram teores de carbono baixos no catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃.

Em relação ao catalisador de Mo-Ru/HZSM-5, foram quantificados alto teores de carbono, evidenciando que este tipo de catalisador quando submetido às operações de desidroaromatização sob predominância do craqueamento do metano, decorrente da temperatura de operação, ocorre rápida desativação do catalisador.

2.4.2.6 Espectrometria de Fluorescência de raios-X

As amostras dos catalisadores preparados após a calcinação foram submetidas a análises semiquantitativa de fluorescência de raios-X (aparelho Rigaku modelo RIX 3000 equipado com tubo de Rh). Os resultados obtidos para o teor de Ni⁰ para o catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ forneceu um resultado de 11,23%. Em relação ao catalisador de Mo-Ru/HZSM-5 obteve-se um teor de Mo⁰ de 2,60% . Quanto ao teor de Ru não houve detecção para sua determinação.

2.4.3 Avaliação dos Sistemas Catalíticos e Operações dos Processos.

Os catalisadores formulados foram aplicados à conversão direta do metano (DAM: Ar:CH₄=0,5:0,5), nas operações em tempos inferiores a 750 minutos, e processados com o metano na presença do dióxido de carbono (DAM/RSM: Ar:CH₄:CO₂=0,57:0,27:0,16), nas operações em tempos superiores a 750 min. Efeitos combinados foram observados quando da utilização dos dois sistemas, destacados segundo as análises cromatográficas da mistura gasosa efluente do reator. Os principais componentes gasosos identificados e quantificados foram os reagentes metano e dióxido de carbono, e os produtos hidrogênio, monóxido de carbono e acetileno.

As potenciais reações do processo catalítico foram operadas em um reator de leito fixo nas temperaturas de 525°C, 550°C e 575°C e com vazões de alimentação variando de 180 a 155 cm³/min. Foram considerados resultados prévios quando foram identificadas atividades do catalisador de níquel para a reforma seca e do catalisador de Mo-Ru/HZSM-5 para a desidroaromatização. Na Figura 2.27 estão apresentadas as evoluções das concentrações de metano medidas em função do tempo de operação.

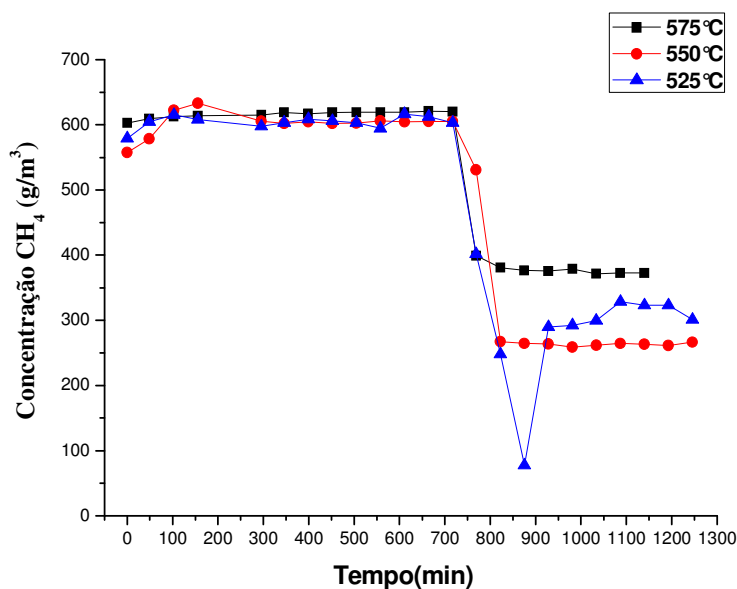


Figura 2.27: Processo DAM/RSM. Evolução da concentração de metano. Condições:

Q=180 cm³/min. DAM: Ar:CH₄=0,5:0,5; RSM:

Ar:CH₄:CO₂=0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/γ-Al₂O₃, Mo(2,60%)-

Ru(0,5%)/HZSM-5

Observa-se na etapa inicial do processo (< 750 min) em que apenas metano foi alimentado, que um estado estacionário foi atingido praticamente no mesmo tempo (300 min) nas diversas temperaturas, com o consumo de metano permanecendo praticamente inalterado. Na sequência operacional, com a injeção do CO_2 na alimentação, o citado consumo mostrou-se visível, mesmo na mais baixa temperatura. Os resultados referentes às outras vazões de operação praticadas encontram-se representados no Anexo B.2.

As operações as quais foram submetidas o processos apresentaram efeitos que evidenciaram uma elevada produção de acetileno (C_2H_2) nas diferentes temperaturas analisadas (Figuras 2.28, 2.29 e 2.30).

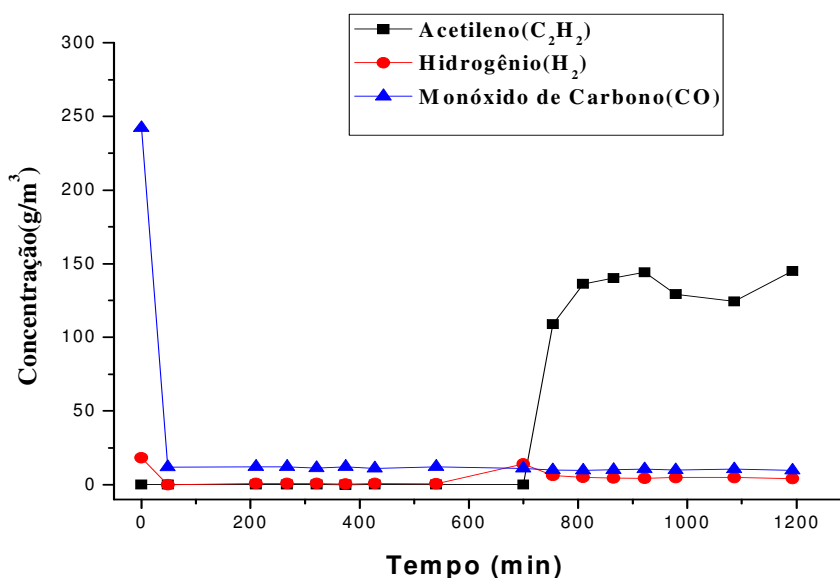


Figura 2.28: Processo DAM/RSM. Evolução da concentração dos produtos. Condições:

$Q=180 \text{ cm}^3/\text{min}$. DAM: $\text{Ar}:\text{CH}_4=0,5:0,5$; RSM:

$\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{CO}_2=0,57:0,27:0,16$; Catalisador $\text{Ni}(11,23\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}(2,60\%)$ -

$\text{Ru}(0,5\%)/\text{HZSM-5}$, $T=525^\circ\text{C}$.

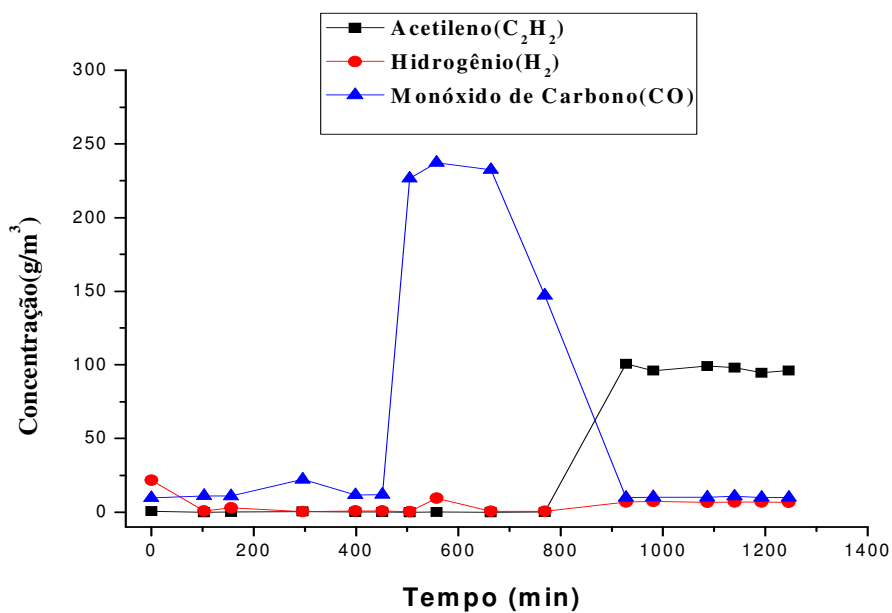


Figura 2.29: Processo DAM/RSM. Evolução da concentração dos produtos. Condições:

$Q=180 \text{ cm}^3/\text{min}$. DAM: Ar:CH₄=0,5:0,5; RSM:

Ar:CH₄:CO₂=0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/ γ -Al₂O₃, Mo(2,60%)-

Ru(0,5%)/HZSM-5, T=550°C.

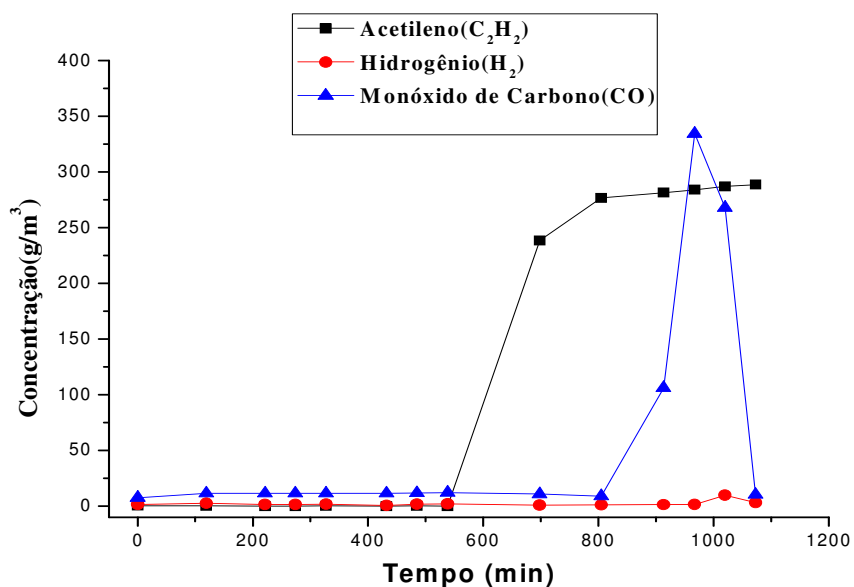


Figura 2.30: Processo DAM/RSM. Evolução da concentração dos produtos. Condições:

$Q=180 \text{ cm}^3/\text{min}$. DAM: Ar:CH₄=0,5:0,5; RSM:

Ar:CH₄:CO₂=0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/ γ -Al₂O₃, Mo(2,60%)-

Ru(0,5%)/HZSM-5, T=575°C

As evoluções de concentração dos produtos mostraram que no momento em que o CO_2 é alimentado no reator passou-se a ter uma produção reduzida dos compostos de gás de síntese (H_2 , CO), mas em compensação a concentração do acetileno (C_2H_2) foi maior na temperatura mais elevada (575°C). Nas três temperaturas os maiores níveis obtidos nos tempos mais longos de operações, acima de 500 min, apresentaram-se nos valores aproximados de 145 g/cm^3 , 96 g/cm^3 e 288 g/cm^3 , respectivamente a 525°C , 550°C e 575°C .

A 550°C , o patamar estacionário de concentração do acetileno correu após elevação e decrescimento da concentração do monóxido de carbono, podendo sugerir um mecanismo sequenciado do CO para o acetileno. Ocorrências semelhantes, mas de forma mais rápida, foram evidenciadas a 575°C .

2.4.4 Evoluções da Taxa de Formação do Acetileno.

Na formação de acetileno expressa pela sua taxa de reação (mol/g.h) nas três temperaturas de operação analisadas, observou-se que a adição de CO_2 na corrente de alimentação de entrada em termos de quatro vazões de alimentação, proporcionou para cada vazão analisada que a adição do CO_2 na corrente de alimentação resultou em aumentos das taxas de formação conforme visualiza-se nas Figuras 2.31, 2.32 e 2.33.

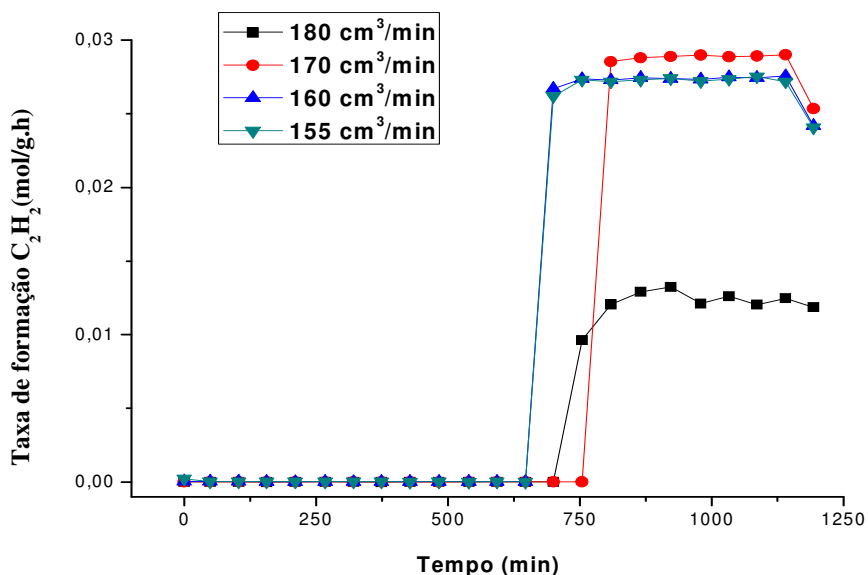


Figura 2.31: Processo combinado DAM/RSM. Evolução da taxa de formação do acetileno. DAM: $\text{Ar}:\text{CH}_4=0,5:0,5$; RSM: $\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{CO}_2=0,57:0,27:0,16$; Catalisador $\text{Ni}(11,23\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mo}(2,60\%)\text{-Ru}(0,5\%)/\text{HZSM-5}$, $T=525^\circ\text{C}$

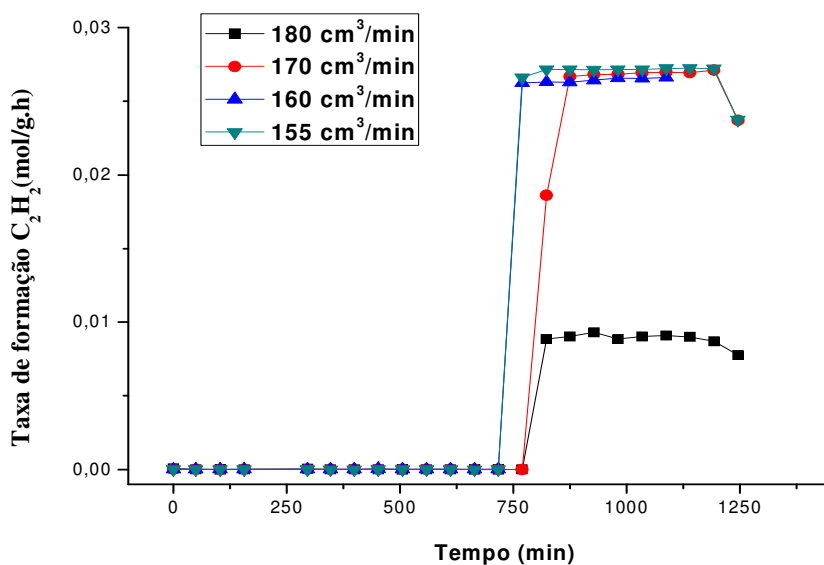


Figura 2.32: Processo combinado DAM/RSM. Evolução da taxa de formação do acetileno. DAM: Ar:CH₄=0,5:0,5; RSM: Ar:CH₄:CO₂=0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/ γ -Al₂O₃, Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5, T=550°C

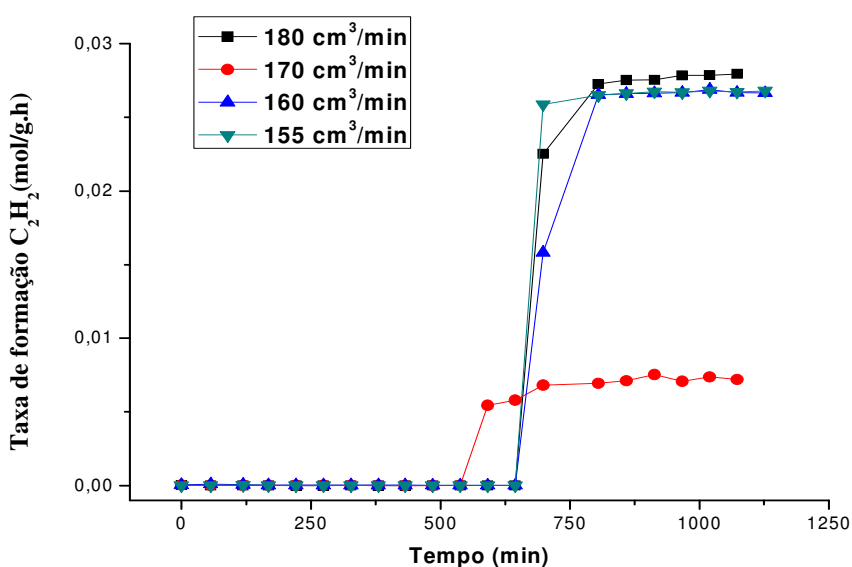


Figura 2.33: Processo combinado DAM/RSM. Evolução da taxa de formação do acetileno. DAM: Ar:CH₄=0,5:0,5; RSM: Ar:CH₄:CO₂=0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/ γ -Al₂O₃, Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5, T=575°C.

Os elevados rendimentos de acetileno, evidenciados pelo crescimento da sua taxa de formação segundo expressão: $-r_k = \frac{F_k}{W}$ onde F_k é o fluxo molar do produto e W a massa do

catalisador, após o início da alimentação do CO_2 , podem indicar ocorrência do processo de desidroaromatização do metano, segundo um possível início do mecanismo com formação do acetileno. As operações com CO_2 à baixa temperatura favoreceram a formação de acetileno, identificado como o composto primário para a formação dos compostos aromáticos (NACCACHE *et al.*, 2002). A partir deste composto, operando-se a altas temperaturas, haveria a formação de compostos aromáticos tais como benzeno, naftaleno e tolueno.

2.4.5 Evoluções da Conversão do Metano.

Na Figura 2.34 destaca-se o perfil estacionário de conversão do metano em função do tempo espacial para cada temperatura analisada. Foram verificados valores máximos da conversão variando de 19% a 50%. Com o aumento do tempo do espacial a conversão tende a valores próximos a 1%, em todas temperaturas avaliadas.

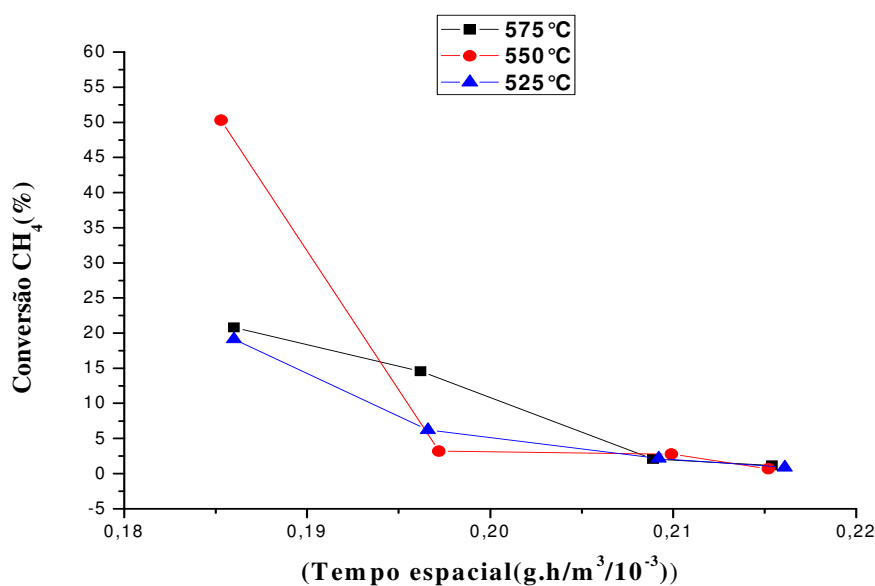


Figura 2.34: Processo combinado DAM/RSM. Perfis da conversão do metano. DAM: Ar: CH_4 =0,5:0,5; RSM: Ar: CH_4 : CO_2 =0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/ γ - Al_2O_3 , Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5.

2.4.6 Evoluções dos Rendimentos em Hidrogênio e Monóxido de Carbono.

Das experiências de conversão do metano foi considerado o efeito do tempo espacial sobre os rendimentos dos produtos (H_2 , CO , C_2H_2). Os rendimentos foram calculados segundo a expressão:

$$R_i = \frac{C_i}{C_{CH_4}^0 + C_{CO_2}^0} \times 100; i = H_2, CO \text{ e } C_2H_2 \quad (2.11)$$

Onde:

$$C_{CH_4} - \text{Concentração de metano (g/m}^3\text{)} \quad (2.12)$$

$$C_i - \text{Concentração do componente i (g/m}^3\text{)} \quad (2.13)$$

$$C_{CH_4}^0 - \text{Concentração inicial de metano (g/m}^3\text{)} \quad (2.14)$$

$$C_{CO_2}^0 - \text{Concentração inicial de dióxido de carbono (g/m}^3\text{)} \quad (2.15)$$

Nas Figuras 2.35 e 2.36, respectivamente, evidenciam-se os efeitos do tempo espacial sobre os rendimentos dos produtos H_2 e CO . Estes se situam em níveis baixos, para o monóxido de carbono (1,45%, 575°C) e moderados para o hidrogênio (16%-56%, 575°C).

A representação indicada na Figura 2.36 mostra que o rendimento de H_2 segue uma tendência de elevação com a aplicação de maiores tempos espaciais na maior temperatura (575°C), tendo-se atingido um rendimento máximo de cerca de 56%. Na Figura 2.36 com relação ao CO o rendimento máximo obtido foi de 1,45%.

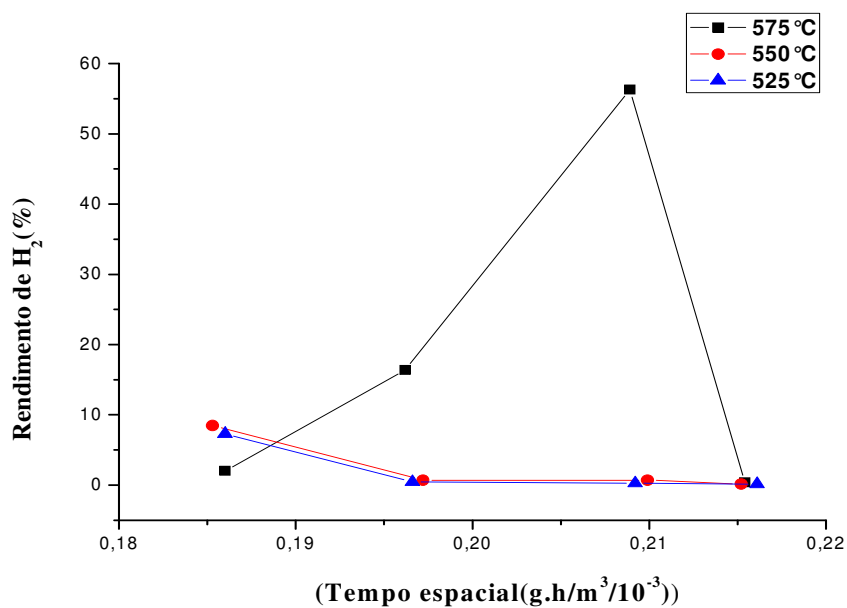


Figura 2.35: Processo combinado DAM/RSM. Perfis do rendimento do hidrogênio. DAM: Ar:CH₄=0,5:0,5; RSM: Ar:CH₄:CO₂=0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/ γ -Al₂O₃, Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5.

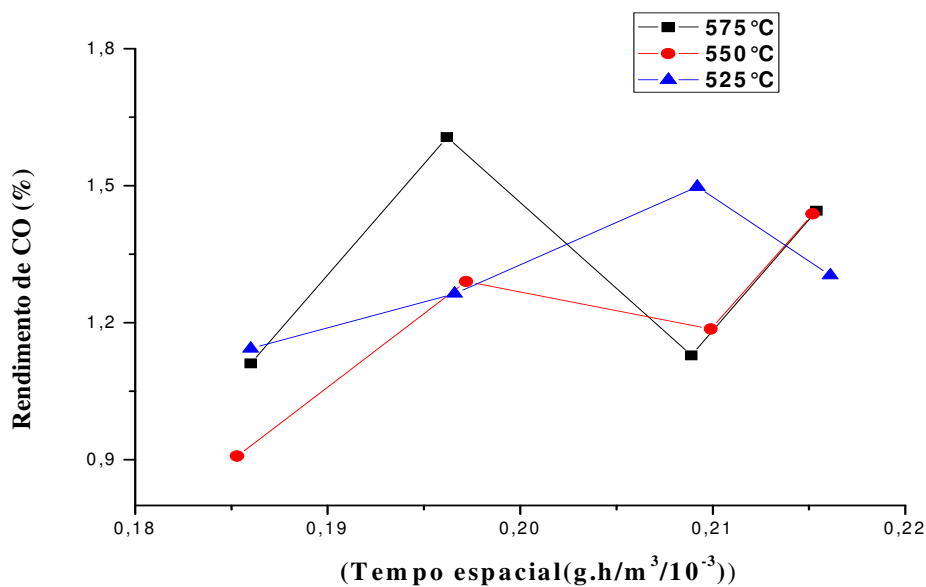


Figura 2.36: Processo combinado DAM/RSM. Perfis do rendimento do monóxido de carbono. DAM: Ar:CH₄=0,5:0,5; RSM: Ar:CH₄:CO₂=0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/ γ -Al₂O₃, Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5.

2.4.7 Evoluções dos Rendimentos em Acetileno.

Na Figura 2.37 estão representados os rendimentos em regime estacionário de acetileno, cujas tendências foram de um aumento com os tempos espaciais convergindo-se para um valor único e superior nas temperaturas analisadas, em torno de 42,91%.

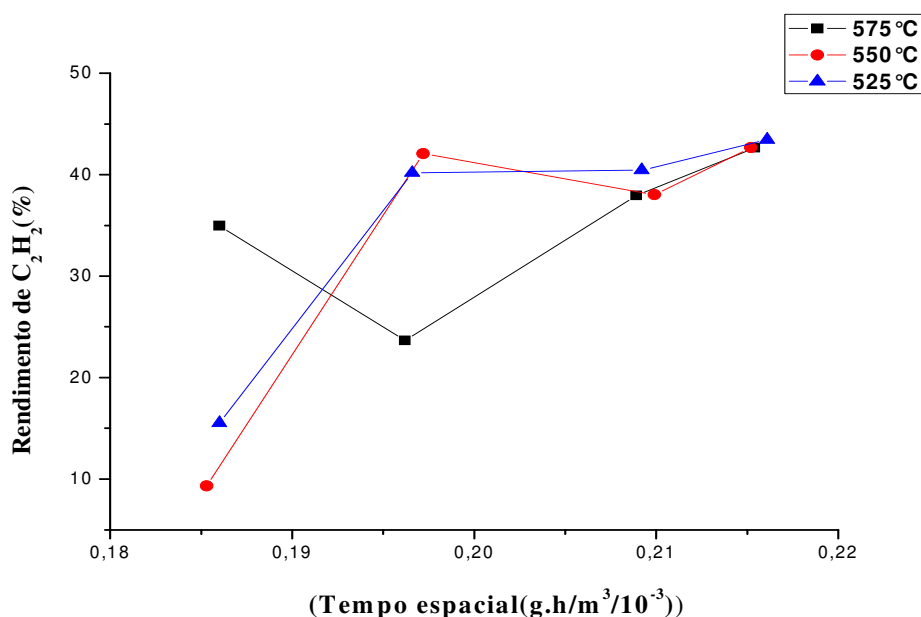


Figura 2.37: Processo combinado DAM/RSM. Perfis do rendimento de acetileno. DAM: Ar:CH₄=0,5:0,5; RSM: Ar:CH₄:CO₂=0,57:0,27:0,16; Catalisador Ni(11,23%)/ γ -Al₂O₃, Mo(2,60%)-Ru(0,5%)/HZSM-5.

2.5. MECANISMO PROPOSTO

Buscando-se justificar o comportamento experimental, coloca-se uma proposta de mecanismo, tomando-se como base a formação de espécies intermediárias que ocorrem via ciclos de oxidação-redução causadas pela mudança relativa da concentração do redutor CH₄ e do oxidante CO₂ segundo o que foi relatado por Iglesia *et al.*(2002). Os autores propuseram ocorrência de adsorção dissociativa do CO₂ que levou a espécies O*, as quais reagem com a estrutura ou superfície C*, deixando uma vacância (*) em um carbeto estequiométrico. Estas vacâncias podem então permitir interação com o CH₄ para reformar C*, ou com o CO₂ para

formar O^* . Considerando estas etapas com relativa coerência frente aos resultados experimentais obtidos, seus detalhamentos são apresentados :



Na etapa (2.17) a dissociação do metano continua até atingir a formação de intermediários inferiores que irão por sua vez gerar os intermediários das etapas 2.19 e 2.20 até a formação do acetileno como se descreve nas etapas seguintes, as quais 2.21, 2.22, 2.23, podem ser intercaladas após a etapa 2.17.



2.6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

2.6.1 Conclusões

Na sequência de desenvolvimento do processo combinado de desidroaromatização do metano associado com a reforma seca em um leito duplo foram formulados e aplicados os catalisadores zeolítico HZSM-5 de molibidênio e rutênio e de níquel suportado em alumina. Avaliações operadas em reator de leito fixo tiveram como variáveis independentes a temperatura de operação e a vazão da fase gasosa, em função das quais foi procedida análise do processo.

A análise dos resultados obtidos da caracterização dos catalisadores preparados, recorrente ao uso das diferentes técnicas, conduziram as conclusões seguintes:

- As análises de Difração de Raios-X, de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier e de Microscopia Eletrônica de Varredura evidenciaram que a estrutura cristalina e a morfologia do suporte zeolítico ficaram inalteradas, quando da sua utilização em meio reacional; nenhuma perda apreciável da cristalinidade foi observada para Ru-Mo/HZSM-5 após 24 horas de reação, confirmando a sua estabilidade como catalisador para a DAM. Vestígios de carbono foram identificadas por MEV em amostras submetidas após reação para temperatura de 575°C. As análises de FTIR identificaram na alumina a presença de um complexo de Ni com acetileno.

- as presenças dos metais rutênio e molibidênio foram constatadas no catalisador zeolítico, adicionados em pequenas quantidades; e em sua estrutura após a reação foi notificada a presença de Mo_2C ; ocorreu migração dos metais de um sistema para o outro quando postos juntos no reator ;

- a fase Mo_2C deve ter sido a fase ativa do processo DAM, resultante da reação do MoO_3 com o metano, o que originou a formação do acetileno ;

- o processo DAM, com produção de aromáticos, não foi favorecido em operações à baixa temperatura, mas um efeito sinérgico entre os dois catalisadores com mais a adição de CO_2 na corrente de alimentação proporcionaram um rendimento de 42,91 % de acetileno;

- altos níveis de concentração de acetileno foram evidenciados após a adição de CO_2 , por volta dos 500 min de operação estacionária do processo DAM;

- com a adição do CO_2 na alimentação do reator houve um favorecimento do processo catalítico combinado DAM/RSM, destacando a produção de acetileno.

O processo combinado DAM e reforma seca produz seletivamente acetileno a partir do metano e dióxido de carbono na faixa de 500°C a 600°C, sob 1 atm.

2.6.2 Perspectivas de Trabalhos Futuros

Considerando o potencial do processo combinado DAM/RSM, as seguintes perspectivas para trabalhos futuros podem ser evidenciadas:

- avaliações do processo combinado DAM/RSM com uso do reator de membrana favorecendo aumento da conversão do metano e melhores rendimentos de acetileno, hidrogênio e monóxido de carbono.
- realização de operações com diferentes correntes de alimentação de CO₂, visando um aumento na estabilidade do catalisador, ou seja, maior resistência ao coqueamento.

REFERÊNCIAS

ABOUL-GHEIT, EL-MASRY, A. M. S., AWADALLAH, A. E. Oxygen free conversion of natural gas to useful hydrocarbons and hydrogen over monometallic Mo and bimetallic Mo–Fe, Mo–Co or Mo–Ni/HZSM-5 catalysts prepared by mechanical mixing, **Fuel Processing Technology**, v. 102, p. 24–29, 2012.

ANDERSON, R.P., FINCKE, J.R., TAYLOR, C.E. Conversion of natural gas to liquid via acetylene as an intermediate, **Fuel** v. 81, p. 909-925, 2002

AMIM, N.A.S.; KUSMIATY. Dual Effects of Supported W Catalysis for Dehydroaromatization of Methane in the Absence of Oxygen. **Catalysis Letters**, v. 102, p. 69-78, 2005.

BAO, X.; SHU, Y.; MA, D.; LIU, X.; HAN, X.; XU, Y. An MAS NMR Study on the Mo-modified Phosphoric Rare Earth (HZRP-1) Penta-Sil Zeolite Catalyst. **Journal of Physics Chemistry B**, v. 104, p. 8245-8249, 2000a.

BAO, X.; SHU, Y.; MA, D.; XU, L.; XU, Y. Methane dehydro-aromatization over Mo/HMCM-22 catalyst: a highly selective catalyst for formation of benzene. **Catalysis Letters**, v. 70, p. 67-73, 2000b.

BAO, X.; WANG, H.; SU, L.; ZHUANG, J.; TAN, D.; XU, Y. Post-steam-treatment of Mo/HZSM-5 Catalysts: An alternative and Effective Approach for Enhancing Their Catalytic Performance of Methane Dehydroaromatization. **Journal of Physics Chemistry B**, v. 107, p. 12964-12972, 2003a.

BAO, X.; SU, L.; LIU, L.; ZHUANG, J.; WANG, H.; LI, Y.; SHEN, W.; XU, Y. Creating Mesopores in ZSM-5 Zeolite by Alkali Treatment: a new way to Enhance the Catalytic Performance of Methane Dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 Catalysts. **Catalysis letters**, v. 91, 3-4, p. 155-167, 2003b.

BORRY III, R.W., KIM, Y.H., HUFFSMITH, A., REIMER, A., IGLESIA, E. Structure and Density of Mo and Acid Sites in Mo-Exchanged H-ZSM-5 Catalysts for nonoxidative Methane Conversion. **Journal of Physics and Chemistry B**, v. 103, p. 5787-5796. 1999.

BOUDJAHM, A. MONTEVERDI, S. MERCY, M., BETTAHAR, M, Acetylene cyclotrimerization over Ni/SiO₂ catalysts in hydrogen atmosphere, **Applied Catalysis A: General** v. 250, p. 49–64, 2003.

BRADFORD, M. C. J.; TE, M.; KONDURU, M.; FUENTES, D. CH₄–C₂H₆–CO₂ Conversion to Aromatics over Mo/SiO₂/H-ZSM-5. **Applied Catalysis A: General**, v. 266, p. 55-66, 2004.

BURNS, S, J.S.J. HARGREAVES, J.S.J.*, PAL, P, PARIDA, K.M., PARIJA, S The effect of dopants on the activity of MoO₃/ZSM-5 catalysts for the dehydroaromatization of methane, **Catalysis Today** v. 114, p. 383–387, 2006

CHEN, L., LIN, L., XU, Z., ZHANG, T., XIN, Q., YING, P., LI, G., LI, C. Fourier Transform-Infrared Investigations of Adsorption of Methane and carbon monoxide on HZSM-5 and Mo/HZSM-5 zeolites at low temperature. **Journal of Catalysis**, v. 161, p. 107-114. 1996.

CHEN, L.; LIN, L.; XU, Z.; LI, X.; ZHANG, T. Dehidro-Oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 157, p. 190-200, 1995.

CHENG, Z. X., ZHAO, X. G., LI, J. L., ZHU, Q. M.. Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 205, p. 31-36, 2001.

CHOUDHARY, V.R, MONDAL, C.K. CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst. **Applied Energy** v. 83, p. 1024–1032, 2006.

CHU, N., YANG J., LI, C., CUI, J., ZHAO, Q., YIN, X., LU, J., WANG, J., An unusual hierarchical ZSM-5 microsphere with good catalytic performance in methane dehydroaromatization, **Microporous and Mesoporous Materials** v. 118, p. 169–175, 2009

CUI, Y, XU, Y., LU, J., SUZUKI, Y, ZHANG, Z. G., J., The effect of zeolite particle size on the activity of Mo/HZSM-5 in non-oxidative methane dehydroaromatization, **Applied Catalysis A: General**, v. 393, p. 348-358, 2011.

DIAS, A.C.J., ASSAF, J.M. The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/ γ -Al₂O₃. **Journal of Power Sources** v. 137, p. 264–268, 2004.

EDWARDS, J.H. & MAITRA, A.M. - The Chemistry Of Methane Reforming With Carbon-Dioxide And Its Current And Potential Applications, **Fuel Process. Technol.**, v. 42 (2-3), p. 269-289, 1995.

FERREIRA, R.L.P.; BOMTÊMPO, J.V.; ALMEIDA, E.L.F. Estudo das Inovações Tecnológicas em GTL com base em patentes: o caso Shell. **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**, 2003.

FERREIRA-APARICIO, P., RODRIGUES-RAMOS, I., GUERRERO-RUIZ, A., Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts, **Applied Catalysis A: General**, v. 148, p. 343 – 356, 1997.

FRENI, S., CALOGERO, G., CAVALLARO, S.-Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Power Sources** v. 87, p. 28–38, 2000.

FROMENT, G. F. Production of synthesis gas by steam-and CO₂-reforming of natural gas. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 163, p. 147-156, 2000.

FURIMSKY, E. & MASSOTH, F.E. - Deactivation of Hydroprocessing Catalysts, **Catalysis Today**, v. 52 (4), p. 381-495, 1999.

GADALLA, A. M. & BOWER, B., The Role Of Catalyst Support On The Activity Of Nickel For Reforming Methane With CO₂, **Chemical Engineering Science**, v. 46, p. 3049-3062, 1998.

GRANDJEAN, P.A.; SHU, J.; GARNIER, O. Membrane-Assisted Two-Step Process for Methane Conversion into Hydrogen and Higher Hydrocarbons. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 36, p. 553-558, 1997

HA, V.T.T., TIEP, L.V., MERIAUDEAU, P., NACCACHE, C. Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 181, p. 283-290. 2002.

HONDA, K.; CHEN, X.; ZHANG, Z.G. Identification of the Coke Accumulation and Deactivation Sites of Mo₂C/HZSM-5 Catalysts in CH₄ Dehydroaromatization. **Catalysis Communications**, v. 5, p. 557-561, 2004.

HOU K.H. & HUGHES R. - The Kinetics Of Methane Steam Reforming Over A Ni/ α -Al₂O₃ Catalyst, **Chemical Engineering Journal**, v. 82 (1-3), p. 311-328, 2001

HO, S. C., CHOU, T. C. The Role of anion in the preparation of nickel catalyst detected by TPR and FTIR spectra. **Ind.Eng.Chem. Res.**, v. 34, p. 2279-2284, 1995.

ICHIKAWA, M, OHNISHI, R., LIU, S. Promotional role of water added to methane feed on catalytic performance in the methane dehydroaromatization reaction on Mo/HZSM-5 catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 220, p. 57-65. 2003.

ICHIKAWA, M.; LIU, S.; WANG, L.; OHNISHI, R.; Bifunctional catalysis of Mo/HZSM-5 in the Dehydroaromatization of Methane to Benzene and Naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR Characterization and Supporting Effects **Journal of Catalysis** v. 181, p. 175-188, 1999a.

IGLESIA, E; BORRY III, R.W.; KIM, Y.H.; HUFFSMITH, A.; REIMER, J.A. Structure And Density Of Mo And Acid Sites In Mo-Exchanged HZSM-5 Catalyst For Nonoxidative Methane Aromatization. **Journal of Physical Chemistry**, v. 103, p. 5787-5796, 1999.

IGLESIA, E.; NUTT, M. N.; LIU, Z. The Effects of CO₂, CO, and H₂ Co-Reactants on Methane Reactions Catalyzed by Mo/HZSM-5. **Catalysis Letters**, v. 81, p. 271 – 279, 2002.

IGLESIA, E.; MEITZNER, G.D.; DING, W. The Effects of Silanation of External Acid Sites on the Structure and Catalytic Behavior of Mo/H-ZSM5. **Journal of Catalysis**, v. 206, p. 14-22. 2002b.

ILIUTA, M.C.; ILUITA, I.; GRANDJEAN, B. P. A.; LARACHI, F. Kinetics of Methane Nonoxidative Aromatization over Ru-Mo/HZSM-5 Catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 41, p. 2371-2378. 2003a.

ILIUTA, M.C.; LARACHI, F.; OUDGHIRI-HASSANI, H.; GRANDJEAN, B. P. A.; McBREEN, P. H. Ru-Mo/HZSM-5 catalyzed methane aromatization in membrane reactors. **Catalysis Letters**, v. 84, p. 183-192. 2002a.

ILIUTA, M.C.; ILUITA, I.; GRANDJEAN, B. P. A.; LARACHI, F. Methane Nonoxidative Aromatization over Ru-Mo/HZSM-5 in a Membrane Catalytic Reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 2371-2378. 2002b.

KIRK & OTHMER. **Encyclopedia Of Chemical Technology**. 4^a Ed. John Wiley & Sons, New York, 1993.

KOJIMA, R.; KIKUCHI, S.; ICHIKAWA, M. Effect of rhodium addition to Mo/HZSM-5 Catalysts for Methane Dehydroaromatization. **Chemistry Letters**, v. 33, p. 1166-1167, 2004.

LAOSIRIPOJANA, A., SUTTHISRIPOK, W. ASSABURNRUNGRAT, S., Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation., **Chemical Engineering Journal** v. 112, p. 13-22, 2005.

LEE, S. H.; CHO, W.; JU, W.S.; CHO, B. H.; LEE, Y. C.; BAEK, Y.S. Tri-reforming of CH₄ using CO₂ for production of synthesis gas to dimethyl ether., **Catalysis Today** v. 87 p. 133-137, 2003

LEMONIDOU, A. A., VASALOS, I.A., Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst., **Applied Catalysis A: General**, v. 228 , p. 227-235, 2002.

LIU, C., MALLINSON, R., LOBBAN, L., Nonoxidative methane conversion to acetylene over zeolite in a low temperature plasma, **Journal of Catalysis** v. 179, p. 3326-334, 1998.

LI, X.S, ZHU, A.M, WANG, K.J., XU, Y., SONG, Z.M., Methane conversion to C₂ hydrocarbons and hydrogen in atmospheric non-thermal plasmas generated by different electric discharge techniques. **Catalysis Today** v. 98, p. 617-624, 2004

LI, W., MEITZNER, D., BORRIS III, R.W., IGLESIA, E. Raman and X-ray Absorption Studies of Mo species in Mo/H-ZSM-5 catalysts for Non-oxidative CH₄ reactions. **Journal of Catalysis**, v. 191, p. 373-383. 2000.

LI, B.; LI, S.; LI, N.; CHEN, H.; ZHANG, W.; BAO, X.; LIN, B. Structure and acidity of Mo/HZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 244-253, 2006.

LI, S.; ZHANG, C.; KAN, Q.; WANG, D.; WU, T.; LIN, L. The function of Cu(II) ions in the Mo/CuH-ZSM-5 catalyst for methane conversion under non-oxidative condition. **Applied Catalysis A: General**, v. 187, p. 199-206, 1999.

LIU, H.; LI, Y.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoC_x Species Formed from MoO_x Associated and Non-associated with Bronsted Acid Sites. **Applied Catalysis A: General**, v. 295, p. 79-88, 2005.

LIU, S., WANG, L., OHNISHI, R., ICHIKAWA, M. Bifunctional Catalysis of Mo/HZSM-5 in the Dehydroaromatization of methane to benzene and naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR characterization and supporting effects. **Journal of Catalysis**, v. 181, p. 175-188. 1999.

LIU, H.; LI, Y.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts in the Absence of Oxygen: Effects of Silanation in HZSM-5 Zeolite. **Catalysis Today**, v.93-95, p. 65-73, 2004.

LIU, B.; YANG, Y.; SAYARI, A.. Non-oxidative dehydroaromatization of methane over Ga-promoted Mo/HZSM-5 based catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 214, p.95-102, 2001.

LIU, H., LI, T., TIAN, B., XU, Y. Study of the carbonaceous deposits formed on a Mo/HZSM-5 catalysts in methane dehydro-condensation by using TG and temperature – programmed techniques. **Applied Catalysis A: General** v.213, p.103-112. 2001.

LIU, S., XIONG G, DONG, H , YANG, W., Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/ γ -Al₂O₃ catalyst., **Applied Catalysis A: General** v. 202, p. 141–146, 2000

LU, Y.XUE, J.YU,C.LIU.Y. SHEN,S., Mechanistic investigation on the partial oxidation of methane to syngas over a nickel-on-alumina catalyst. **Applied Catalysis A: General** v. 174 p. 121-128, 1998

LU, Y , XU, Z., TIAN, Z, ZHANG, T., LIN, L. Methane aromatization in the absence of an added oxidant and the bench scale reaction test, **Catalysis Letters** v. 62, p. 215–220, 1999.

LUNSFORD, J. H. Catalytic Conversion of Methane to more Useful Chemicals and Fuels: a Challenge for the 21st century. **Catalysis Today**, v. 63, p. 165-174, 2000.

MA, D., SHU. Y., CHENG, M., XU, Y., BAO, X., On the Induction Period of methane Aromatization over Mo-Based Catalysts, **Journal of Catalysis** v. 194, p. 105–114, 2000

MACIEL,L.J.L.,Produção de gás de síntese por tri-reforma do metano em reator de leito fixo, Dissertação de Mestrado, 2007.

MACIEL,L.J.L.,SOUZA,M.A.E.A.,VASCONCELOS,S.M.,KNOECHELMANN, A. ABREU, C.A.M., Dry reforming and partial oxidation of natural gas to syngas production. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 167, p. 469-474, 2007.

MATUS, E.V, ISMAGILOV, Z.I., SUKHOVA, O.B., ZAIKOVSKII,V. I., TSIKOVA, T.L., ISMAGILOV. Z.,Study of Methane Dehydroaromatization on Impregnated Mo/ZSM-5 catalyst and Characterization of Nanostructured Molybdenum Phases and Carbonaceous Deposits, **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 46, p. 4063-4074, 2007.

MÉRIAUDEAU, P.; TIEP, L. V.; HA, V. T T.; NACCACHE, C.; SZABO, G. Aromatization of Methane over Mo/HZSM-5 catalyst: on the possible reaction intermediates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 144, p.469 – 471, 1999.

MERIAUDEAU, P. HA, V. T. T.; TIEP, L. V. Methane Aromatization over Mo/HZSM-5: on the Reaction Pathway. **Catalysis Letters**, v. 64, p. 49-51, 2000.

MO, L., FEI, J., HUANG, C., ZHENG, X., Reforming of methane with oxygen and carbon dioxide to produce syngas over a novel Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v.3773, p.1-8, 2002.

QI, S.; YANG, B. Methane aromatization using Mo-based catalysts prepared by microwave heating. **Catalysis Today**, v.98, p.639-645, 2004.

NAKAGAWA, K., NISHIMOTO, H., KIKUCHI, M., EGASHIRA, S., ENOKI, Y., IKENAGA, N., SIZUKI, T., NISHITANI-GAMO, M. KOBAYASHI, T., ANDO, T., Synthesis gas production from methane using oxidized-diamond-supported group VIII metal catalysts., **Energy & Fuels** v.17, p. 971-976, 2003.

NAKAMURA J, KAZUTA, M., KAWAMURA, K., MATSUO, .I, UEMATSU, T., YAMADA, T., TANAKA, K., The Formation Of An Oh-Containing Overlayer On Ni(100), **Surface Science**, v. 317 (1-2), p. 109-116, 1994.

OHNISHI, R., LIU, S., DONG, Q., WANG, L., ICHIKAWA, M. Catalytic dehydrocondensation of methane with CO and CO₂ toward benzene and naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-Modified Mo/HZSM-5. **Journal of Catalysis**, v. 182, p. 92-103.1999.

OHNISHI, R., ICHIKAWA, M., Effect of CO₂/CO addition dehydroaromatization of methane on zeolite supported Mo and Re catalyst towards hydrogen, benzene and naphthalene, **Catalysis surveys from Japan**, v. 5, n° 2, 2002.

PARIZOTTO, N.V., MARQUES, C. M. P., BUENO, J. M. C. , Reforma autotérmica do CH₄ sobre catalisador Ni/Al₂O₃ promovido, **Sociedade Brasileira de Química**, 2003

POMPEO, F., NICHIO, N.N., FERRETTI, O.A., RESASCO, D., Study of Ni catalyst on different supports to obtain synthesis gas, **International Journal of Hydrogen Energy** v. 30, p. 1399-1405, 2005.

SILY, P.D. , NORONHA, F.B.*, PASSOS F.B* . Methane Direct Conversion on Mo/ZSM-5 Catalysts Modified by Pd and Ru. **Journal of Natural Gas Chemistry** v.15, p. 82-86, 2006

RIVAL, O.; GRANDJEAN, B. P. A. GUY, C.; SAYARI, A.; LARACHI, F. Oxygen-free Methane Aromatization in a Catalytic Membrane Reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.40, p. 2212-2220, 2001.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; BAK HANSEN, J-H. CO₂-reforming of methane over transition metals. **Journal of Catalysis** 144, 38-49, 1993.

SAHLI, N., PETIR, C., ROGER, A.C., KIENNEMANN, LIBS, S. BETTAHAR, M.M., Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane, **Catalysis Today** v.113, p. 187-193, 2006.

SARIOGLAN, A.; ERDEM-SENATALAR, A.; SAVAÇI, O.T.; TAÂRIT, Y. B. The effect of CaC_2 on the activity of MFI-supported Molybdenum Catalyst for the Aromatization of Methane. **Journal of Catalysis**, v. 228, p. 114-120, 2004.

SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2004.

SHU, Y.; XU, Y.; WONG, S. T.; WANG, L.; GUO, X, Promotional effect of Ru on the Dehydrogenation and Aromatization of Methane in the Absence of oxygen over Mo/HZSM-5 catalyst. **Journal of catalysis**, v. 170, p. 11-19, 1997.

SHU, Y.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. Improved Methane Dehydrocondensation Reaction on HMCM-22 and HZSM-5 Supported Rhenium and Molybdenum Catalyst. **Applied catalysis A:General**, v. 252, p. 315-329, 2003.

SHU, Y.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. Pressurized Dehydrocondensation of Methane toward Benzene and Naphtalene on Mo/HZSM-5 catalyst: Optimization of Reaction Parameters and promotion by CO_2 addition. . **Journal of catalysis**, v. 206, p. 134-142, 2002.

SOUZA, M.M.V.M., SCHMAL, M., Autothermal reforming of methane over $\text{Pt/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts, **Applied Catalysis A: General** v. 281, p. 19-24, 2005.

SOLYMOSI, F.; SZÖKE, A. Selective Oxidation of Methane to Benzene over $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$. **Applied Catalysis A: General**, v. 142, p. 361-374, 1996.

SONG, C., PAN, W. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful sythesis gas with desired H_2/CO ratios. **Catalysis Today** v. 98, p. 463-484, 2004.

SUN, C, YAO, S. , SHEN, W, LIN, L, Highly Dispersed Molybdenum Oxide Supported on HZSM-5 for Methane Dehydroaromatization, **Catal. Lett.** v. 122, p. 84–90, 2008

TAN, P.; XU, Z.; ZHANG, T.; CHEN, L.; LIN, L. Aromatization of Methane over different Mo-supported catalysts in the absence of oxygen. **Reaction Kinetics Catalysis Letters**, v. 61, p. 391, 1997.

TAN, P.L., WONG, K.W., AU, C.T., LAI, S.Y. Effects of Co-fes O_2 and CO_2 on the deactivation of Mo/HZSM-5 for methane aromatization **Applied Catalysis A: General** v. 253, p. 305-316. 2003.

TRIMM, D.L. Coke Formation And Minimisation During Steam Reforming Reactions, **Catalysis Today** v. 37 (3), p. 233-238, 1997.

VALDERIO, O. C. F., **Estudo da desidroaromatização não oxidativa do metano em reator de leito fixo diferencial com uso de catalisadores suportados em zeólita ZSM-5**, Dissertação de Mestrado, 2007

WAN, H; FU, G.; XU, X.; LU, X. Mechanisms of methane activation and transformation on molybdenum oxide based catalysts. **Journal of the American. Chemical. Society**, v. 127, p. 3989-3996, 2005.

WANG, L., OHNISHI, R, ICHIKAWA, M., Selective Dehydroaromatization of methane toward Benzene on Re/HZSM-5 Catalysts and Effects of CO/CO₂ Addition, **Journal of Catalysis** v. 190, p. 276–283, 2000

WANG, K., LUNSFORD, J., H., ROSYNEK, M. P., Characterization of a Mo/ZSM-5 Catalyst for the conversion of Methane to Benzene, **Journal of catalysis**, v. 169, p. 347- 358. 1997.

WANG, L.; XU, Y.; WONG, S.-T.; CUI, W.; GUO, X. Activity and stability enhancement of Mo/HZSM-5-based catalysts for methane non-oxidative transformation to aromatics and C₂ hydrocarbons: Effect of additives and pretreatment conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 152, p. 173-182. 1997b.

WANG, S.B. & LU, C. G. – Carbon Dioxide Reforming Of Methane To Produce Synthesis Gas Over Metal-Supported Catalysts: State Of The Art. **Energy & Fuels**, v. 10, p. 896-904, 1996.

WANG, S. & LU, G. Q. M. CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: effects of the support phase and preparation technique. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 16, p. 269-277, 1998.

WANG, S.B. & LU, C. G. – Effects of promoters on catalytic activity and carbon deposition of Ni/Gamma-Al₂O₃ catalysts in CO₂ reforming of CH₄, **J. Chem. Technol. Biotechnol**, v. 75, p. 589–595, 2000.

WANG, L.; XU, Y.; WONG, S. T.; CUI, W.; GUO, X. Activity and Stability Enhancement of Mo/HZSM-5 based Catalyst for Methane Non-oxidative Transformation to Aromatics and C₂ Hydrocarbons: Effect of additives and Pretreatment Conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 152, p. 173-182, 1997.

WECKHUYSEN, B.M., ROSYNECK, M.P., LUNSFORD, J.H. Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts. **Catalysis Letters**, v. 52, p. 31-36. 1998.

WANG, H., LIU, Z.; SHEN, J.; LIU, H.; ZHANG, J. High-throughput Screening of HZSM-5 Supported Metal-oxides Catalysts for the Coupling of Methane with CO to Benzene and Naphthalene. **Catalysis Communications**, v. 6, p. 343-346, 2005.

WECKUYSEN, B. M.; WANG, D.; ROSYNEK, M. P.; LUNSFORD, J. H. Conversion of Methane to Benzene over Transition Metal ion ZSM-5 Zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 175, p. 338-346, 1998.

WEITKAMP, J. **Zeolites and Catalysis**. Solid State Ionics, v.131, p. 175-188, 2000.

WU, P.; KAN, Q.; WANG, X.; WANG, D.; XING, H.; YANG, P.; WU, T. Acidity and Catalytic Properties for Methane Conversion of Mo/HZSM-5 Catalyst Modified by Reacting with Organometallic Complex. **Applied Catalysis A: General**, v. 282, p. 39-45, 2005.

XIONG, Z.T., CHEN, L.L., ZHANG, H.B., ZENG, J.L., LIN, G.D. Study of W/HZSM-5 based catalysts for dehydro-aromatization of CH₄ in the absence of O₂. **Catalysis Letters**, v.74, p. 227-232. 2001.

XU, Z., LI, Y., ZHANG, J., CHANG, L., ZHOU, R., DUAN, Z., Bound-State Ni Species - A Superior Form In Ni-Based Catalyst For CH₄/CO₂ Reforming, **Applied Catalysis A: General**, v.210 (1-2), p. 45-53, 2001.

XU, Y.; BAO, X.; LIN, L. Direct conversion of methane under nonoxidative conditions. **Journal of Catalysis**, v. 216, p.386-395, 2003.

XU, Y.; LIN, L. Recent Advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeólita catalysts under non-oxidative conditions. **Applied Catalysis A: General**, v.188, p.53-67, 1999.

XU, Y.; WANG, J.; SUZUKI, Y. ZHANG, Z.G., Improving effect of Fe additive on the catalytic stability of Mo/HZSM-5 in the methane dehydroaromatization. **Catalysis Today**, v.185, p. 41-46, 2012.

XU, Y., LU, J., WANG, J., SUZUKI, Y., ZHANG, Z.G., The catalytic stability of Mo/HZSM-5 in methane dehydroaromatization at severe and periodic CH₄-H₂ switch operating conditions, **Chemical Engineering Journal** v.168, p. 390-402, 2011.

YAO, S., GU, L., SUN, C., LI, J. SHEN, W., Combined Methane CO₂ Reforming and Dehydroaromatization for Enhancing the Catalyst Stability, **Industry & Engineering Chemistry Research**, v. 48 (2), p. 713-718, 2009.

ZHANG, Y. P.; WANG, D. J.; FEI, J.H.; ZHENG, X.M. Methane Aromatization under O₂-free Conditions on zinc modified Mo/HZSM-5 catalyst. **Reaction Kinetics Catalysis Letters**, v. 74, p. 151-161, 2001.

ZHANG, C. L.; SHUANG, L.; YUAN, Y.; ZHANG, W. X.; WU, T. H.; LIN, L.W. Aromatization of Methane in the Absence of Oxygen over Mo- based Catalyst Supported on Different Types of Zeolites. **Catalysis Letters**, v. 56, p. 207-213, 1998.

ZHANG, Z. L., & VERYKIOS, X. E., A stable and active nickel based catalyst for for carbon dioxid reforming of methane to synthesis gas. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, p. 71-72, 1995.

ZHENG, H., MA, D., BAO, X., ZHI, H. J., KWAK, J.H., WANG, Y., PEDEN, C.H.F., Direct Observation of the Active Center for Methane Dehydroaromatization Using an Ultrahigh Field 95Mo NMR Spectroscopy. **J. A. Chem. Soc.**, v. 130, p. 3722-3723, 2008.

ANEXOS

ANEXO A.2

A.2.1: Cálculos para preparação dos catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ Mo-Ru/HZSM-5.

Ni/ γ -Al₂O₃

$$V_{\text{solução}} = 500 \text{ ml} ; m_{\text{alumina T. termicamente}} = 132,8149 \text{ g}$$

$$M_{\text{catalisador}} = 130 \text{ g}; m_{\text{suporte}} = 0,95 \times 130 \text{ g} = 123,5 \text{ g de suporte}; m_{\text{Ni}} = M_{\text{catalisador}} - m_{\text{suporte}}$$

$$m_{\text{Ni}} = 6,5 \text{ g}; \text{ Sal Precursor} = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}; PM_{\text{sal}} = 290,81 \text{ g}, PM_{\text{Ni}} = 58,71 \text{ g}$$

$$m_{\text{sal}} = \frac{PM_{\text{sal}} \times m_{\text{Ni}}}{PM_{\text{Ni}}} = 290,81 \times 6,5 / 58,71 = 32,17 \text{ com acréscimo de } 12\% = 36,0602 \text{ g}$$

3%Mo-0,5% Ru/HZSM-5

$$\text{Teor de Mo} = 3\% \quad \text{massa do suporte: } 100 - (0,5 + 3) = 96,5\%$$

$$\text{Teor de Ru} = 0,5\% \quad 100\% \text{ ----- } 200\text{g}$$

$$96,5\% \text{ ---- } W = 193 \text{ g de suporte}$$

$$\text{massa de Mo: } 100\% \text{ ----- } 200 \text{ g}$$

$$3\% \text{ ---- } x = 6 \text{ g de Mo}$$

$$\text{massa do sal precursor: } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}; PM = 1235,86; PM_{\text{Mo}} = 95,94$$

$$1235,86 \text{ g do sal ----- } 7 \times 95,94 \text{ g de Mo}$$

$$y \text{ ----- } 6 \text{ g } y = 11,04 \text{ g do sal com excesso de } 12\% = 12,3663 \text{ g do sal}$$

*Cálculo da massa de Rutênio (Ru) 180 g de catalisador

$$\% \text{Ru} = \frac{m_{\text{Ru}}}{m_{\text{Ru}} + m_{\text{Mo}} + m_{\text{HZSM5}}} = 0,005 = \frac{m_{\text{Ru}}}{m_{\text{Ru}} + 180}; m_{\text{Ru}} = 0,005 \cdot m_{\text{Ru}} + 0,9$$

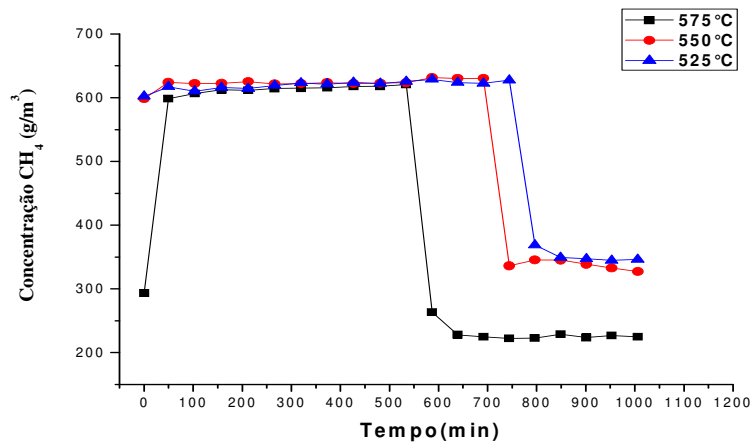
$$0,995 m_{\text{Ru}} = 0,9 \Rightarrow m_{\text{Ru}} = 0,9045 \text{ g}$$

$$\text{temos: } 1 \text{ g RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O} \text{ ----- } 0,35 \text{ g de Ru}$$

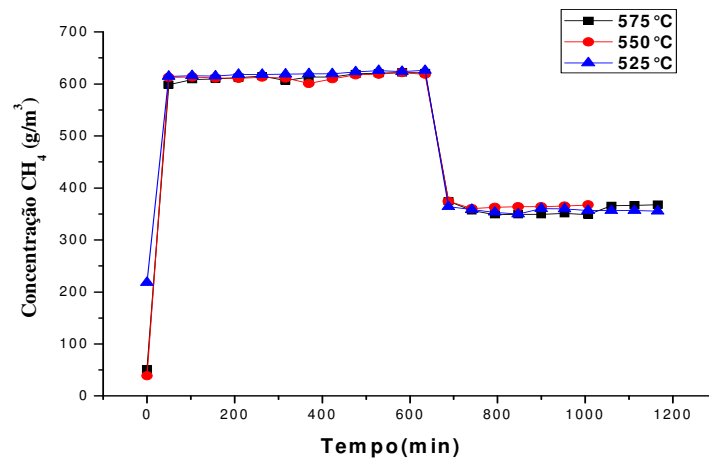
$$x \text{ ----- } 0,9045 \text{ g}$$

$$x = 2,5843 \text{ g de RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$$

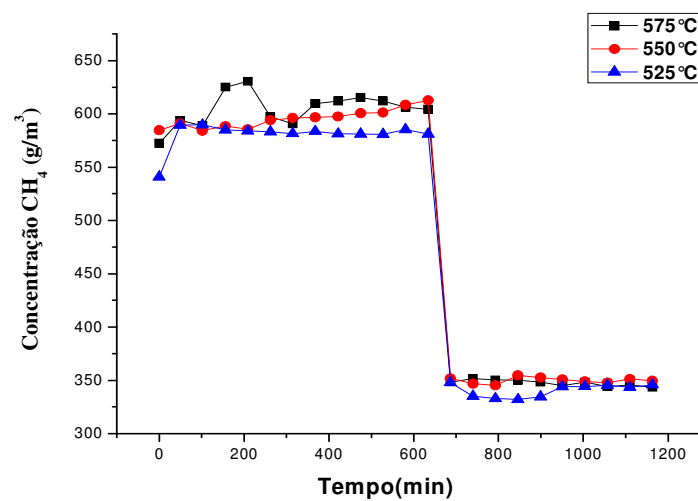
ANEXO B.2



a)



b)



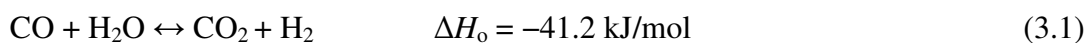
c)

Figura B.2.1: Processo DAM+RSM. Evolução da concentração de metano. a) $V=170$
b) 160 e c) 155 cm^3/min .

Capítulo 3: Avaliação do Processo WGS com Catalisadores de Platina e Ouro. Abordagem Cinética

3.1. INTRODUÇÃO

O processo *water gas shift* (WGS), tendo como reação principal o deslocamento do hidrogênio da água via interação catalítica com o monóxido de carbono (Equação 3.1), apresenta-se como rota para a produção de hidrogênio, considerando a disponibilidade do monóxido no gás de síntese. Em temperaturas entre 400°C e 500°C catalisadores desenvolvidos contendo ferro e cromo foram capazes de promover o processo WGS, reduzindo a quantidade de monóxido para cerca de 2% do seu teor inicial. A baixas temperaturas, esses catalisadores perdem sua atividade, sendo os sistemas nas formas óxido de ferro-óxido de cromo utilizados como catalisadores de alta temperatura (HT). Tomando cobre como base, catalisadores foram desenvolvidos para operar em temperaturas mais baixas na faixa de 200°C com elevadas conversões do monóxido de carbono (SMITH *et al.*, 2010). O processamento do vapor de água com monóxido de carbono ocorre via reação reversível moderadamente exotérmica (Equação 3.1), cuja constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura.



O processo equimolar de reagentes para produtos é termodinamicamente favorecido a baixas temperaturas, mas desenvolve-se cineticamente mais rápida em altas temperaturas e não é afetado pela pressão total.

Comercialmente, a reação de deslocamento do vapor de água é realizada em duas fases adiabáticas (SMITH *et al.*, 2010). Plantas de processamento de combustível incluem um reformador para produzir uma mistura de H₂, CO₂, CO, seguindo-se o processamento via reação WGS, caracterizando duas fases separadas; respectivamente, de alta temperatura (HTS) e de baixa temperatura (LTS) (SATTERFIELD *et al.*, 1991). Promove-se assim a conversão do CO, a fim de se recuperar a energia perdida.

Alguns outros metais de transição (Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Ir, Pt, Au) postos em catalisadores suportados são conhecidos por formarem sistemas ativos para o processo WGS (BOISEN *et al.*, 2010). Face ao processo WGS, na pesquisa de sistemas eficientes a baixas temperaturas, requerer-se correlacionar as atividades dos diferentes metais citados com as propriedades físicas e químicas das fases ativas formuladas. Na presente abordagem, segue-se na direção da consolidação do processo, considerando as previsões de

taxas de reação, previstas via mecanismos e cinética do processo. Projetou-se convergir para o projeto do reator catalítico a ser submetido às operações em maiores escalas.

Tendo em mente estes requisitos, teve-se como metas determinar de forma experimental as taxas de reação, relacionando-as através de modelos que incluíssem as ordens de reação e as energias de ativação. Em primeira campanha de pesquisa foram avaliados os catalisadores de Pt, incluindo mecanismos que serviram de base às formulações cinéticas elaboradas e testadas. Um segundo grupo de catalisadores de Au formulados foram avaliados segundo a mesma metodologia, envolvendo os efeitos de diversos suportes.

3.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com preocupações do esgotamento dos recursos para fornecimento de energia através de tecnologias atuais, ou seja, nuclear, carvão, hidrelétrica, o interesse em meios alternativos para produção de energia eficiente, têm dado origem à pesquisas em áreas afins, de processamento de combustível. O processo *water gas shift* (WGS) é composto de reações de processamento de combustível típicas, estando caracterizado para as produções de vetores energéticos.

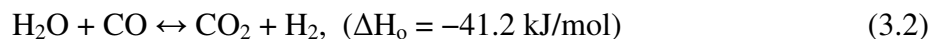
Processamentos de combustíveis constituem meios de produção de energia e adicionalmente de meios energéticos (H_2 , *syngas*,...). Os processos de reforma de hidrocarbonetos estão incluídos nestes procedimentos, e inserem-se em diferentes etapas de reação. Neste universo, as etapas que compõem o processo WGS configuram o contexto, e por vezes constituem a etapa de produção do vetor hidrogênio.

3.2.1. Processos de Reforma

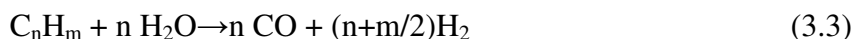
Dentre os processos de reforma mais conhecidas que podemos citar são as reformas catalíticas do gás natural para a obtenção de gás de síntese (H_2 , CO) e ou H_2 que incluem as reformas a vapor, a seca, a combinada e oxidação parcial, que foram discutidas extensamente nas seções 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3 e 2.2.4 do Capítulo 2.

3.2.2. Reação de *Water Gas Shift*

O processo *water gas shift* (WGS) têm como base a etapa reacional de mesmo nome na qual monóxido de carbono reage com água deslocando hidrogênio molecular e produzindo dióxido de carbono (Equação 3.2).



O citado processo WGS ocorre associado à produção de hidrocarbonetos, incluídos na seguinte sequência:



A etapa de reação (Equação 3.3), sob condições de reforma à vapor (tipicamente cerca de 800 °C), é considerada irreversível e pode se completar nestas condições). Normalmente as etapas de reação (Equação 3.1, 3.4), definem-se em condições operacionais na saída do reator de reforma à vapor em estado de equilíbrio. O efluente do reformador de vapor prossegue passando para uma série de reatores WGS que são operados a temperaturas mais baixas a fim de deslocar o equilíbrio da reação expressa pela Equação 3.2 para a direita.

Operando-se em temperaturas intermediárias (400-500°C), os catalisadores que processam a etapa de reação WGS baseiam-se em óxidos de ferro. Em operações a temperaturas mais baixas (150-200 °C) o catalisador escolhido têm o cobre como base. Mais recentemente, considerando a necessidade de se operar em baixas temperaturas e com estabilidade, o interesse principal dos pesquisadores têm se dirigido para o processamento da reação de WGS com metais nobres do Grupo VIII e metais de transição (BOISEN *et al.*, 2010).

3.2.3. Catalisadores de processamento *Water Gas Shift*

Recentemente novas formulações têm sido estudadas no desenvolvimento de novos catalisadores para a reação de *water gas-shift* focada em metais nobres.

O interesse nas formulações de catalisadores de metais nobres para a reação *water gas shift* consiste em desenvolver catalisadores com atividade significantes a baixas temperaturas, baixo custo e boa eficiência de conversão. Na Tabela 3.1 encontram-se apresentados alguns destes estudos.

Tabela 3.1: Catalisadores para reação de water gas-shift

CATALISADOR (Cobre)	CARACTERISTICAS	CONDIÇÕES	RESULTADOS OBTIDOS	REFERÊNCIAS
Cu/ZrO ₂	N.I.	6% CO, 11% CO ₂ , 45% H ₂ , and 38% H ₂ O T=230°C, P= 0,15Mpa.	Dissocia H ₂ O facilmente e O e OH não pode ser facilmente removidos pelo CO em condições de reação e os sítios de Cu são os mais ativos	Liu e Tang, (2010)
Cu-Ce	20-90% de Cu. Co-precipitação	5% CO, 10% CO ₂ , 15% H ₂ O and 40% H ₂ em He. T= 150°C-360°C.	Atividade aumentou com o teor de Cu. 80% dos catalisadores Cu-Ce tiveram bons desempenhos e atividades estável a 360°C.	Kim <i>et al.</i> (2009)
Cu/MgO(100);Cu/CeO ₂ (111) Cu/TiO ₂ (111)	N.I.	P _{CO} = 20 Torr; P _{H₂O} = 10 Torr; T = 302– 377°C).	falta de vacâncias de O no Cu/MgO (1 0 0) catalisadores diferente dos encontrados para Cu/CeO ₂ (1 1 1) e Cu/TiO ₂ (1 1 0). As vacâncias de oxigênio presentes no Cu/CeO ₂ (1 1 1) e Cu/TiO ₂ (1 1 0) ajudam na dissociação da molécula de água e reduzir a energia de ativação aparente para o processo de WGS.	Rodrigues <i>et al.</i> (2009)
Cu/Al ₂ O ₃ promovidos com Mn.	Co-Precipitação 8,55% de Mn	2% CO, 15% CO ₂ , 45% H ₂ and 38% N ₂ 175-260°C	apresentaram uma estrutura sensível para a reação de WGS a baixa temperatura. O modelo redox mostrou-se ser o mais adequado para o catalisadores desenvolvidos	Dalai <i>et al.</i> (2006)

N.I.=Não informado

Tabela 3.1: Catalisadores para reação de *water gas-shift* (Continuação)

CATALISADOR (Ouro)	CARACTERISTICAS	CONDIÇÕES	RESULTADOS OBTIDOS	REFERÊNCIAS
Au/CeO ₂ -Me ₂ O ₃ ; (Me = Y, La, Sm, Gd, Yb)	Co-precipitação e Ativação mecanoquímica.	4,42 vol.% CO em argônio. P _{H₂O} = 31,1kPa; T= 140–350°C.	O método de ativação mecanoquímica exibiu maior atividade do que as preparadas por co-precipitação. Maior atividade para a reação WGS foi encontrada para os catalisadores à base de dopagem por Yb e Sm em cério.	Andreva <i>et al.</i> (2009)
Au e Pt/ZrO ₂ e CeO ₂ - ZrO ₂	Au: deposição-precipitação Pt: Impregnação úmida incipiente.	39% H ₂ , 24% N ₂ , 6% CO, 10% CO ₂ e 21% H ₂ O. T= 150°–240°C	As propriedades redox do suporte desempenham um papel secundário, importante é a natureza da interface metal-suporte. Zircônia é adequado para o ouro, uma vez que favorece a dissociação da água interagindo fortemente com partículas de ouro promovendo a adsorção e dessorção dos reagentes envolvidos na reação.	Boaro <i>et al.</i> (2009)
Au/ZrO ₂	Método de refluxo	3 vol% CO and 9 vol% H ₂ O; T=130-170°C.	O aumento do tamanho de partícula ZrO ₂ diminuiu as concentrações dos grupos OH na superfície, bem como na periferia de Au-ZrO ₂	Shen <i>et al.</i> (2009)
Au/ZrO ₂ e ZrO ₂ -sulfatada	Síntese da Zircônia e \ Impregnação úmida incipiente.	1,9 vol.% CO, 39,7 vol.% H ₂ , 9,5 vol.% CO ₂ , 11,4 vol.% N ₂ e 37,5 vol% H ₂ O. 150-180°C	Catalisadores sulfatados mostraram alta atividade que amostras em zircônia, à promoção da ZrO ₂ elevou a área superficial melhorando a dispersão de nanopartículas de ouro.	Zane <i>et al.</i> (2009)

N.I.=Não informado

Tabela 3.1: Catalisadores para reação de *water gas-shift* (Continuação)

CATALISADOR (Irídio)	CARACTERISTICAS	CONDIÇÕES	RESULTADOS OBTIDOS	REFERÊNCIAS
Ir/(CeO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO)	Deposição-precipitação, Impregnação úmida incipiente.	2 vol% CO, 1 vol% O ₂ , 40 vol% H ₂ /He.(PROX)	A presença de 1,60 % (mássico) de Ir foi essencial para a obtenção de alta atividade na reação de PrOx. Além disso, os catalisadores IrCeO ₂ têm uma notável estabilidade na reação de PrOx.	Zhang <i>et al.</i> (2007)
Ir/(SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO)	Impregnação úmida incipiente.	39%H ₂ , 24% N ₂ , 6% CO, 10% CO ₂ e 21% H ₂ O.T= 423–513 K	A adsorção de CO a 25°C em Ir/Al ₂ O ₃ produz três bandas de absorção em 2090, 2060 e 2018 cm ⁻¹ . Em Ir/MgO, em Ir/TiO ₂ e em Ir/SiO ₂ apenas uma banda em 2060-2075 cm ⁻¹ foi detectada. A altas temperaturas, superiores a 200°C, CO inclui a aglomeração de Ir, mas a adsorção da H ₂ O é prejudicada neste processo;Na interação e na reação do CO com água hidreto Ir-carbonila e formação de formato foi observadas na superfície dos catalisadores; A reação do CO com água ocorreu prontamente a temperaturas superiores a 250°C produzindo H ₂ e CO ₂ e pequenas quantidades de hidrocarbonetos. Ir/TiO ₂ se mostrou ser um catalisador eficaz	Erdohelyi e Suru, (1996)
Ir/13-X Zeolite	N.I.	N.I.	a espécie ativa parece ser um irídio-etileno diamina-carbonila, mas este catalisador dura mais tempo sob as condições de reação, pois a etileno diamina não é deslocada pelo CO.	Lenarda <i>et al.</i> (1983)

Tabela 3.1: Catalisadores para reação de *water gas-shift* (Continuação)

CATALISADOR (Ferro)	CARACTERISTICAS	CONDIÇÕES	RESULTADOS OBTIDOS	REFERÊNCIAS
Fe ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ /CuO	Co-precipitação	N.I.	5 a 20 % (m) de Al ₂ O ₃ , cada um com 8% (m) Cr ₂ O ₃ , 4% (m) CuO e balanço de Fe ₂ O ₃ . A adição de alumina de 10-15% (m) aumentou a atividade e estabilidade térmica do catalisador. A adição de 10-15%(m) de alumina aumentou a atividade e estabilidade sendo 15% ideal para obtenção da maior velocidade de consumo de CO.	Argyle <i>et al.</i> (2010)
Fe(Fe/promotor;pH, temperatura de calcinação e redução e métodos de preparação)	Em estudo.	N.I.	catalisadores baseados em ferro foram preparados e avaliados em relação a seu desempenho na reação WGS a altas temperaturas. Como um promotor textural, alumínio e cromo impediram a sinterização de óxidos de ferro e estabilizam a fase de magnetita pelo retardamento de sua redução adicional de FeO a Fe metálico. Um efeito promocional de Cu é também observado, mas depende fortemente do método de preparação.	Ozkan <i>et al.</i> (2006)

N.I.=Não informado

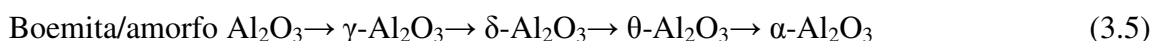
Tabela 3.1: Catalisadores para reação de *water gas-shift* (Continuação)

CATALISADOR (Níquel e Platina)	CARACTERISTICAS	CONDIÇÕES	RESULTADOS OBTIDOS	REFERÊNCIAS
Ni/(SiO ₂ , CeO ₂)	N.I.	15% CO, 40% H ₂ , 10%CO ₂ e N ₂ balanço T= 330°-500°C	o uso de promotores (SiO ₂ e CeO ₂) afetou a atividade catalítica em uma reação de WGS. A promoção por CeO ₂ afetou positivamente a conversão de CO, a reação de WGS foi inibida enquanto que a reação de metanação foi reforçada. Por outro lado, SiO ₂ , que apresentaram grupos –OH ao catalisador Ni em massa, resultou na promoção da reação de WGS, em vez da metanação. Embora a conversão de CO usando o catalisador de SiO ₂ /Ni foi diminuída ligeiramente, a seletividade na direção da reação de WGS sobre catalisador de SiO ₂ /Ni apresentou os melhores resultados.	Lee <i>et al.</i> (2010)
0,5%Pt/TiO ₂	Impregnação úmida incipiente.	0,05–9,0 vol% CO, 3,0–20,0 vol% H ₂ O, 0–18,0 vol% CO ₂ , 0– 50,0 vol% H ₂ /He.T= 230°C e 250 °C.	As de ordens de reação com relação ao CO, H ₂ O, CO ₂ e H ₂ foram estimadas como 0,5, 1,0, ~0,0 e -0,7, respectivamente. A energia de ativação aparente de 10,8 kcal/mol. Comprovou-se a formação de espécies formato e carbonato na superfície do suporte de TiO ₂ sob condições de reação de WGS através de experimentos SSITKA–DRIFTS. No entanto, esses intermediários de reação devem ser considerados como espécies inativas (espectadores) para a reação de WGS.	Kalamaras <i>et al.</i> (2009)

3.2.4. Suportes de catalisadores do processo WGS

Suportes de catalisadores que têm sido usados em processamentos WGS incluem óxidos de cristais simples como α - Al_2O_3 e TiO_2 , grafite e filmes finos de óxido.

Os sistemas sintéticos baseados em sílica plana são feitos por oxidação (térmica) de fatias de silício ou por evaporação reativa de Si em oxigênio. A alumina têm como principal característica sua microestrutura na forma γ - Al_2O_3 que é obtida como óxido por desidratação térmica (calcinação) de hidróxidos de alumínio e oxi-hidróxidos. A sequência de transformação durante este processo têm sido estudada há muitos anos e também dá outras fases metaestáveis dependendo da temperatura de calcinação. A γ - Al_2O_3 ocorre em temperaturas entre 350 e 1000°C (Equação 3.5), cuja sequência vai até cerca de 1200°C, com a alfa-alumina.



Os óxidos de titânio apresentam-se em duas formas distintas o rutilo e a anatase, sendo a forma rutilo a mais abundante, como sistema polimorfo de TiO_2 , apresentando alta área superficial. Um sistema denominado P25 apresenta-se como uma forma do dióxido de titânio produzido sinteticamente cuja composição é uma mistura do rutilo com o anatase.

Muitos catalisadores suportados são principalmente preparadas com anatase, que é mais estável que o rutilo à baixa temperatura. Após aquecimento, em temperaturas superiores a 1000 K, anatase é convertida em rutilo e sua área superficial pode ser drasticamente reduzida.

O óxido de magnésio possuidor de área superficial elevada é usualmente preparado pela decomposição do hidróxido de magnésio, mantendo a água quimissorvida e fisisorvida (GUNTER *et al.*, 1997). A superfície de MgO (1 0 0) (plano basal dos cristais cúbicos) têm sido usada em vários estudos de modelo de suporte de catalisador. Filmes finos de MgO podem ser depositados por evaporação de MgO ou pela evaporação de Mg em atmosfera de oxigênio.

Óxido de zinco (ZnO) apresenta-se como alternativa tendo em vista seu uso na catálise de síntese de metanol. A interação entre Cu e ZnO é crucial para o desempenho destes catalisadores, estando caracterizada pela ocorrência de partículas de metais Cu em único ZnO

cristalino. A interação entre superfícies de ZnO e depósitos de metais têm se mostrado bastante forte e varia entre os tipos de superfície (GUNTER *et al.*, 1997).

O óxido de zircônio (zircônia) possui estrutura cúbica sendo estável à alta temperatura (>2650 K) para ZrO puro. Apresenta-se polimorfo a baixa temperatura exibindo uma estrutura monoclinica.

Modelos de suporte baseados em cério (CeO) e lantânio (LaO) têm sido utilizados para estudar o papel desses óxidos em catálise de controle de emissões de automóveis. São preparados a partir da pirólise de pulverização de soluções aquosas de nitratos de Ce e La a quente (600-700 K) sobre cristais de Al₂O₃ ou de NaCl (GUNTER *et al.*, 1997).

3.2.4.1 Efeitos do suportes

Gonzalez *et al.* (2010) investigaram catalisadores baseados em platina suportados em CeO₂, TiO₂ e Ce-modificado TiO₂(Pt/Ce-TiO₂) para o processamento WGS. O sistema de Pt suportado em Ce-modificado TiO₂ apresentou atividade melhor do que os catalisadores suportados em óxido de cério (Pt/CeO₂) e em óxido de titânio (Pt/TiO₂), e melhor estabilidade em temperaturas de reação superiores a 573 K. A caracterização do catalisador mostrou que o cério no Ce-TiO₂ esteve presente em um estado altamente disperso com uma forte interação com átomos de Ti. A redutibilidade do componente Ce em baixas temperaturas quando a platina é suportada em Ce-TiO₂ propõe-se ser a causa da obtenção das melhores atividade e estabilidade deste catalisador na reação de WGS.

A atividade da WGS de doze diferentes metais de transição (Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Pt, Au) suportado em espinélio de MgAl₂O₄ e Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ foi determinada por Dahl *et al.* (2010). Todos os catalisadores continham aproximadamente a mesma quantidade molar de metal e foram preparados e tratados de maneira muito semelhante. As tendências observadas na atividade são diferentes para os dois suportes: no espinélio MgAl₂O₄, o catalisador mais ativo é o Cu seguido por Pt, Rh, Pd e Ni, enquanto no espinélio Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, o catalisador mais ativo é o Pt seguido de Re, Rh e Pd e o Cu estando entre os catalisadores menos ativos.

Chilukuri *et al.* (2009) estudaram a atividade de catalisadores de Cu com diferentes suportes usando mistura de gás sintético que tenta imitar as condições reais da reação WGS. Entre os catalisadores investigados, CuO-CeO₂-ZrO₂ e compósitos CuO-CeO₂ mostraram melhor desempenho quando comparados a CuO-CeO₂-TiO₂. No caso da dopagem com TiO₂, foi observado nos difratogramas de raios-X, que a cristalinidade de CuO-CeO₂-TiO₂ não é

reforçada, pelo contrário, teve um efeito reverso. No entanto, a presença da fase CuO de características semelhantes nos catalisadores indica que é possível que as fases de cobre metálicas ativas em todos os catalisadores também foram similares durante a reação.

Laniecki e Ignacik (2006) desenvolveram um estudo em molibdênio sulfatados como suporte e catalisadores de níquel–molibdênio que foram aplicados na reação de WGS. TiO_2 , ZrO_2 e sistemas binários de $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$, em que a composição foi alterada em dez intervalos de (0-90%(m) TiO_2 –0-90%(m) ZrO_2), foram usados como os suportes para catalisadores Mo e Ni–Mo sulfatados. A percentagem mássica de Mo (8 %) e Ni (3 %) foram as mesmas em todos os catalisadores estudados. Os autores concluíram que os catalisadores de Ni–Mo sulfatados suportados em misturas de óxidos $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ apresentaram alta atividade na reação WGS com alimentação de sulfatos.

Kim *et al.* (2009) conduziram um estudo comparativo para a reação de WGS sobre catalisadores suportados de Pt promovidos com cério em vários suportes tais como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 (P-25), CeO_2 , $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, zircônia estabilizada com ítrio (YSZ) e ZrO_2 em uma condição bastante severa de reação 6,7% vol. CO, 6,7% vol. CO_2 e 33,2%vol. H_2O em H_2 . Catalisadores Pt-Ce/ TiO_2 foram selecionados para mostrar a mais alta atividade na reação de WGS especialmente a baixas temperaturas. Pt-Ce/ TiO_2 preparado pelo método de coimpregnação alcançou a maior atividade WGS entre os catalisadores de Pt- TiO_2 promovidos pelo cério. Este catalisador Pt-Ce/ TiO_2 mostrou uma atividade catalítica mais estável em operações cíclicas e *start-up/shut down* quando comparado com o convencional Pt-Ce/ CeO_2 .

Panagiotopoulos e Kondarides (2006) investigaram a atividade catalítica dos catalisadores suportados com metais nobres (Pt, Rh, Ru e Pd) para reação WGS em relação às propriedades físico-químicas da fase metálica e do suporte. Os autores concluíram que o desempenho catalítico dos metais nobres com suporte para a reação WGS depende fortemente da natureza de ambos, a fase metálica e o suporte de óxido metálico. Catalisadores de platina são geralmente mais ativos do que Ru, Rh e Pd e exibem atividade significativamente mais elevada quando suportados sobre um óxido redutível em vez de óxidos irredutíveis. Platina suportado em titânio é mais ativo do que o catalisador Pt/ CeO_2 estudado, especialmente na faixa de temperaturas 200-250°C, quando metais nobres são dispersos em óxidos redutíveis, tais como CeO_2 e TiO_2 , sendo a energia de ativação aparente da reação não dependente da natureza da fase metálica, mas somente da natureza do suporte utilizado. Em contraste, a energia de ativação aparente difere de um metal para outro quando suportado em um óxido irredutível, tal como Al_2O_3 , indicando a ocorrência de um mecanismo de reação específico

para cada metal. A taxa de reação específica ou *turnover frequency* (TOF) não depende da carga de metal, dispersão ou tamanho do cristal para todas as combinações de metal-suporte investigados. Finalmente, a atividade de PtCeO₂ não depende das características morfológicas e estruturais do suporte, em contraste com o que foi encontrado anteriormente para os catalisadores de PtTiO₂.

Park *et al.* (2010) investigaram os catalisadores de Pt promovidos com hidróxido de sódio(s) e amônio(a) e suportados em CeO₂. Catalisador de Pt foram sintetizados para reação de WGS. A presença de sódio (1,64%) sobre o CeO₂(s) na superfície não afetou a dispersão da Pt, mas modificou as propriedades básicas do catalisador e propriedades eletrônicas das partículas de Pt. Essas modificações foram responsáveis por um melhor desempenho catalítico na reação WGS sobre PtCeO₂. No entanto, a presença de sódio na superfície do suporte degradou a redutibilidade na superfície do catalisador, conforme evidenciado pela análise de TPR. No entanto, a taxa específica da reação WGS sobre Pt/CeO₂(s) foi muito maior do que sobre Pt/CeO₂(a), indicando que a taxa de reação WGS não significativamente dependem da redutibilidade e que a reação WGS sobre o catalisador de Pt/CeO₂ foi objeto do mecanismo formato na superfície, em vez do mecanismo redox. Além disso, os autores concluíram que o sódio agiu como o promotor na reação WGS para aumentar a densidade do grupo OH ativo na superfície do catalisador Pt/CeO₂. Por conseguinte, um catalisador de Pt suportado em CeO₂, para a reação WGS foi facilmente obtido através da aplicação NaOH como um precipitador em vez de amônia em solução aquosa.

Panagiotopoulou e Kondarides (2004) investigaram a atividade da reação de WGS, usando metais nobres suportados em TiO₂, relacionada às características morfológicas e estruturais da fase metálica dispersa e do suporte. As taxas de reação, por grama de catalisador, aumentaram significativamente com o aumento da carga de metal, resultando em um deslocamento das curvas de conversão em direção a temperaturas mais baixas. No entanto, a energia de ativação da reação e a taxa de reação por átomo de metal superficial não dependeram das características morfológicas da fase metálica. A taxa de reação por superfície ativa de Pt aumentou mais de duas ordens de grandeza com a diminuição do tamanho do cristalito de TiO₂ de 35 a 16 nm, refletindo-se em uma diminuição paralela da energia de ativação de 16,1 para 11,9 kcal/mol. Isso resultou em disponibilidade de catalisadores com maior atividade a temperaturas inferiores a 350°C. Concluiu-se que sistemas incluindo o suporte TiO₂ para metais nobres com características morfológicas e estruturais adequadas (alta dispersão do metal, tamanho pequeno de cristalito de TiO₂) podem ser considerados candidatos promissores para o processamento da reação WGS.

3.2.5. Efeito das condições de preparação de catalisadores do processo WGS

Os efeitos térmicos envolvidos nas etapas de calcinação e ativação de catalisadores suportados indicados para o processamento WGS têm sido destacados quando das formulações de sistemas baseados em ouro, cobre e cério.

Jian-xin *et al.* (2010) avaliaram a atividade e a estabilidade do catalisador de ouro suportado em Fe_2O_3 e $\text{CeO}_2\text{Fe}_2\text{O}_3$ em relação a eficiências de conversão do CO para a oxidação de CO. Consideraram o efeito da temperatura na preparação dos catalisadores calcinados em temperaturas diferentes, com o catalisador calcinado a 180°C exibindo o melhor desempenho. Baixas atividades catalíticas foram observadas com um catalisador calcinado a 120°C , o que foi justificado pela baixa interação entre nanopartículas de ouro e suporte. Por outro lado, quando a temperatura de calcinação foi superior a 180°C , um crescimento dos grãos de suporte e nanopartículas de ouro ocorreram levando à redução de atividade catalítica.

Pintar *et al.* (2008) investigaram a influência da carga de CuO e o procedimento no pré-tratamento do catalisador para desenvolver um catalisador de CuO-CeO₂ ideal para reação de WGS. Os autores concluíram que atividade dos catalisadores de CuO-CeO₂ para a reação WGS está relacionada com a extensão da redução da superfície CeO₂ e abundância de pontos de contatos CuO-CeO₂, ambas determinadas pela temperatura de calcinação e pelo teor de CuO. Alterações na acidez de superfície do catalisador com o aumento da temperatura de calcinação coincidiram estreitamente com tendências observadas na atividade dos catalisadores testados na reação WGS.

Sohrabi e Irandoukht (2003) investigaram o efeito da temperatura de calcinação sobre a atividade dos catalisadores de cobre para a reação WGS, chegando a conclusões relativas à redução da área total da superfície com o aumento da temperatura de calcinação. Tamanho da partícula de cristalitos de cobre e a distribuição dentro da estrutura de catalisadores são considerados como tendo um papel dominante na definição da atividade global dos catalisadores.

O efeito da temperatura de calcinação sobre a estrutura eletrônica de catalisadores de ouro foi investigado por Shi *et al.* (2006). A oxidação do CO foi empregada como uma reação teste para correlacionar as mudanças de fase com a atividade catalítica. Caracterizações com uso de TPR, XPS e DRX mostraram que o catalisador de $\text{AuFeOxAl}_2\text{O}_3$ altamente ativo continha ouro nas formas Au^0 e Au^{3+} , tendo a melhor atividade obtida quando a razão de $\text{Au}^0/\text{Au}^{3+}$ foi de 0,89.

3.2.6. Mecanismo e Cinética do Processo de *Water Gas Shift*

Motivados pela importância industrial da reação de WGS, muitos pesquisadores (ver Tabela 3.2) investigaram o mecanismo de reação e desenvolveram modelos servindo de base à reflexão sobre o comportamento do processo com catalisadores industriais comuns ou seja, baseados em ferro ou cobre. Os resultados de várias destas investigações sugeriram que o processo WGS ocorre em grande parte através de quatro mecanismos específicos assim denominados: 1) o mecanismo redox; 2) o mecanismo formato; 3) o mecanismo associativo; e, mais recentemente, 4) o mecanismo de carbonato. O primeiro mecanismo implica uma sucessiva oxidação pelo oxigênio adsorvido da H_2O e a redução na superfície do catalisador por CO , este sendo oxidado a CO_2 (Equações 3.6, 3.7).



No segundo mecanismo, a água adsorvida dissocia-se em um grupo hidroxila adsorvido e hidrogênio atômico adsorvido. O grupo hidroxila, em seguida, combina-se com o monóxido de carbono adsorvido para gerar o formato adsorvido, que eventualmente decompõe-se em dióxido de carbono e hidrogênio adsorvidos, produzindo produtos WGS (Equações 3.8-3.10).



Finalmente, no mecanismo associativo a água adsorvida dissocia-se em OH adsorvido e hidrogênio atômico adsorvido. A hidroxila adsorvida, em seguida, oxida o CO adsorvido resultando em CO_2 adsorvido e hidrogênio atômico adsorvido (Equação 3.11 e 3.12).



Além dos mecanismos redox e associativos, pesquisadores propuseram também que a reação WGS pudesse proceder através de um mecanismo de carbonato.

Nas tentativas de modelar e prever o comportamento real do processo WGS têm sido considerado mecanismos mais gerais muitas vezes compostos por etapas de reação elementar de mecanismos mais consolidados. A Tabela 3.2 lista um conjunto de mecanismos apresentados na literatura.

Os mecanismos elaborados têm sido usados para a formulação de modelos representativos dos comportamentos cinéticos do processo WGS, através de fórmulas de taxa de reação com diferentes catalisadores. Ribeiro *et al.* (2007) propuseram taxas de reação do processo WGS, contendo a energia de ativação aparente e as ordens de reação aparentes para mecanismos WGS com catalisadores de Pt/Al₂O₃ e Pt/CeO₂. Os autores mostraram em dois modelos cinéticos distintos, o de sete etapas segundo o mecanismo redox ou com o mecanismo redox modificado.

Wang *et al.* (2009) realizaram um estudo sistemático de teoria de densidade funcional para reação WGS sobre MoS₂ puro e de superfície (1 0 0). Os resultados calculados mostraram que a reação WGS deveria proceder da seguinte forma: (1) na primeira etapa, a espécie H₂O dissocia-se em espécies OH e H. (2) Na segunda etapa, a espécie OH se dissocia em O e H em vez de reagir com CO para formar a espécie de formato HCOO. (3) As espécies O formadas irão se converter para o CO₂ meta-estável ao reagir com espécie CO na superfície. (4) O CO₂ formado será dessorvido de preferência via reação de superfície com o H para produzir a espécie de formato HCOO, conforme Equações (3.13-3.18):



A reatividade dos grupos hidroxila mono e multicoordenado em PtZrO₂ com CO foi investigada *in situ* com uso da técnica de FTIR por Lefferts *et al.* (2009). Verificou-se que os grupos hidroxila monocoordenados com o suporte de ZrO₂ reagiram com CO para formar formato. Grupos hidroxila multicoordenados foram necessários para decomposição do formato, produzindo H₂ e CO₂, ocorrendo exclusivamente na presença de Pt (ver a Figura 3.1).

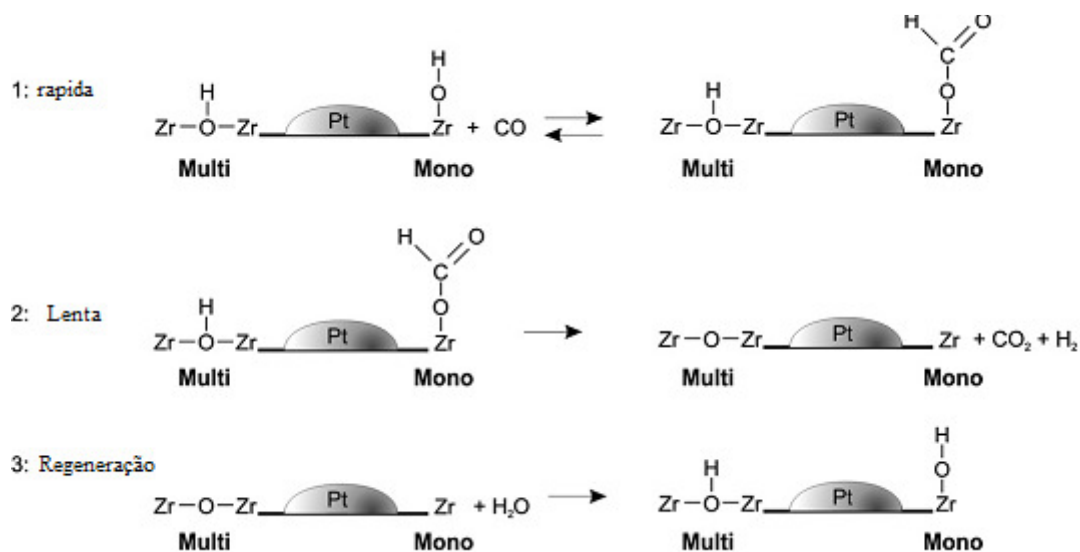


Figura 3.1: Mecanismo da reação WGS para Pt/ZrO₂. 1: Formação de formato através da reação entre CO e hidroxilas monocoordenadas 2: Decomposição de formato envolvendo Pt e hidroxilas multicoordenadas. 3: Regeneração das hidroxilas com água.

A cinética da reação de WGS foi estudada por Meunier *et al.* (2008) com um catalisador 0,2% PtCeO₂, entre 177° e 300 ° C, variando a pressão de CO e de vapor. Uma diminuição da taxa de reação com o aumento da pressão parcial do CO foi observada experimentalmente, confirmando que uma ordem negativa em relação ao CO pode ocorrer sob determinadas condições de baixas temperaturas. Assim, a ordem de reação aparente de CO medido a 197°C foi -0,27. Esta observação apoia a ideia que a adsorção competitiva de CO e H₂O desempenham um papel essencial no mecanismo de reação.

Estudos cinéticos transiente e espectroscopia de FTIR *in situ*, desenvolvidos por Seshan *et al.* (2008), foram utilizados para acompanhar as sequências de reação que compõem o processo reacional de WGS sobre catalisador de Pt-ReTiO₂. Resultados apontaram por contribuições de uma rota de formato associativa com regeneração redox e duas rotas clássicas redox envolvendo TiO₂ e ReOx, respectivamente. Sob condições da reação WGS o rênio está presente, pelo menos parcialmente como ReOx fornecendo uma rota adicional redox para a reação WGS em que ReOx é reduzido por CO gerando CO₂ e reoxidado por H₂O formando H₂. A taxa de reação global, com base na cinética do estado estacionário, foi dada por:

$$r_{H_2} = 0.075e^{31kJmol^{-1}/RT} \times p_{H_2O} \times p_{H_2}^{-0.5} (1-\beta) \quad (3.19)$$

em que β é o parâmetro de modelo de equilíbrio. Resultados obtidos no estudo indicaram que a reação entre CO adsorvido na Pt e grupos OH em titânio é a etapa determinante na definição da taxa de reação de WGS.

Tabela 3.2: Mecanismo da reação WGS na literatura (S= sítio catalítico) .

[illegible]

Tabela 3.2: Mecanismo da reação WGS na literatura (S= sítio catalítico) *continuação*.

[illegible]

Tabela 3.2: Mecanismo da reação WGS na literatura (S= sítio catalítico) *continuação*.

Passos de Reações Elementar		Mecanismo Formato			Mecanismo Redox						Mecanismo Carbonato		Outros mecanismos		
		Shido & Iwasawa (1993)	Askgaard <i>et al.</i> , (1995)	Ovesen <i>et al.</i> , (1996)	Nakamura <i>et al.</i> , (1990)	Ovesen <i>et al.</i> , (1992)	Ovesen <i>et al.</i> , (1996)	Tserp & Waugh (1997)	Waugh (1999)	Shumacher (2005)	Millar <i>et al.</i> , (1991)	Lund (2001)	Mhadeshwar & Vlachos (2005)	Teng <i>et al.</i> , (2005)	Zeigamik <i>et al.</i> , (2005)
41	$H_2 + M \rightarrow 2H + M$														
42	$H + CO_2 \leftrightarrow OH + CO$														
43	$OH + H_2 \leftrightarrow H + H_2O$														
44	$2H + M \rightarrow H_2 + M$														
45	$O_2 + 2S \leftrightarrow 2O \cdot S$												•		
46	$OH + S \leftrightarrow OH \cdot S$												•		
47	$H + S \leftrightarrow H \cdot S$												•		
48	$O + S \leftrightarrow O \cdot S$												•		
49	$COOH + S \leftrightarrow COOH \cdot S$												•		
50	$COOH \cdot S + S \leftrightarrow CO \cdot S + OH \cdot S$												•		
51	$COOH \cdot S + S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + H \cdot S$												•		
52	$COOH \cdot S + H \cdot S \leftrightarrow CO \cdot S + H_2O \cdot S$												•		
53	$COOH \cdot S + O \cdot S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + OH \cdot S$												•		
54	$COOH \cdot S + OH \cdot S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + H_2O \cdot S$												•		
55	$HCOO + 2S \leftrightarrow HCOO \cdot S_2$												•		
56	$HCOO \cdot S_2 \leftrightarrow CO_2 \cdot S + H \cdot S$												•		
57	$HCOO \cdot S_2 + O \cdot S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + OH \cdot S + S$												•		
58	$HCOO \cdot S_2 + OH \cdot S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + H_2O \cdot S + S$												•		
59	$H_2 + O \cdot S + S \leftrightarrow H \cdot S + OH \cdot S$										•				
60	$HCOOH \cdot S \leftrightarrow HCOO \cdot S + H \cdot S$										•				

3.2.7. Termodinâmica da Reação de *Water Gas Shift*

Devido à natureza exotérmica da reação WGS, altas conversões de CO são favorecidas em temperaturas mais baixas. Estes efeitos podem ser confirmados segundo os valores da constante de equilíbrio da reação WGS, os quais são quase 80 vezes maior quando a temperatura é diminuída de 600°C para 200°C. Os valores das constantes de equilíbrio da reação WGS a diferentes temperaturas estão resumidos na Tabela 3.3.

Do ponto de vista termodinâmico, a eficiência da reação WGS é maximizada em baixa temperatura, alta concentração de água e uma concentração de hidrogênio baixa. No entanto sob algumas condições, considerando os catalisadores disponíveis, as operações são cineticamente limitadas a baixas temperaturas, no contexto das necessárias altas conversões de CO, incluindo esforços para minimizar o volume de reator (LADEBECK e WAGNER, 2003).

O método de produzir o gás de síntese terá efeito sobre o equilíbrio do processo WGS. A reforma autotérmica produz um gás de síntese com menor concentração de H₂ devido à diluição de nitrogênio em comparação com a reforma a vapor. Uma baixa concentração de H₂ melhora a conversão de equilíbrio do CO no processo WGS, considerando que a alta concentração de H₂ obtida com a reforma à vapor diminui a conversão de equilíbrio de reação no processo WGS.

Observando-se a alimentação do sistema de processamento WGS, proveniente de um reator de reforma, o teor de água alimentada têm uma forte influência sobre a conversão do CO. Esta pode ser variada, controlando-se sua quantidade adicionada no reformador ou por injeção antes ou entre os estágios da reação WGS. Em contraste, as concentrações de CO, CO₂ e H₂ são mais dependentes das condições de operação de reformador, que por sua vez, determinam as limitações termodinâmicas.

O efeito da concentração de água relacionado à temperatura e concentração de equilíbrio do CO foi avaliado por Ladebeck e Wagner (2003) para um processo utilizando um gás de síntese gerado a partir da reforma autotérmica, isento de hidrocarboneto residual. Pelo aumento da relação molar de vapor e gás seco (S/G) um aumento de 0,25 (20% H₂O) para 0,75 (42,9% H₂O) fez com que a temperatura de equilíbrio aumentasse em 100%, mantendo 1% CO.

Tabela 3.3: Constantes de equilíbrio da reação WGS. Efeito da temperatura.

Temperatura (°C)	K_p	Temperatura (°C)	K_p
93,3	4523,0	426,7	9,030
148,9	783,6	482,2	5,610
204,4	206,8	537,8	3,749
260,0	72,75	593,3	2,653
315,6	31,44	648,9	1,966
371,1	15,89	704,4	1,512

Fonte: Ladebeck e Wagner (2003).

Para justificar a crescente temperatura, a temperatura da entrada para o catalisador deve ser relativamente baixa. Em uma proporção de S/G moderada de 0,50, uma temperatura de admissão de 243°C foi necessária para atingir a concentração de equilíbrio de CO de 1% em uma temperatura de saída de 334°C. No entanto, quando a proporção de S/G foi reduzida para 0,25, uma temperatura de admissão de 143°C foi necessária para se alcançar 1% CO a uma temperatura de saída de 260°C.

Dois estágios de processamento WGS são tradicionalmente utilizados para tirar proveito da cinética e termodinâmica da reação. Ao operar com um catalisador HTS em temperaturas mais altas a cinética favorável pode ser explorada e o volume do leito de catalisador pode ser assim minimizado. Via resfriamento do gás de síntese entre os estágios de HTS e LTS um catalisador ativo pode aproveitar o equilíbrio termodinâmico à temperatura baixa. Uma configuração em dois estágios de WGS pode produzir uma saída de concentração de CO de muito menos do que 1%.

Considerando a estequiometria equimolar da reação WGS o efeito da pressão mostra-se reduzido, na faixa de pressão utilizada para o processamento do combustível. Ladebeck e Wagner (2003) relataram que aumentando-se a pressão de 3 para 30 atm o efeito foi insignificante sobre o aumento da concentração de equilíbrio de CO. De outro modo se a pressão foi aumentada mais, para 300 atm, a concentração de equilíbrio do CO diminuiu.

3.3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1 Preparação de Catalisadores de Platina em Dióxido de Titânio

Todos os catalisadores de Platina foram preparados pelo método de impregnação úmida incipiente do suporte com o metal precursor apropriado.

0,22 g de nitrato de tetraaminoplatina(II)(Pt(NH₃)₄(NO₃)₂) foi dissolvido em 1,5 ml água e adicionada 1 ml de NH₄OH concentrado. Em seguida adicionou-se uma massa do suporte de 5,5 g até umidece-lo totalmente.

O catalisador é portanto secado a temperatura ambiente por 1-2 h, depois secado por 3 h a 125°C e finalmente secado em uma cápsula de porcelana durante toda a noite em um dessecador.

Na etapa de calcinação o catalisador previamente seco é submetido a 250°C por 3 horas com uma rampa de aquecimento de 5°C/min com ar sintético. Em seguida reduz a Pt pelo aquecimento em corrente de H₂ partindo da temperatura ambiente. Inicialmente o catalisador é aquecido a 100°C em H₂ durante 30 min, em seguida aquecido a 150°C por mais 30 min e por fim a 250°C por mais 30 min.

Na etapa final a 250°C é submetido a uma purga com He(N₂ ou Ar) e resfriado à temperatura ambiente em He.

3.3.2 Preparação de Catalisadores de Ouro

Os catalisadores de ouro foram preparados pelo método de deposição-precipitação sendo provavelmente o método mais utilizado para preparação de catalisadores à base de ouro devido ao fato em que é possível obter partículas de ouro na faixa de 2 a 3 nm.

Uma quantidade apropriada de ácido tetracloroáurico (III) (HAuCl₄ 3H₂O), alfa Aesar 99,999%) foi dissolvido em 220 mL de água deionizada em um erlemeyer de 250 mL para obter uma solução cuja concentração foi de 0,0015 M. O eletrodo de pH foi introduzido na solução a fim do mesmo ser monitorado.

O pH inicial da solução de ouro foi de 2,6. A solução foi aquecida a 35°C por agitador magnético equipado com controle de velocidade de rotação e temperatura. Ao mesmo tempo, o pH da solução de ouro foi ajustado para 6,0 adicionando-se NaOH 0,1 M por um tempo de 6 h. Para as duas primeiras horas, NaOH 0,1 M foi adicionando na solução de ouro para manter o pH=6 por todo tempo, após este período o pH foi checado e ajustado se necessário a cada 20

min, devido à lentidão de diminuição de pH ao longo do tempo, após o ajuste do pH o eletrodo foi removido e 2g do suporte foi adicionado à solução.

A lama formada foi então aquecida e mantida a 85°C por 1,5 hora, seguida pelo resfriamento por 1h. O sólido foi removido via centrifugação (4800 rpm durante 10 min), lavado com aproximadamente 500 mL de água deionizada e seco sob vácuo durante a noite à temperatura ambiente.

3.3.3 Caracterização dos Catalisadores

3.3.3.1 Espectroscopia de Absorção Atômica (E.A.A)

Adotou-se um procedimento espectroanalítico para determinação qualitativa e quantitativa dos metais segundo o protocolo experimental que consistiu na adição de 100 mg do catalisador em 3 mL de água régia e 1 mL de HF. Após a adição do ácido a amostra foi deixada em repouso por 3 dias para a digestão e em seguida encaminhada para realização de medidas de espectroscopia de absorção atômica.

3.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Recorrente à técnica de microscopia eletrônica aplicou-se um feixe de elétrons que foi transmitido através de uma camada ultrafina interagindo com a amostra, gerando uma imagem de alta resolução e detalhada da amostra. Esta análise foi realizada em um microscópio modelo JEOL 2000FX. Após escolhidas as imagens, as mesmas foram utilizadas para medir os diâmetros médios das partículas com o *software* Photoshop CS2.

3.3.3.3 Avaliação Cinética

Os procedimentos de avaliação dos catalisadores consideraram o objetivo de quantificação dos componentes cinéticos do processo reacional de WGS. Para tanto as avaliações cinéticas foram realizadas em um unidade consistindo de quatro reatores em paralelo, com cada reator tubular inserido dentro em um forno tubular com controladores de temperatura independentes.

Os gases de reação foram alimentados nos reatores via oito controladores de fluxo mássico. Quatro deles foram usados para controlar a composição dos gases principais da alimentação (Ar , CO , CO_2 , H_2) e os outros quatro restantes são utilizados para regular o fluxo da alimentação pré-misturada para cada reator (Figura 3.2).

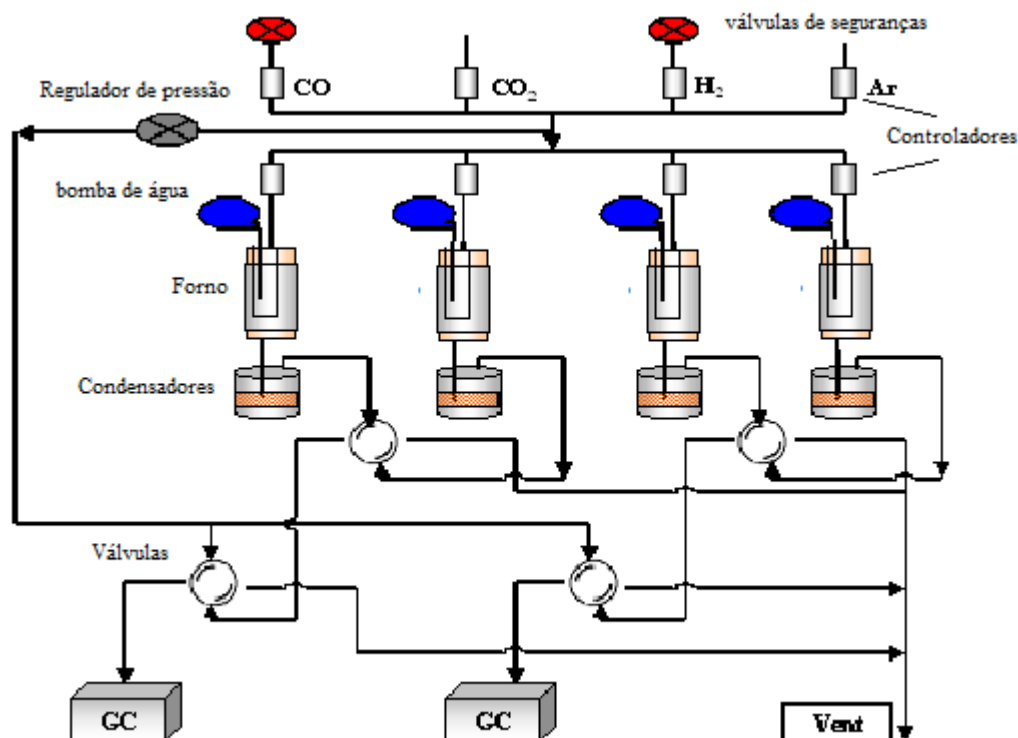


Figura 3.2: Esquema do sistema de multi reatores.

A operação do sistema foi conduzida (Figuras 3.2, 3.3) adotando-se a sequência:

Uma corrente de CO de alta pureza foi alimentada, sendo pré-aquecida a 320°C antes da entrada do reator para evitar possíveis presença de Fe-carbonilas, prevenindo deposições na superfície do catalisador e assim afetar as medidas de taxas.

Uma corrente de H_2 de alta pureza, foi alimentada, após ter passado através do sistema de retenção (“*Deoxo Trap*”).

A água deionizada foi alimentada por uma bomba de deslocamento positivo e vaporizada antes da entrada do reator, para evitar flutuações na pressão parcial da água. Um tubo capilar de diâmetro interno de 0,254 mm foi usado para alimentar a água.

Na saída de cada reator um condensador refrigerado a 0°C com água mantinha baixa e constante a pressão da água. Um conjunto de válvulas permitia que as correntes de gases vindos dos reatores fossem periodicamente injetadas em dois cromatógrafos a gás HP Agilent

6890 (um para cada dois reatores), equipados com detector de condutividade térmica(TCD) e colunas Carboxen 1000.

As temperaturas do reator foram ajustadas para manter a conversão total de CO abaixo de 10%, sendo ideal 5%, aceitável entre 8-10% mantendo portanto as condições diferenciais. O fluxo total de entrada foi mantido constante em 75 ml/min, com uma composição padrão de gás de 6,8% CO, 8,5% CO₂, 21,9% H₂O e 37,4% H₂ e balanço de Ar que foi usado como padrão interno nas análises cromatográficas dos efluentes.

A temperatura foi variada numa faixa entre 20° e 30°C, mantendo as concentrações na condições padrão, para determinar a energia de ativação aparente.

Com respeito às ordens de reação dos reagentes e produtos foram medidas variando as concentrações com o tempo. As quatro concentrações foram variadas nas faixas de 4-21% CO, 5-25% CO₂, 11-34% H₂O e 14-55% H₂ (Anexo C.3 e D.3).

Previamente ao início das operações, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de hidrogênio com um fluxo de 50 ml min⁻¹ com uma mistura de 25% H₂ e 75%Ar a 300° C para a platina e a 200°C para o ouro por 2 horas e estabilizado nas condições padrão de reação. No final das operações os reatores foram resfriados à temperatura ambiente sob um fluxo de 15 ml min⁻¹ com Ar. Após atingir a temperatura ambiente os catalisadores foram passivados com a composição de Ar/ 2% O₂ por 30 min (Figura 3.3).



Figura 3.3: Detalhe do sistema de multi reatores para avaliação catalítica

3.4. CINÉTICA E AJUSTE DE MODELOS DESCRITIVOS DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DO PROCESSO WGS COM CATALISADORES DE PLATINA E OURO.

3.4.1 Estimação de Parâmetros Cinéticos

Segundo as avaliações experimentais conduzidas em termos das concentrações dos componentes do processo de WGS e da temperatura propõe-se inicialmente a adoção da taxa de consumo do CO de forma generalizada.

As energia de ativação e as ordens de reação a respeito dos reagentes e produtos para o catalisador de platina e ouro, foram obtidas através dos gráficos dos dados experimentais, segundo a aplicação da Equação 3.20 e através da Lei de Arrhenius (Eq. 3.21), introduzida na Equação 3.22.

$$r_{co} = k \cdot [P_{CO}]^a \cdot [P_{H_2O}]^b \cdot [P_{H_2}]^c \cdot [P_{CO_2}]^d \cdot (1 - \beta) \quad (3.20)$$

$$k = k_0 \cdot e^{-(E_a/RT)} \quad (3.21)$$

$$\beta = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O} \cdot K_{eq}} \quad (3.22)$$

Nas quais r_{co} é a taxa de reação (mol de CO g⁻¹s⁻¹); k a constante de velocidade; P_i a pressão parcial das espécies i(atm); a,b,c e d são as ordens de reação em relação a CO, H₂O, H₂ e CO₂ respectivamente; β é um parâmetro de equilíbrio, k_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação (kJ/mol); R a constante universal do gases; T a temperatura(K).

De forma experimental, visto que os processos operacionais permitiram conversões do reagente CO inferiores a 10%, o sistema funcionou de modo diferencial. Assim os valores experimentais da taxa de reação foram calculadas a partir do balanço de massa do reator de mistura assim expressando-se:

$$r_i = \frac{Q \cdot \Delta C_i}{V \cdot \rho_{cat}} = \frac{Q \cdot \Delta C_i}{m_{cat}} \quad (3.23)$$

Tendo-se Q(cm³/min) a vazão do gás e m_{cat} (g) a massa do catalisador.

Tomando como base as evidências experimentais obtidas nas avaliações catalíticas para o processo de *water gas shift*, etapas de reações foram estabelecidas como parte de um mecanismo proposto para o catalisador de platina. Expressões das taxas de reações foram desenvolvidas em termos dos componentes intermediários presentes.

As ordens de reação para os catalisadores de platina e ouro foram determinadas via aplicação da Equação 3.24, utilizando dados experimentais com variação da concentração de alimentação de cada componente individualmente, mantidos constantes as demais concentrações dos outros componentes. Considerando o efeito da temperatura, as energias de ativação foram igualmente estimadas. De um modo geral têm-se:

A taxa de reação sob o efeito da pressão do componente está expressa a seguir, na qual $k_i = k_i' [P_j^{n_j}]$, $j \neq i$, em que j representa os componentes diferentes daquele (i) cuja concentração de alimentação varia,

$$r_i = k_i P_i^{n_i} = k_{i0} e^{\frac{-E}{RT}} P_i^{n_i} \quad (3.24)$$

Na forma linear as expressões acima foram logaritimadas e assim se expressam:

$$\ln r_i = \ln k' + n_i \ln P_i \quad (3.25)$$

$$\ln k' = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.26)$$

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na direção do desenvolvimento de operações catalíticas de produção de hidrogênio via processo *water gas-shift* (WGS: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) foram executadas pesquisas de atividade de catalisadores de platina e ouro suportados, tendo em vista a viabilização do citado processo em temperaturas as mais baixas possíveis, previstas por predições termodinâmicas.

Com base na metodologia descrita na seção 3.3.3.3, procederam-se às avaliações dos catalisadores de platina e ouro, adotando-se para tanto uma abordagem cinética, recorrendo-se às determinações das taxas de reação, com estimação das ordens de reação dos componentes, e dos valores das energias de ativação.

As operações em reator de leito fixo foram conduzidas a baixas conversões dos reagentes (< 10%), de modo a se poder considerar o sistema como em funcionamento diferencial.

A partir de bases empíricas e/ou mecanísticas, particularmente para a platina, foram concebidos modelos de descrição do comportamento cinético do processo.

3.5.1 Avaliação da Atividade do Catalisador de Platina para o Processo WGS.

Um catalisador de platina suportado em óxido de titânio (2%Pt/TiO₂, rutilo) foi avaliado com a operação do processo WGS, variando-se a temperatura na faixa de 200°C a 400°C, sob pressão atmosférica. A atividade do catalisador no processo WGS foi quantificada em termos da taxa de reação específica, expressa como o número de moléculas formadas por sítio ativo por unidade de tempo. Essa medida, indentificada como *turnover frequency* (TOF, s⁻¹), ou *turnover rate* (TOR, s⁻¹), foi estimada a partir de medidas de dispersão do metal realizadas na temperatura de referência de 200 °C ($TOR = r_{CO} M_{Pt} / [X_M D_{M,200^\circ C}]$) em que: r_{CO} é a taxa de conversão de CO (mol de CO.s⁻¹g_{cat}⁻¹), M_{Pt} (massa atômica do metal M), D_M a dispersão do metal M, X_M teor de metal (g_{met}/g_{cat}).

Associadas às avaliações experimentais das taxas de reação (r_{CO}) do processo WGS, medidas em diferentes temperaturas.

Amostras (3) de mesma massa do catalisador 2%Pt/TiO₂, utilizadas para operações de processamento WGS a 205°C, 250 °C e 300°C, tiveram suas atividades catalíticas específicas estimadas via estimações da grandeza TOR, na faixa de temperatura de 200°C a 400°C. Na Figura 3.4 estão representadas as curvas de tendência TOR *versus* temperatura, as quais indicaram para as três amostras aumentos com a temperatura, tendo-se avaliado para a amostra processada na menor temperatura (205°C) uma maior atividade, que atingiu um valor do TOR de aproximadamente $1,34 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

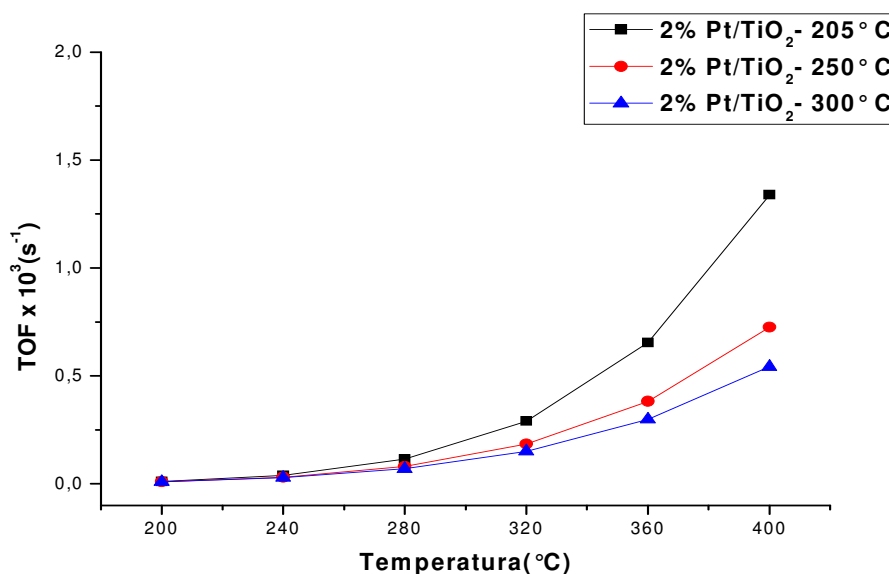


Figura 3.4: Atividade do catalisador de platina no processo WGS. Efeito da temperatura. Catalisador: 2% Pt/TiO₂, condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm.

3.5.2 Efeito da Temperatura sobre o Comportamento Cinético do Processo WGS. Influência do Teor de Platina do Catalisador

No sentido de confirmação de possibilidades de conduzir o processo em condições térmicas moderadas ($< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) foram realizadas avaliações na faixa de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os resultados das operações do processo WGS nas diferentes temperaturas estão representados (Figura 3.5) em termos da taxa de reação, segundo o consumo do monóxido de carbono (r_{CO}), posta em função da temperatura, formulada nas coordenadas da Equação de Arrhenius ($\ln r_{\text{CO}}$ versus T^{-1}).

De um modo geral foram observadas maiores taxas de consumo nas menores temperaturas de operação. O equilíbrio químico favorecido para a produção de hidrogênio em temperaturas mais baixas justificam os citados resultados. Em referência (LADEBECK e WAGNER, 2003), têm-se na direção da tendência observada, de $204,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $371,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, a diminuição da constante de equilíbrio de 3,75 para 1,51.

Na sequência das avaliações sob o efeito da temperatura, empreendeu-se a pesquisa da influência do teor de platina contido no catalisador (Figura 3.5), no contexto das condições de reação praticadas. O teor do metal foi variado nas formulações de 0,2, 2 e 6 % em massa.

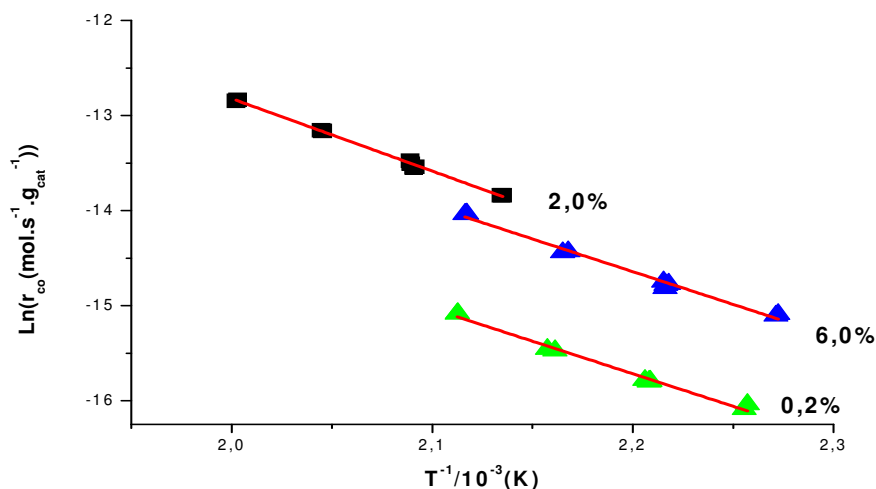


Figura 3.5: Efeito da temperatura sobre a taxa de reação. Influência do teor de Pt no catalisador Pt/TiO₂. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm.

Constatou-se que a maior taxa de consumo foi de $1,31 \times 10^{-6}$, a 205 °C, com o catalisador Pt (2% em massa)/TiO₂; enquanto a menor taxa foi de $9,76 \times 10^{-7}$, a 195 °C, com o catalisador Pt (0,2% em massa)/TiO₂.

O aumento dos teores de Pt de 0,2% para 2% e 6% em massa representaram elevação nos valores das taxas de reação (r_{CO} , $\text{mol.s}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1}$) em toda faixa de temperatura avaliada. Um aumento do teor do metal de 0,2 % para 6% não significou uma elevação proporcional dos níveis da taxa de reação. Os aumentos maiores ocorreram com o catalisador contendo o teor de metal intermediário de 2% em massa. Isso pode ser explicado pelo fato de que com o acréscimo do teor do metal, acima de 2%, houve também um aumento nos tamanhos de suas partículas depositadas sobre o suporte, diminuindo assim a disponibilidade de sítios ativos superficiais, com consequente redução da respectiva taxa de reação. Evidências com base em imagens em TÊM dos catalisadores (Figura 3.6) revelaram que os aumentos médios das partículas foram de 2,27, 2,58 e 2,78 nm, respectivamente a 0,2%, 2% e 6% em massa de platina. As distribuições de tamanhos de partículas indicam que partículas de dimensões compreendidas entre 3 e 4 nm para o catalisador Pt (6% em massa)/TiO₂, as quais significaram em torno de 60% e 20% do total respectivamente. Essa distribuição concentrada em maiores tamanhos de partículas do metal deve significar menor dispersão da platina, o que pode ter originado essas maiores aglomerações, menores

disponibilidades de sítios superficiais ativos, assim resultando em diminuição das taxas de reação.

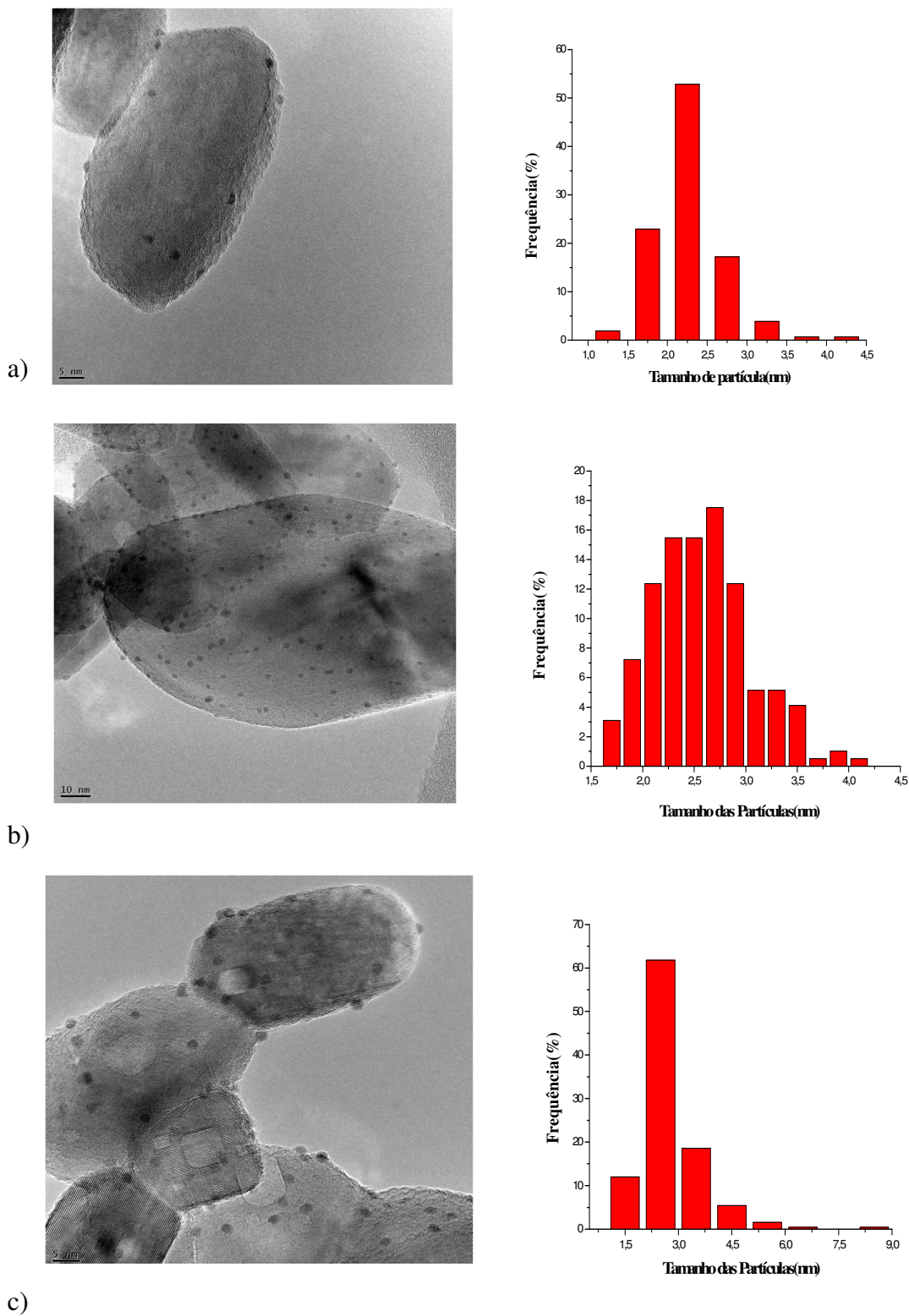


Figura 3.6: Imagens em TÊM e distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores de platina. a) Pt 0,2% massa b) Pt 2% massa e c) Pt 6% massa.

As formas lineares assumidas pelos resultados experimentais obtidos com os três catalisadores, expressos em termos das coordenadas da Equação de Arrhenius, permitiram a estimação das correspondentes ordens de grandeza das energias de ativação. Na Tabela 3.4 estão relacionadas as energias de ativação do processo WGS com os catalisadores de platina.

Tabela 3.4: Energias de ativação do processo WGS. Efeito do teor de platina.

Catalisador	Teor de Platina (%)	Energia de Ativação(kJ/mol)
Pt/ TiO ₂	0,2	57 ± 2,39
	2	63 ± 2,18
	6	57 ± 2,34

As retas de tendência da Figura 3.5, de mesmas inclinações, confirmam as ocorrências de energias de ativação de mesmas ordens de grandezas, significando independência do teor de platina do catalisador.

Comparando as energias de ativação com estudos relatados na literatura foram observados, conforme descrito na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Energias de ativação do processo WGS. Comparação com a literatura.

Catalisador	Teor de Platina (%)	Energia de Ativação(kJ/mol)	Referências
Pt/ TiO ₂	0,2	57 ± 2,39	Este trabalho
	2	63 ± 2,18	Este trabalho
	6	57 ± 2,34	Este trabalho
	0,5	45	Kalamaras <i>et al.</i> (2009)
	0,1 ^a	66	
	0,5 ^a	66	Panagiotopoulou e
	2,0 ^a	68	Kondarides, (2004)
	5,0 ^a	65	

^a suporte utilizado nos experimentos TiO₂(P25).

Os resultados expressos na Tabela 3.5 apontam para uma similaridade, ou seja que os valores das energias de ativação foram independentes do teor de platina adicionada ao catalisador.

3.5.3 Avaliação Cinética do Processo WGS com Catalisadores de Platina.

O processo WGS foi avaliado em presença de catalisadores de platina, procedendo-se operações isotérmicas em três temperaturas (205°C, 250°C, 300°C). Foi adotado como procedimento variar a composição de um dos componentes da corrente de alimentação no reator, mantendo fixas as composições dos demais (Anexo C.3).

Com base nos valores de alimentação (A) e saída (S) do reator nas três temperaturas praticadas para cada componente submetido a variações na alimentação, foram estimadas as taxas de reação experimentais (Equação 3.23, $r_{\text{WGS}} = Q[C_{iA} - C_{iS}]/V_{\rho_{\text{cat}}}$). Na Figura 3.7 estão representadas as taxas de reação em coordenadas lineares ($\ln r_{\text{WGS}}$ versus $\ln P_i$; $i = \text{CO}, \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$), em função das pressões parciais de saída do reator, referente a cada componente cuja composição de alimentação foi submetida a variações.

Os coeficientes angulares das retas ajustadas forneceram os valores das ordens de reação relativas a cada componente, constantes do modelo empírico segundo a lei de potência ($r_{\text{WGS}i} = k \cdot \prod P_i^{n_i}$; n_i = ordem de reação de cada componente i) adotada para descrever o comportamento cinético do processo WGS com o catalisador de Pt/TiO₂ nas temperaturas de operação.

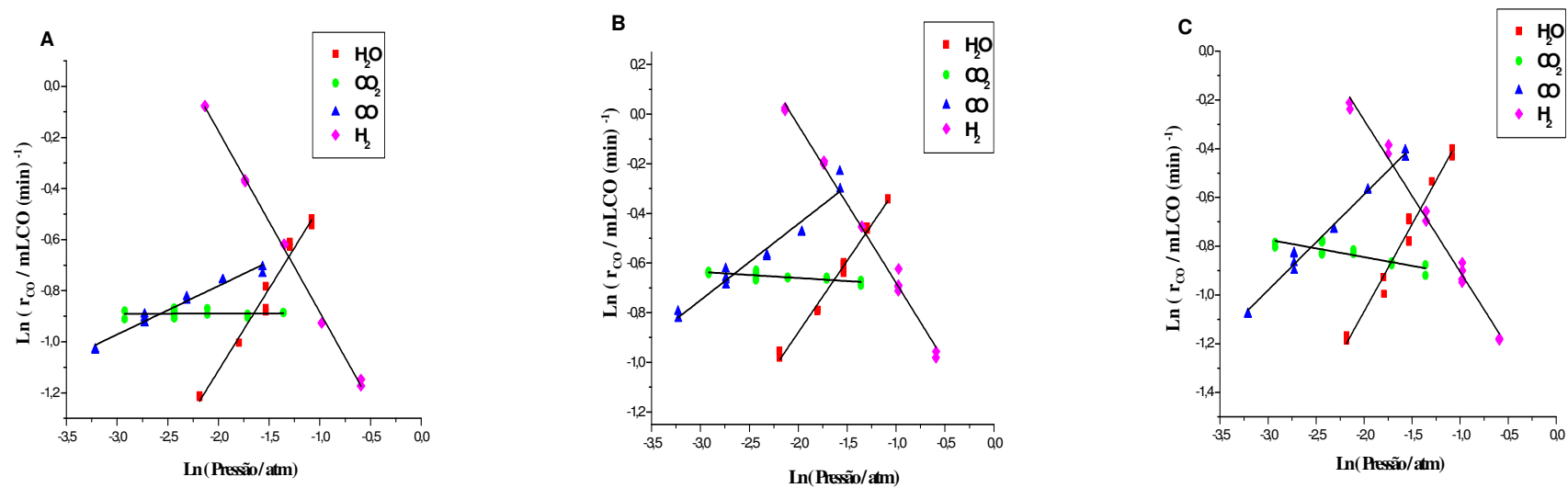


Figura 3.7: Efeito da pressão sobre a taxa de reação. Ordens da reação. Catalisadores 2% Pt/TiO₂ A) 205°C B) 250°C C) 300°C. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm.

Os valores das taxas de reação (r_{CO}) expressos em função da temperatura, segundo as coordenadas de Arrhenius, estão representados na Figura 3.8.

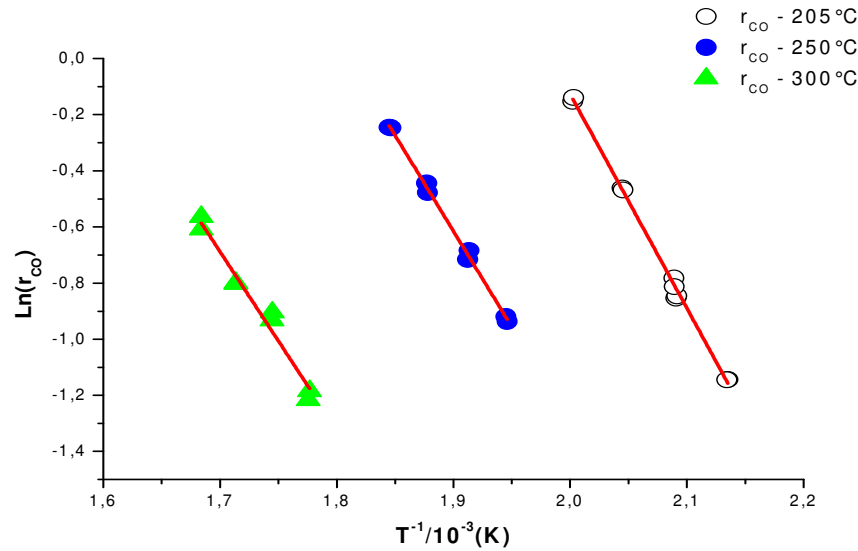


Figura 3.8: Efeito da temperatura sobre a taxa de reação do processo WGS.

Catalisador 2% Pt/TiO₂ em diferentes temperaturas. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm.

Os ajustes lineares de bons níveis ($R^2 = 0,9974 - 0,9996$) qualificaram os valores obtidos das energias de ativação, e aqueles das ordens de reação do processo WGS relativos aos reagentes e produtos, para o catalisador 2%Pt/TiO₂. Na Tabela 3.6 estão relacionados os citados valores.

Tabela 3.6: Parâmetros cinéticos do processo WGS. Ordens de reação e energias de ativação. Catalisador 2%Pt/TiO₂.

Catalisador	T(°C) ^a	nCO	nH ₂ O	nH ₂	nCO ₂	Ea(kJmol ⁻¹)	TOR(s ⁻¹) ^b
2% Pt/TiO ₂	205	0,19	0,64	-0,71	0,00	63	11,1x10 ⁻³
	250	0,31	0,58	-0,64	-0,02	57	9,94x10 ⁻³
	300	0,39	0,72	-0,62	-0,07	53	9,95x10 ⁻³

^a Temperatura na qual as medidas foram realizadas

^b TOR para a reação global a 200°C, 1 atm, 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar

Os ajustes do modelo empírico baseados na lei de potência, com consequentes resultados em termos dos valores das ordens de reação relativas aos diferentes componentes

do processo WGS, forneceram informações que puderam ser associadas a hipóteses de mecanismos complexos envolvendo as etapas reacionais envolvidas. Nesta direção, foi possível dar início à concepção de modelos via expressões de taxas de reação fundamentadas em mecanismos. Assim, a partir dos valores estimados foram extraídas as seguintes indicações:

- a baixa ordem de reação em relação a CO indicou como passível de ser adsorvido pela Pt;
- os valores negativos das ordens de reação em relação ao H_2 podem implicar em que ocorra inibição do processo por parte deste componente;
- os valores positivos em relação à água podem significar um efeito positivo na atividade do catalisador;
- o CO_2 com ordens de reação quase nulas têm indicação de ocorrência de seu pequeno efeito sobre a atividade do catalisador, como foi evidenciado por Thinon *et.al.*(2009);
- os valores obtidos para o parâmetro β de desvio do equilíbrio de reação ficaram entre 0,03 – 0,1, indicando que o processamento WGS com o catalisador de platina foi realizado distante do equilíbrio;
- de um modo geral as ordens de reação em relação a H_2O , H_2 e CO sofreram pequenas variações de valor sob o efeito da temperatura de processamento, como era de se esperar, mas com tendências indicadas de aumentar com a elevação de 205°C para 300 °C;
- a energia de ativação foi estimada como aproximadamente constante, e da ordem de 57,67 kJmol⁻¹.

3.5.4 Ajuste do Modelo Empírico do Comportamento Cinético com os Catalisadores de Platina

Para fins de confirmação da representação matemática do comportamento cinético verificado nos experimentos do processo WGS, inicialmente quantificado pela proposta de leis de potência para relações da taxa de reação com as concentrações dos componentes individuais, os ajustes foram formulados através da aplicação de uma análise de regressão múltipla (Anexo B.3).

Foram considerados os efeitos das pressões parciais dos quatro componentes, com variações simultâneas de suas composições, envolvendo as estimativas de todos os

parâmetros, ordens de reação e a constante de velocidade. As funções de regressão foram expressas na seguinte forma:

$$\frac{r_{co}}{(1-\beta)} = k \cdot [P_{CO}]^{n_{CO}} \cdot [P_{H_2O}]^{n_{H_2O}} \cdot [P_{H_2}]^{n_{H_2}} \cdot [P_{CO_2}]^{n_{CO_2}} \quad (3.27)$$

$$\ln \frac{r_{co}}{(1-\beta)} = \ln k + n_{CO} \ln P_{CO} + n_{H_2O} \ln P_{H_2O} + n_{H_2} \ln P_{H_2} + n_{CO_2} \ln P_{CO_2} \quad (3.28)$$

Resultado dos ajustes via regressão múltipla foram quantificados os valores das ordens de reação. Na Tabela 3.7 estão listados as ordens de reação obtidos pelos dois métodos citados.

Os modelos empíricos como são chamados os modelos da taxa de reação da Lei de velocidade apesar de não serem considerados modelos de mecanismo cinético são de grande ajuda em projetos de reatores e otimização (MADEIRA *et al.*,2010).

Tabela 3.7: Comparação dos valores dos parâmetros ordens de reação estimados via regressão linear simples e regressão múltipla.

Catalisador	T(°C) ^c	nCO		nH ₂ O		nH ₂		nCO ₂	
		a(l)	b(m)	a(l)	b(m)	a(l)	b(m)	a(l)	b(m)
2% Pt/TiO₂	205	0,19	0,16	0,64	0,63	-0,71	-0,70	-0,00	-0,01
	250	0,31	0,29	0,58	0,58	-0,64	-0,61	-0,02	-0,02
	300	0,39	0,35	0,72	0,70	-0,62	-0,56	-0,07	-0,06

a(l) representa o valor calculado das ordens de reação dos componentes por regressão linear simples-método do isolamento;

b(m) representa o valor estimado das ordens de reação dos componentes por regressão múltipla-método para o sistema completo;

c Temperatura do processo.

De modo comparativo (Figura 3.9), a validação do ajuste dos dados, segundo o método do isolamento das concentrações dos componentes e aquele que generalizou o envolvimento das concentrações de todos os componentes simultaneamente, mostrou-se eficaz estabelecendo uma correspondência linear entre ambos.

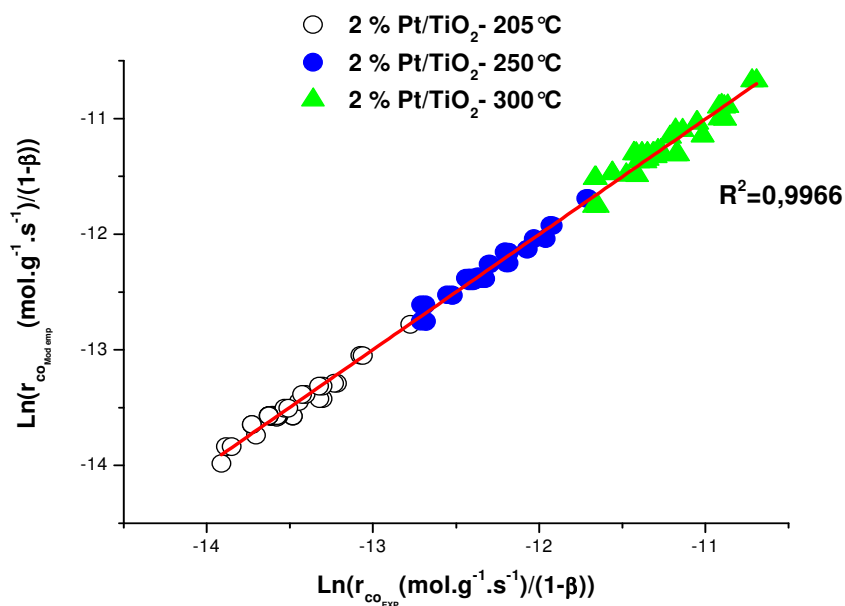


Figura 3.9: Comparação da taxa linearizada rCO (modelo) versus rCO(experimental). Método do isolamento e método generalizado das concentrações de todos os componentes simultaneamente. Condições : catalisador: 2%Pt/TiO₂, 205 °C, 250 °C, 300 °C, 1 atm, alimentação, 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar.

Na Figura 3.10, os dados de resíduo de variação, das variáveis dependentes taxa de reação em função das variáveis independentes mostraram que seus valores foram inferiores a $\pm 0,20 \%$, indicando assim que os dados obtidos experimentalmente são de qualidade confiável.

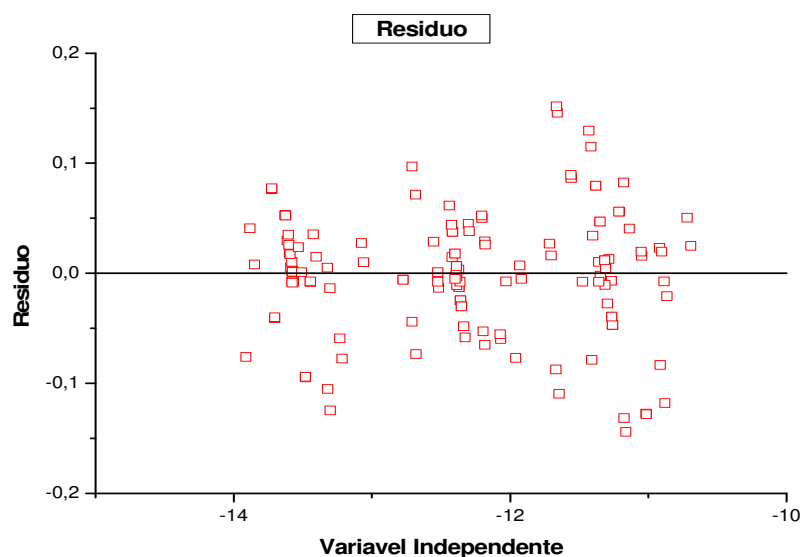


Figura 3.10: Gráfico de resíduo do modelo de Lei da velocidade para 2%Pt/TiO₂ nas diversas temperaturas, 1 atm, 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar

3.5.5 Avaliação da Atividade do Catalisador de Ouro para o Processo WGS.

Tendo em vista a verificação de uma alternativa de operacionalização do processo WGS, na direção da utilização de sistemas com melhores atividades catalíticas a baixas temperaturas, foram empreendidas, no universo dos metais nobres, a formulação e a avaliação de catalisadores de ouro.

Considerando os resultados precedentes, obtidos com os catalisadores de platina suportados no dióxido de titânio, optou-se por testar catalisadores de ouro com o citado suporte. Os catalisadores de ouro formulados inicialmente utilizaram TiO₂ em suas formas rutilo, anatase e P25, nas composições mássicas de 2% Au/TiO₂; 2,0% Au/Anatase e 2% Au/P25. Suas atividades foram avaliadas a 120°C e 1 atm, nas mesmas condições de alimentação praticadas anteriormente com os catalisadores de platina. Os valores de atividades expressos em TOR(s⁻¹) estimados a 120 °C, avaliados em função da temperatura, estão representados na Figura 3.11.

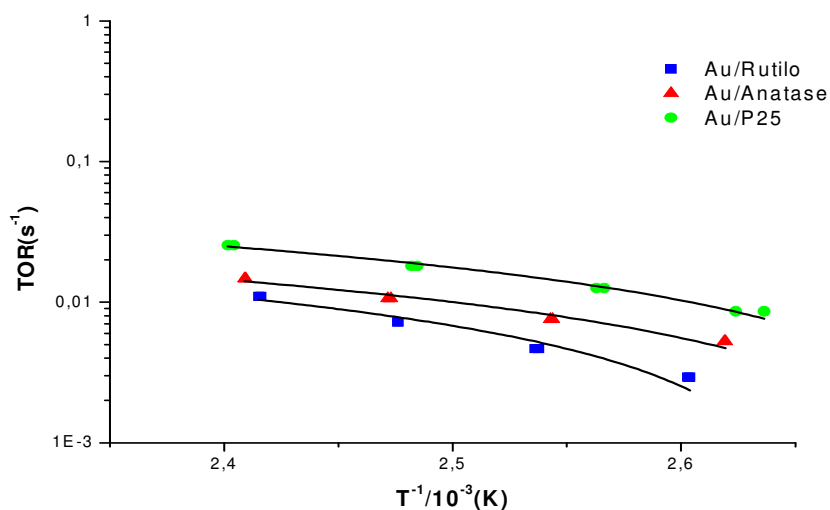


Figura 3.11: Efeito da temperatura sobre a atividade no processo WGS.

Catalisadores de ouro em diferentes estruturas cristalinas: (■) 2% Au/TiO₂, (▲) 2,0% Au/Anatase (◆) 2% Au/P25. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm.

As evoluções do TOR com o aumento da temperatura indicaram que o catalisador de ouro suportado em P25 apresenta uma maior atividade catalítica em relação aos demais. Referente aos valores obtidos na maior temperatura (144 °C), a atividade do sistema Au/P25 foi 2,70 vezes maior que a do catalisador Au/Rutilo. Em relação ao Au/Anatase aquela atividade (Au/P25) foi 1,67 maior. O catalisador de Au/Anatase apresentou uma atividade catalítica 1,62 vezes maior que o Au/Rutilo.

Na Tabela 3.8 estão relacionadas as energias de ativação do processo WGS com os catalisadores de ouro, identificados com três diferentes suportes de dióxido de titânio.

Tabela 3.8: Energias de ativação do processo WGS. Efeito da estrutura do suporte óxido de titânio. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm.

Catalisador	Suporte	Energia de Ativação (kJmol ⁻¹)
2%Au/ TiO ₂	Anatase	45 ± 1,71
2%Au/TiO ₂	Rutilo	58 ± 2,38
2%Au/ TiO ₂	P25	48 ± 1,87

Em relação a energia de ativação do processo WGS foi possível observar uma similaridade entre os valores obtidos com os catalisadores de ouro suportado em anatase e P25. No caso do suporte na forma rutilo verificou-se o envolvimento de uma energia de ativação cerca de 20% mais elevada, comparativamente às outras duas estruturas.

Na Tabela 3.9 estão relacionadas as ordens de reação em relação aos componentes do processo WGS operado com catalisadores de ouro suportados nas três formas estruturais do óxido de titânio.

Tabela 3.9: Parâmetros cinéticos para o catalisador de Au. Ordens de reação em relação aos componentes. Suportes de óxido de titânio. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm.

Catalisador	T(°C) ^a	nCO	nH ₂ O	nH ₂	nCO ₂	TOR(s ⁻¹) ^b
2% Au/Anatase	120	0,77	-0,22	-0,17	-0,09	7,54x10 ⁻³
2% Au/TiO₂	120	0,83	-0,51	-0,13	0,07	4,66x10 ⁻³
2% Au/P25	119	0,84	-0,21	-0,24	-0,07	12,6x10 ⁻³

^a Temperatura na qual as medidas foram realizadas

Observando-se os resultados obtidos para o catalisador de 2%Au/TiO₂ na forma de rutilo cuja energia de ativação foi de 58 kJ/ mol, e comparando-se com os resultados obtidos para os catalisadores com 2% de platina suportados em TiO₂(rutilo), a 205°C(temperatura mais próxima) cuja a energia de ativação foi de 63 kJ/mol percebe-se que praticamente não houve alteração significativa, sendo que com o catalisador à base de ouro se obteve-se uma energia de ativação similar, em temperatura mais baixa, em cerca de 80°C.

3.5.6 Processamento WGS com Catalisadores de Ouro. Avaliação de diferentes Suportes. Efeito do teor de metal no catalisador de Ouro.

Seguindo a linha de investigação de atividades dos catalisadores de ouro para o processamento WGS foram formulados outros dois sistemas suportados em ZrO₂ e ZnO. Esses sistemas foram avaliados e comparados, em termos da velocidade de consumo do monóxido de carbono, incluindo aquele catalisador suportado sobre TiO₂. Utilizando cada suporte foram formulados dois catalisadores com diferentes teores de ouro.

Os efeitos dos teores do metal nos catalisadores de ouro foram avaliadas nos sistemas Au/TiO₂, Au/ZrO₂ e Au/ZnO via processo WGS. Na Figura 3.12 estão representadas as taxas de reação do processo WGS em função da temperatura para os seis diferentes catalisadores de ouro.

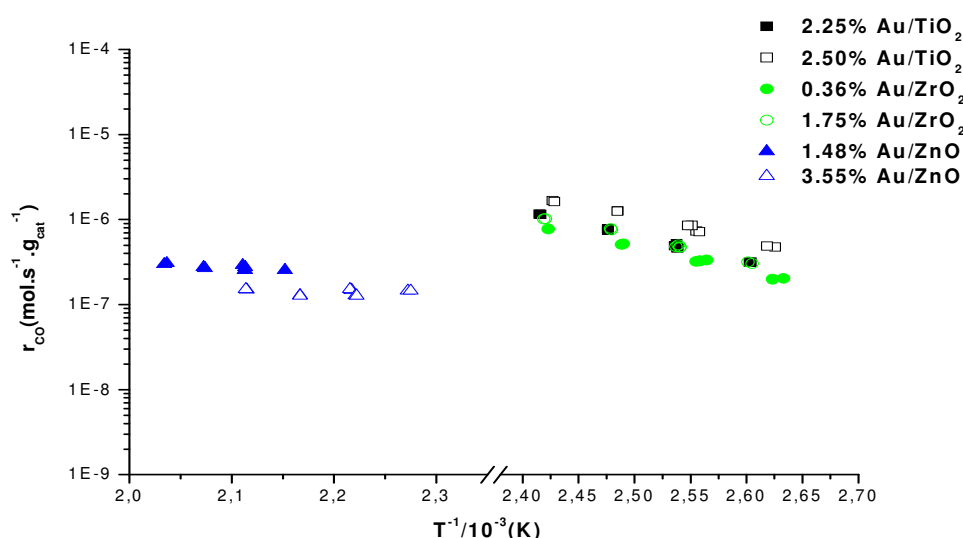


Figura 3.12: Efeito da temperatura sobre a taxa de reação do processo WGS. Efeito do tipo de suporte. Influência do teor de ouro. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm.

De um modo geral, há nos resultados representados evidências de que os catalisadores de ouro suportados em TiO₂(rutilo) e ZrO₂ são os mais ativos para o processamento WGS, e o crescimento desta atividade ocorre quando o sistema foi formulado com teor mais elevado do metal. Nestes casos, o processo WGS é operado na faixa mais baixa de temperatura, de 120 a 140°C, tendo taxas de consumo do CO correspondentes, de $3,17 \times 10^{-7}$ a $4,85 \times 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1}$, para os catalisadores de TiO₂ e de $2,03 \times 10^{-7}$ a $3,18 \times 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1} \cdot \text{g}_{cat}^{-1}$ para os de ZrO₂.

Comportamento similar não aconteceu com os catalisadores Au/ZnO, cujo aumento do teor do metal de cerca de 140% ocasionou um queda na taxa de reação. Este fato pode ter ocorrido devido ao aumento no tamanho das partículas do metal, as quais nas maiores dimensões causaram uma diminuição no número de sítios ativos superficiais. Resultados de análises em TÊM (Figuras 3.13 A e B) evidenciam essas possibilidades.

As imagens de TÊM e os correspondentes histogramas de distribuição de tamanho de partícula para os catalisadores de Au/ZnO mostram claramente um aumento significativo nas dimensões das partículas. Quando se avaliaram os dois catalisadores Au/ZnO as partículas

foram contabilizadas e um diâmetro médio foi calculado. Na amostra do catalisador de 1,48% Au/ZnO o diâmetro médio foi estimado em 3,03 nm enquanto que para o catalisador de 3,55% Au/ZnO este foi de 4,14 nm. Houve um aumento do diâmetro médio de cerca de 37%, evidenciando portanto a diminuição da taxa reação.

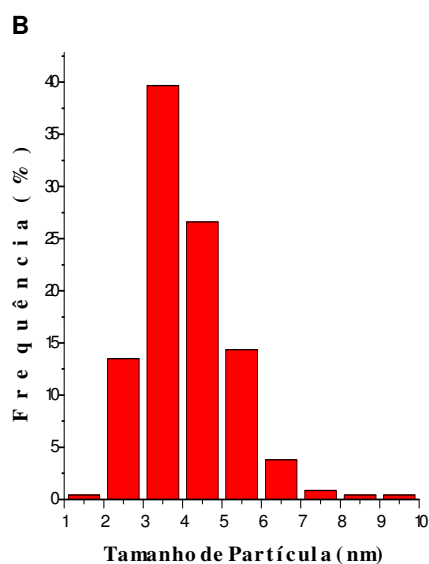
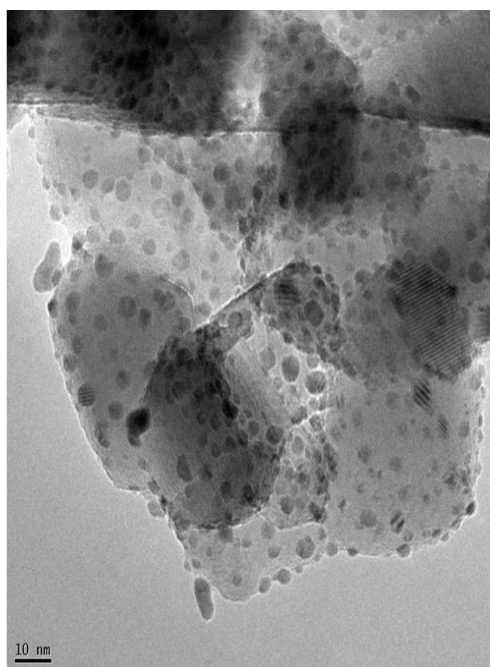
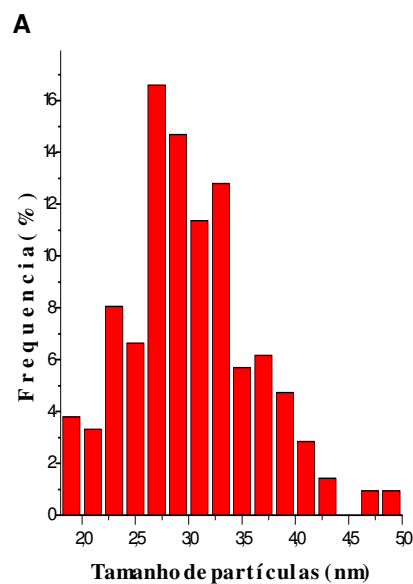
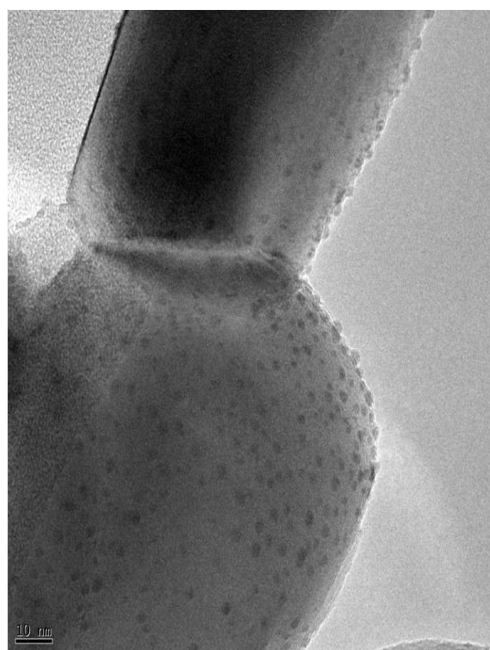


Figura 3.13: Imagens em TÊM e distribuição dos tamanhos de partículas dos catalisadores Au/ZnO. A) 1,48% Au em massa B) 3,55% Au em massa.

3.5.7 Avaliação Cinética do Processo WGS com Catalisadores de Ouro.

O processo WGS foi avaliado em presença de catalisadores de ouro, seguindo a mesma metodologia utilizada na avaliação com os sistema de platina. Para tanto, foram realizadas operações isotérmicas a 120°C. A composição de um dos componentes da corrente de alimentação no reator foi variada, mantendo fixas as composições dos demais. (Anexo D.3).

Na Figura 3.14 e 3.15 A e B estão representadas as taxas de reação em coordenadas lineares ($\ln r_{CO}$ versus $\ln P_i$; $i = CO, H_2, CO_2, H_2O$), em função das pressões parciais de saída no reator, referente a cada componente cuja composição de alimentação foi submetida a variações. Os coeficientes angulares das retas ajustadas forneceram os valores das ordens de reação relativas a cada componente.

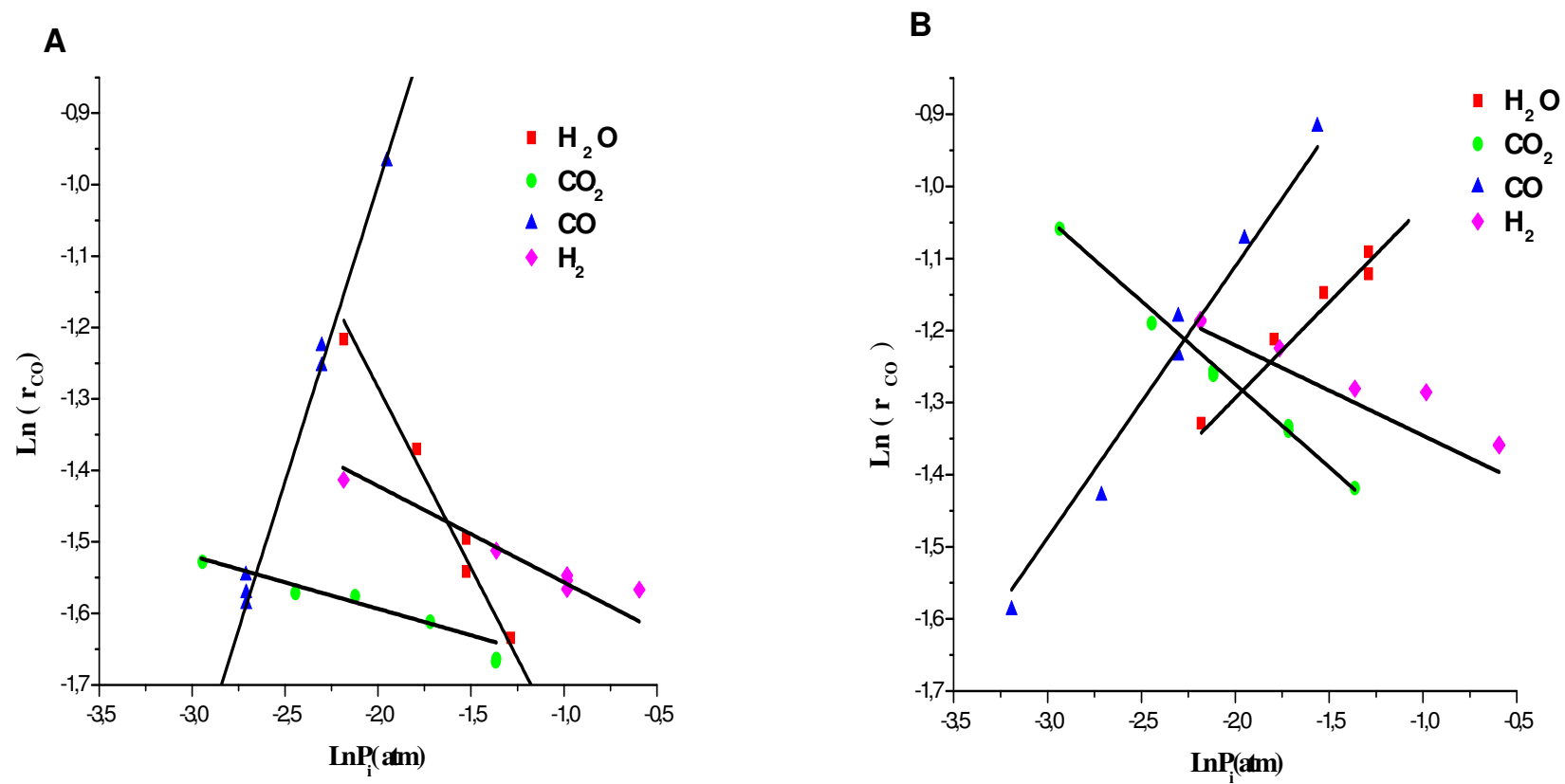


Figura 3.14: Efeito da pressão sobre a taxa de reação. Ordens da reação (A) 2% Au/TiO₂, 120°C e (B) 2% Au/ZrO₂, 120°C. Condições de alimentação: 1 atm, 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar.

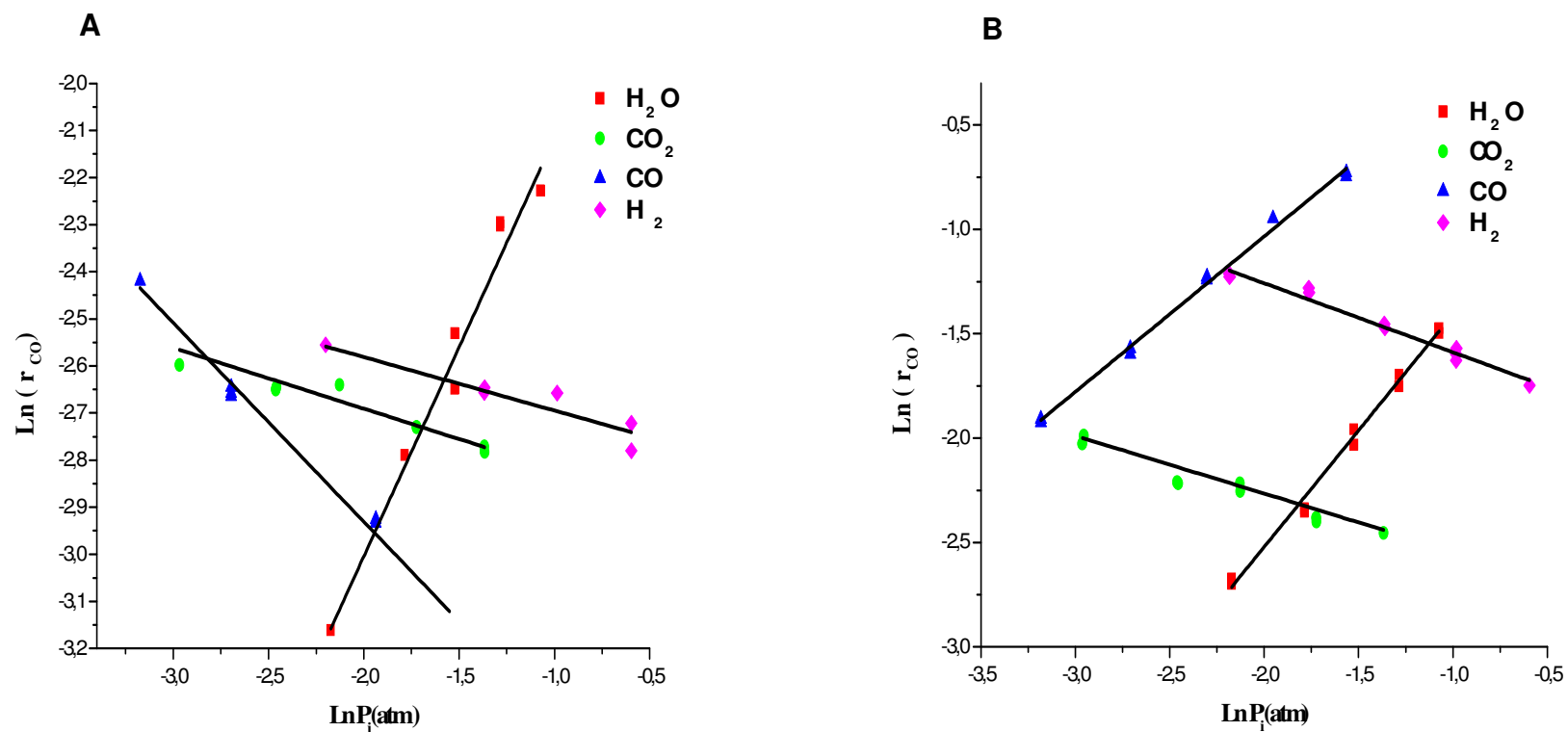


Figura 3.15: Efeito da pressão sobre a taxa de reação. Ordens da reação. (A) 1,3% Au/Fe₂O₃, 120°C e (B) 1,48% Au/ZnO, 200°C. Condições de alimentação: 1 atm, 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar.

As ordens de grandezas das energias de ativação mostram um comportamento de similaridade entre as atividades dos catalisadores de titânio e zircônia, incluindo os suportes estudados. A partir dos dados cinéticos obtidos em termos das concentrações dos reagentes e produtos foram representadas as energias de ativação (Figura 3.16)

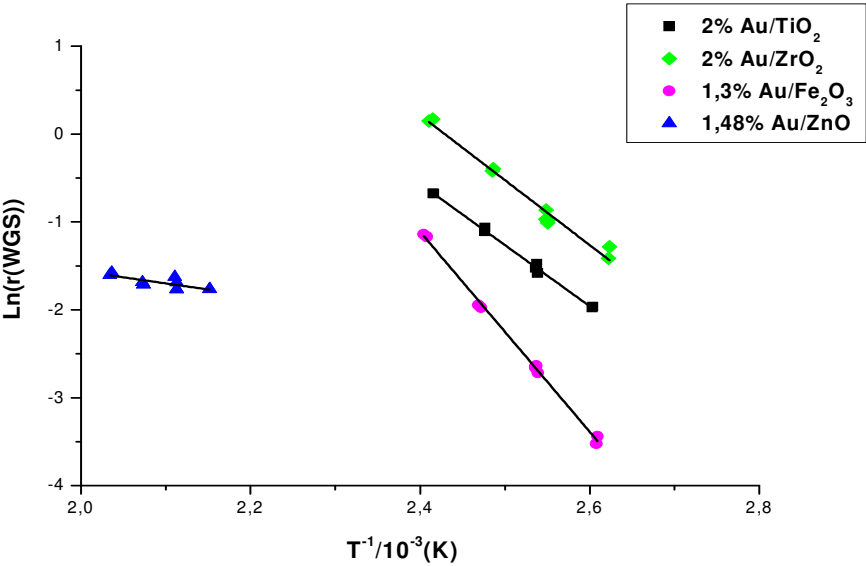


Figura 3.16: Efeito da temperatura sobre a taxa de reação. Catalisadores: 2% Au/TiO₂, 2% Au/ZrO₂, 1,3% Au/Fe₂O₃, 1,48% Au/ZnO. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm

Os ajustes lineares de bons níveis ($R^2 = 0,9968 - 0,9979$) qualificaram os valores obtidos das energias de ativação, e aqueles das ordens de reação do processo WGS relativos aos reagentes e produtos, para os catalisadores de ouro. Foram considerados os efeitos do tipo de suporte utilizado nos catalisadores, para os quais na Tabela 3.10 estão relacionados os citados parâmetros.

Tabela 3.10: Parâmetros cinéticos do processo WGS. Ordens de reação e energias de ativação. Catalisadores de ouro.

Catalisador	T(°C) ^a	nCO	nH ₂ O	nH ₂	nCO ₂	Ea(kJmol ⁻¹)	TOR(s ⁻¹) ^b
2%Au/TiO ₂	120	0,83	-0,51	-0,13	-0,07	58	4,66x10 ⁻³
2%Au/ZrO ₂	120	0,38	0,27	-0,13	-0,23	61	9,80x10 ⁻³
1,3%Au/Fe ₂ O ₃	120	-0,42	0,89	-0,11	-0,13	95	2,96x10 ⁻³
1,48%Au/ZnO	200	0,74	1,12	-0,33	-0,28	11	5,30x10 ⁻³

^a Temperatura na qual as medidas foram realizadas

^b TOR para a reação global a 120°C, 1 atm, 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar

Os valores das ordens de reação relativas aos diferentes componentes do processo WGS e às energias de ativação forneceram indicações a serem utilizadas para as concepções de modelos cinéticos detalhados envolvendo as etapas reacionais envolvidas. Assim, estão colocadas as seguintes possibilidades:

- as ordens de reação em relação ao CO_2 para todos os catalisadores foram de pequenos valores negativos, sugerindo que o ouro apresenta uma fraca interação com este componente;
- as ordens de reação em relação a H_2O têm valores próximos da unidade para os catalisadores de Au em Fe_2O_3 e ZnO , isto podendo indicar que os mecanismos de reação para o processo WGS com estes catalisadores podem ser similares; em relação ao catalisador suportado em ZrO_2 a ordem se aproxima de 0,5, indicando um mecanismo de reação diferente dos demais.
- as ordens de reação em relação ao H_2 para todos os catalisadores apresentaram valores negativos sugerindo inibição do processo WGS pela presença deste gás;
- o monóxido de carbono deve atingir a cobertura de saturação da superfície dos catalisadores; nestes casos o hidrogênio atômico deve ter sido a espécie dominante na superfície do Au; observações nestes sentido foram feitas por Phatak *et al.* (2007).
- as ordens de grandezas das energias de ativação mostraram um comportamento de similaridade entre as atividades dos catalisadores de titânio e zircônio, incluindo os suportes estudados.

3.5.8 Modelo Empírico do Comportamento Cinético do Processo WGS com Catalisadores de Ouro.

Para fins de confirmação da representação matemática do comportamento cinético verificado nos experimentos do processo WGS, inicialmente quantificado pela proposta de leis de potência para relações da taxa de reação com as concentrações dos componentes individuais, os ajustes dos resultados obtidos com um catalisador de ouro foram formulados através da aplicação de uma análise de regressão múltipla (Anexo B.3), considerando variações simultâneas das concentrações de todos os componentes avaliados.

Assim como se procedeu com a avaliação dos catalisadores de platina foram estimados os parâmetros cinéticos segundo ajuste generalizado dos parâmetros, cujos valores foram comparados com aqueles gerados pelos ajustes conseguidos através dos valores das

concentrações dos componentes individuais. Na Tabela 3.11, os valores dos parâmetros ordens de reação estão destacados.

Tabela 3.11: Valores dos parâmetros estimados via regressão linear

Catalisador	T(°C) ^c	nCO		nH ₂ O		nH ₂		nCO ₂	
		a(l)	b(m)	a(l)	b(m)	a(l)	b(m)	a(l)	b(m)
2% Au/TiO ₂	120	0,83	0,80	-0,51	-0,53	-0,13	-0,13	-0,07	-0,07

a(l) representa o valor medido das ordens de reação dos componentes isolados;
b(m) representa o valor estimado das ordens de reação de componentes para o sistema completo;
c Temperatura do processo.

Na Figura 3.17 segundo o método do isolamento das concentrações dos componentes e aquele que considerou variações das concentrações de todos os componentes simultaneamente estabeleceu-se uma correspondência linear entre ambos, destacando a importância dos valores dos parâmetros estimados.

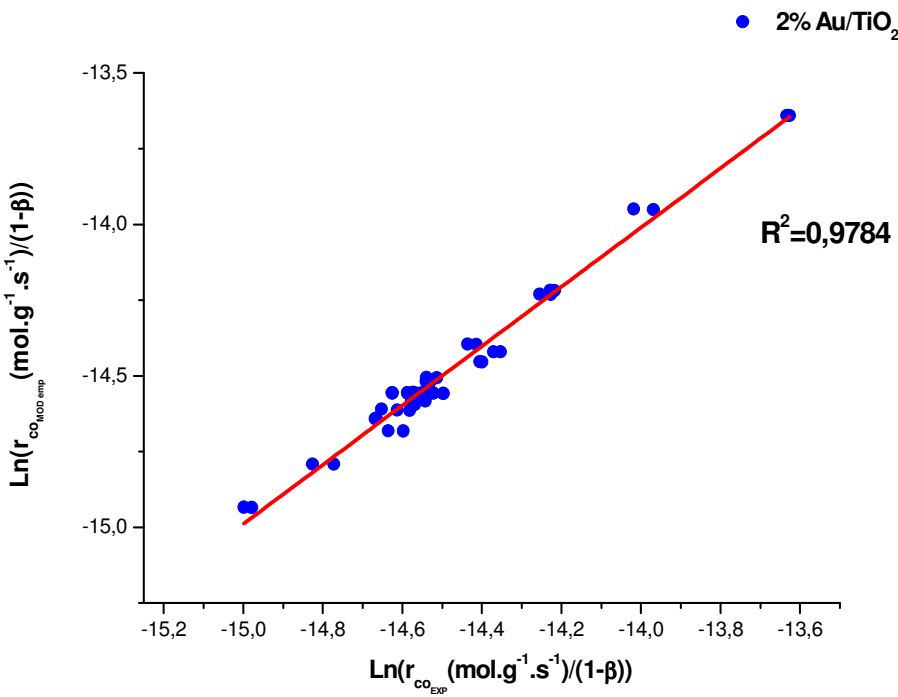


Figura 3.17: Comparação da taxa linearizada r_{CO} (modelo) *versus* r_{CO} (experimental). Método do isolamento e método generalizado das concentrações de todos os componentes simultaneamente. Condições : catalisador 2%Au/TiO₂, 1 atm, 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar,120°C.

Na Figura 3.18 os dados de resíduo de variável dependente da taxa de reação em função das variáveis independentes mostraram que seus valores foram inferiores a $\pm 0,20\%$, indicando precisão e qualidade dos dados cinéticos utilizados.

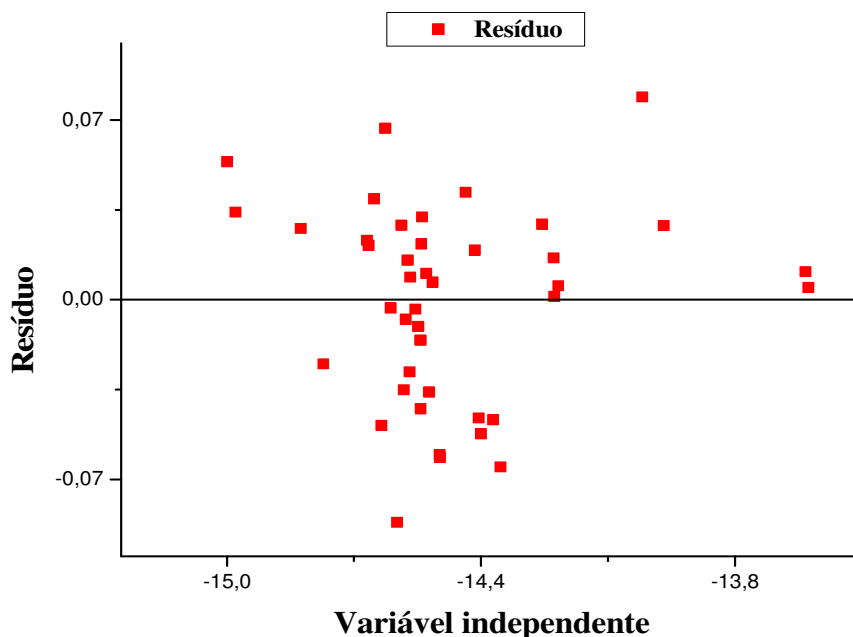


Figura 3.18: Gráfico de resíduo do modelo de lei da velocidade de potências da cinética do processo WGS. Condições : catalisador 2% Au/TiO₂, 1 atm, 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 120°C.

3.5.9. Comparativo Cinético de Comportamento dos Processos WGS com os Catalisadores de Platina e Ouro

Com base nos resultados experimentais foi possível comparar o comportamento das operações do processo WGS realizadas em presença dos catalisadores 2%Pt/TiO₂ e 2%Au/TiO₂ (Tabela 3.12).

Tabela 3.12: Avaliação comparativa das operações do processo WGS com os catalisadores de platina e ouro.

Catalisador	T(°C)	Ea(kJmol ⁻¹)	TOR(s ⁻¹)
2%Pt/TiO ₂	300	53	9,95x10 ⁻³
2%Au/TiO ₂	120	58	4,66x10 ⁻³

Pode-se verificar que as ordens de grandezas em relação à energia de ativação para os dois catalisadores indicam uma proximidade entre as atividades dos catalisadores fato este evidenciado pelos valores da atividade em TOR. O catalisador de ouro permite operar o processo WGS a 120°C com uma atividade cerca da metade daquela envolvida na operação a 300°C com o catalisador de platina.

3.5.10 Mecanismo e Cinética do Processo WGS com Catalisador de Platina.

As evidências experimentais constatadas e representadas pela taxa de reação referenciada ao monóxido de carbono que representou CO no processo *Water gas shift* (WGS), foram objeto de análise mecanística, servindo de base à proposição de etapas elementares de reação. O acompanhamento das evoluções dos componentes, caracterizando seus consumos e produções, foi realizado de forma quantitativa, considerando balanço de massa dos componentes e balanços de massa de carbono. Precisão médias de 96% garantiram o quantitativo dos balanços de massa.

Na Tabela 3.13 estão relacionadas as etapas do mecanismo de sítio duplo onde têm-se duas espécies adsorvidas nos sítios (S) do suporte e nos sítios ativos da platina (*).

Tabela 3.13: Etapas de reação catalíticas do processo WGS com catalisador de Pt/TiO₂.

Equação	Etapas catalíticas
3.29	$\text{CO} + * \leftrightarrow \text{CO}^*$
3.30	$\text{H}_2\text{O} + \text{S} + * \leftrightarrow \text{OH-S} + \text{H}^*$
3.31	$\text{OH-S} + * \leftrightarrow \text{O-S} + \text{H}^*$
3.32	$\text{O-S} + * \leftrightarrow \text{O}^* + \text{S}$
3.33	$\text{CO}^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}_2^* + *$ (RDS)
3.34	$2\text{H}^* \leftrightarrow \text{H}_2 + 2^*$
3.35	$\text{CO}_2^* \leftrightarrow \text{CO}_2 + *$

A descrição do mecanismo reacional do processo WGS com catalisador Pt/TiO₂ considerou as seguintes premissas :

- as etapas elementares envolvidas foram consideradas ocorrendo em estado próximo do estacionário (IGLESIA & KIM, 2008);

- o monóxido de carbono deve adsorver reversivelmente sobre a platina (Equação 3.29) e a água deve igualmente adsorver, mas de forma dissociativa (parcialmente reduzida) sobre o suporte (Equação 3.30);
- o hidrogênio deve competir com o monóxido de carbono pela adsorção sobre a platina (Equação 3.34);
- a recombinação do oxigênio e do monóxido de carbono adsorvidos forma o dióxido de carbono adsorvido, e esta etapa foi assumida como sendo a etapa limitante (Equação 3.33).

Considerando o mecanismo e estas quatro hipóteses o desenvolvimento das expressões das taxas de reação foi realizado, adotando-se as condições de aproximação do estado estacionário para as espécies adsorvidas (Anexo A.3).

3.5.10.1 Aproximação do Estado Estacionário

Aplicou-se a aproximação do estado estacionário considerando que uma das etapas elementares foi determinante da taxa de reação, enquanto todas as outras procediam suficientemente rápidas devendo ser consideradas em estado estacionário de concentração.

Deste modo foi possível a derivação da equação geral (Equação 3.36, Anexo A.3), representada a seguir e identificada como o modelo QE1.

QE1:

$$r_{\text{WGS}} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2}} (1 - \beta) \cdot \left[\frac{1}{1 + K_1 P_{\text{CO}} + \frac{K_4 K_3 K_2 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{K_6} + \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_7}}} \right]^2 \quad (3.36)$$

3.5.10.2 Aproximação Segundo Etapa Irreversível

Basendo-se no modelo QE1, simplificações justificadas por etapas específicas do mecanismo foram introduzidas. Admitiu-se que o CO_2 interagiu fracamente com a superfície, ou seja a sua dessorção ocorreu de forma rápida, devendo ser considerada irreversível (Equação 3.35). Sua participação deve ser negligenciada consequentemente o termo contendo $[P_{\text{CO}_2}]$ se anulou. Assim, a taxa de equação apresenta-se na forma do modelo QE2:

QE2 :

$$r_{\text{WGS}} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2}} \cdot \left[\frac{1}{1 + K_1 P_{\text{CO}} + \frac{K_4 K_3 K_2 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2}}{K_6}}} \right]^2 \quad (3.37)$$

3.5.10.3 Aproximação Segundo Forte Adsorção

Recorrente ao modelo QE1, esta aproximação, denominada MARI (*Most Abundant Reaction Intermediate*), considerou que um dos intermediários adsorveu fortemente em comparação com as interações dos outros componentes, sendo completamente dominante na superfície. A taxa de reação neste caso, referente ao CO, apresenta-se da seguinte forma:

QE3 :

$$r_{\text{WGS}} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2}} (1 - \beta) \cdot \left[\frac{1}{1 + K_1 P_{\text{CO}}} \right]^2 \quad (3.38)$$

3.5.10.4 Aproximação Segundo Baixa Interação do Hidrogênio

Da equação geral (Equação 3.36), envolvendo os aspectos relacionados à etapa $2\text{H}^* \leftrightarrow \text{H}_2 + 2^*$, foi indicada que a cobertura dos sítios ativos pelos átomos de hidrogênio poderia ser considerada muito baixa, devendo ser excluída do balanço de sítios (VANNICE, 2005).

Assim sendo, a taxa de reação pode ser escrita na forma do modelo QE4:

QE4 :

$$r_{\text{WGS}} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2}} (1 - \beta) \cdot \left[\frac{1}{1 + K_1 P_{\text{CO}} + \frac{K_4 K_3 K_2 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_7}} \right]^2 \quad (3.39)$$

3.5.10.5 Aproximação Segundo Baixa Interação do Hidrogênio e do Dióxido de Carbono

No modelo QE1, assumidas duas etapas rápidas ($2H^* \leftrightarrow H_2 + 2$, $CO_2^* \leftrightarrow CO_2 + *$) e concentração do intermediário CO_2^* muito baixa na superfície do sítio ativo, chegou-se ao modelo QE5:

QE5 :

$$r_{WGS} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{H_2O} P_{CO}}{P_{H_2}} (1 - \beta) \cdot \left[\frac{1}{1 + K_1 P_{CO} + \frac{K_4 K_3 K_2 K_6 P_{H_2O}}{P_{H_2}}} \right]^2 \quad (3.40)$$

3.5.11 Ajuste de Modelos Mecanísticos e Estimação dos Parâmetros Cinéticos.

Tendo estabelecido as ordens de reação empíricas buscou-se compatibilizar as indicações obtidas dos ajuste experimentais com mecanismos de reação no processo WGS, de modo a se elaborar modelos mais representativos dos comportamentos cinéticos.

Os modelos formulados segundo o mecanismo proposto (Tabela 3.13) teve seus parâmetros estimados via regressão não-linear baseado no algoritmo de Levenberg-Marquadt usando a ferramenta *nlinfit* do Matlab.

As Figuras 3.19 a) e b) retratam os ajustes segundo regressões, comparando os valores experimentais obtidos com os valores estimados via dois principais modelos adotados com base no mecanismo proposto. Os modelos QE1, QE2 e QE3 foram testados e não apresentaram ajustes adequados.

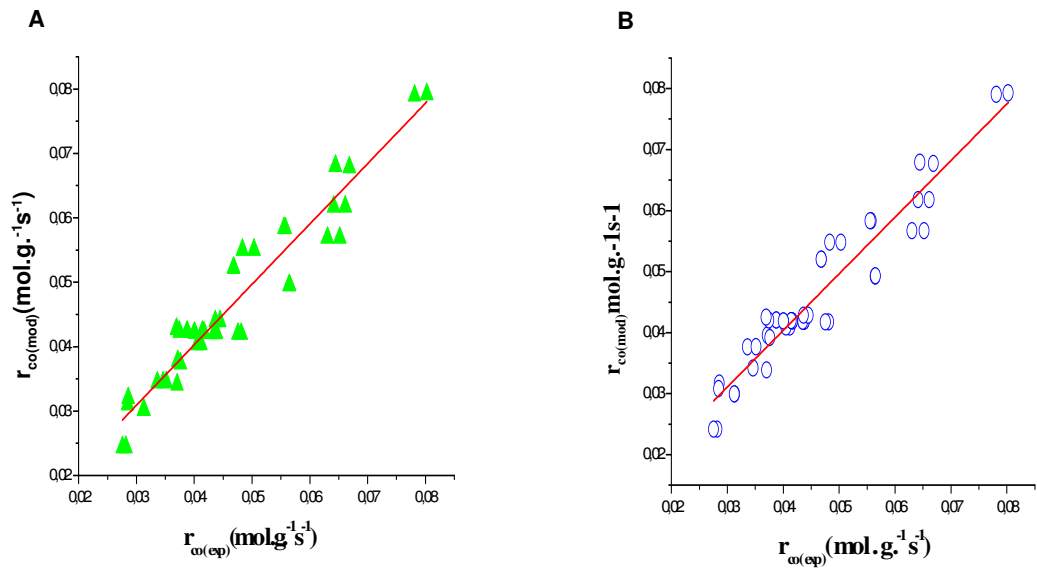


Figura 3.19: Comparação r_{CO} (modelo) *versus* r_{CO} (experimental) A) modelo QE4, B) modelo QE5; catalisador: 2%Pt/TiO₂. Condições de alimentação: 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm. T=300°C

A partir das Equações 3.39 e 3.40 dos modelos foram estimadas as ordens de reação em relação a cada componente envolvido segundo as expressões das taxas de reações propostas segundo cálculo via regressão não linear. Os valores dos parâmetros estimados estão relacionados na Tabela 3.14.

Tabela 3.14: Valores dos parâmetros de modelo da taxa de reação do processo WGS.

Condições: catalisador 2%Pt/TiO₂, alimentação, 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm, 300°C.

PARÂMETROS	300°C	R ²
Modelo QE4		0,9184
$k_5(\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}\cdot\text{atm})$	$1,35 \pm 0,25$	
K_1	$5,84 \pm 1,12$	
$K_{2346} = K_2 K_3 K_4 K_6(1/\text{atm})$	$0,41 \pm 0,08$	
$K_7(1/\text{atm})$	$2,08 \pm 0,70$	
Modelo QE5		0,9139
$k_5(\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}\cdot\text{atm})$	$1,37 \pm 0,26$	
K_1	$5,51 \pm 0,97$	
$K_{2346} = K_2 K_3 K_4 K_6(1/\text{atm})$	$0,39 \pm 0,07$	

Com base nas Equações 3.39 e 3.40 foram calculadas as ordens de reação para os modelos, de modo equivalente à equação segundo a lei de potência. Os valores obtidos foram comparados àqueles estimados diretamente pela lei de potência. As comparações estão listadas na Tabela 3.15.

Tabela 3.15: Comparativo dos valores das ordens de reação do processo WGS. Valores estimados via modelos e valores estimados experimentalmente. Condições: catalisador 2%Pt/TiO₂, alimentação, 7% CO, 8,5% CO₂, 22% H₂O, 37% H₂ e 25% Ar, 1atm, 300°C.

Catalisador	T	nCO	nH ₂ O	nH ₂	nCO ₂
2% Pt/TiO ₂	300°C				
Modelo QE4		0,42	0,77	-0,58	-0,15
Experimental		0,39	0,72	-0,62	-0,07
Modelo QE5		0,43	0,77	-0,59	-0,08

Observando os resultados acima, percebe-se que entre os modelos propostos o modelo QE4 fornece um valor de ordem de reação para o CO₂ de -0,15, ou seja mais que o dobro do valor empírico ajustado pela lei de potência diretamente sobre avaliado sobre os dados experimentais. O modelo proposto QE4, que considera a etapa CO₂* ↔ CO₂+* transforma-se no modelo QE5 quando esta etapa é desconsiderada. Este aspecto pode estar relacionado ao fato de que a interação do CO₂ seja muito rápida e portanto a concentração de CO₂(θ_{co2}*) na superfície seria muito baixa. Os gráficos das Figuras 3.20 e 3.21 confirmam esta suposição esclarecendo melhor a discussão, ou seja, adotando o modelo QE5 é possível ter uma melhor representação do processo e portanto garantindo a coerência dos experimentos.

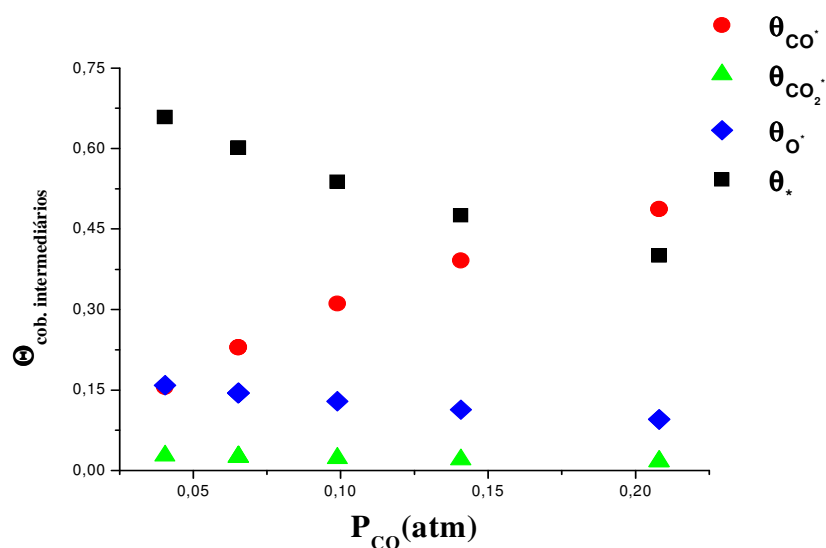


Figura 3.20: Variação da concentração de intermediários x P_{CO} .

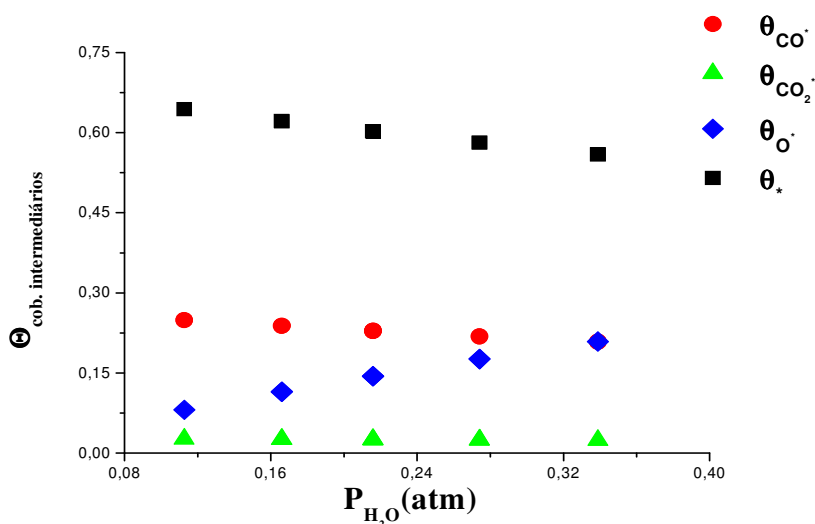


Figura 3.21: Variação da concentração de intermediários x P_{H_2O} .

Nas Figuras 3.20 e 3.21 observam-se que a cobertura dos sítios ativos pelo CO_2 é muito baixa, praticamente nula. Assim é possível indicar que o modelo que melhor se ajusta seria o modelo QE5 (Equação 3.40), no qual se despreza a contribuição do CO_2^* na expressão da taxa de reação. No modelo QE4 (Equação 3.39) admite-se a dependência da cobertura dos sítios de platina pelo CO_2 , com formação do $CO_2^*(\theta_{CO_2^*})$. Como há pouca dependência da pressão parcial do CO, converge-se para a eliminação do CO_2 . Tal possibilidade existe no modelo QE5 que não contém a influência do CO_2^* na expressão. No caso da influência da

H₂O, tanto no modelo QE4 como no QE5, aparece como constante, não fazendo variar a reduzida presença de CO₂ na superfície.

3.6. CONCLUSÕES

Tendo em vista o desenvolvimento do processo WGS recorrendo à metodologia cinética e de engenharia das reações químicas foram avaliados sistemas catalíticos de platina e ouro e suas operações através de quantificações de taxas de reação, proposições de mecanismos e cinéticas reacionais.

Condições operacionais eficientes a baixas temperaturas foram estabelecidas, tendo sido possível correlacionar as atividades de metais nobres (Pt, Au) com propriedades físicas e químicas particulares das fases ativas formuladas.

Operações dos processos WGS realizadas a baixas temperaturas e em presença de catalisadores de platina, deram origem a dados experimentais que serviram de base à formulação de mecanismos, servindo de fonte à elaboração de cinéticas de conversão do monóxido de carbono. Processamentos com catalisadores de Au formulados indicaram alternativas às operações em baixas temperaturas. Suas avaliações tiveram resultados experimentais que foram igualmente tratados segundo a metodologia cinética quantitativa.

3.6.1 Processamentos WGS com Catalisadores de Platina

As operações e avaliações do processo WGS com os catalisadores de platina permitiram emitir as seguintes conclusões:

- os efeitos térmicos sobre o desempenho do processo WGS foram constatados segundo os maiores valores obtidos das taxas de consumo nas menores temperaturas de operação, condições nas quais há previsão de que o equilíbrio químico esteja posicionado de modo a favorecer a produção de hidrogênio em temperaturas mais baixas.

- a influência do teor de platina contido no catalisador foi revelada de modo que obteve-se a maior taxa de consumo de $1,31 \times 10^{-6} \text{ mol.s}^{-1} \text{g}^{-1}$, a 205 °C, com o catalisador Pt (2% em massa)/TiO₂; enquanto a menor taxa foi de $9,76 \times 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1} \text{g}^{-1}$, a 195 °C, com o catalisador Pt (0, 2% em massa)/TiO₂.

- os diferentes teores de Pt, significando aumentos de 0,2% para 2% e 6% em massa representaram incrementos nos valores das taxas de reação (r_{CO} , $\text{mol.s}^{-1} \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$) em toda faixa de temperatura avaliada.

Os ajustes de modelos de taxa de reação aos resultados de evoluções de concentrações dos componentes presentes nos meios de reação do processo WGS forneceram indicações para o catalisador de platina/TiO₂ relacionadas a significativa afinidade de adsorção do CO,

possibilidade de inibição da reação pelo H_2 , efeito de atividade catalítica favorável para consumo da água e reduzidos efeitos no progresso da reação devidos à presença do CO_2 .

Confirmaram-se valores da energia de ativação do processo WGS em torno do valor médio $57,67 \text{ kJmol}^{-1}$, abrangendo condições de operação na faixa de 200°C a 400°C , e teores em massa de platina nos catalisadores de 0,2%, 2,0% e 6%.

3.6.2 Processamentos WGS com Catalisadores de Ouro

A avaliação da alternativa de outros catalisadores para o processo WGS, considerando a possibilidade de atividades catalíticas a baixas temperaturas, conduziu à seleção de catalisadores de ouro. O catalisador 2% em massa de Au/ TiO_2 , utilizando o suporte P25 (rutilo+anatase), apresentou significativa atividade para a conversão do CO via processo WGS (2×10^{-7} a $4,85 \times 10^{-7}$ mol de $CO/s.g_{cat}$), significando uma energia de ativação de cerca de 48 kJmol^{-1} na faixa em torno de 120°C .

A fase ativa ouro suportada em TiO_2 , ZrO_2 e ZnO foi capaz de catalisar o processo WGS, tendo-se obtido a indicação da necessidade de se operar com teores do metal não muito elevados (0,36 a 1,48 % massa de ouro), evitando-se perda de atividade quando da formação de maiores aglomerados em concentrações mais elevadas do metal.

Predições segundo os valores das ordens de reação relativas aos diferentes componentes do processo WGS forneceram informações que indicaram que o ouro apresenta uma fraca interação com o CO_2 , e o processamento pode ser inibido pelo H_2 formado.

3.6.3 Perspectivas de Trabalhos Futuros

No direção do aproveitamento do potencial que enseja a rota de produção de hidrogênio via seu deslocamento da água, perspectivas de continuação das pesquisas realcionadas ao processo *water gás-shift* convergem para se apontar os seguintes temas:

- avaliação e aplicação de novos sistemas catalíticos metal/óxidos e promotores, considerando melhores rendimentos em temperaturas menores;
- proposição e avaliação cinética de mecanismos WGS para catalisadores de ouro;
- escalonamento do processo WGS para operações em leito fixo e leito fluidizado, em condições intensificadas de temperatura e pressão, envolvendo os efeitos das variáveis fração molar de alimentação e tempo de residência;

- escalonamento do processo *WGS* em reator de leito fixo com membrana, tendo em vista o deslocamento do equilíbrio de reação via permeação seletiva do hidrogênio produzido;
- desenvolvimento do processo *WGS* em microreator de leito fixo monolítico.

REFERÊNCIAS

ANDREEVA, D. , IVANOV, I., ILIEVA., L, ABRASHEV, M.V., ZANELLA, R., SOBCZAK, J.W, LISOWSKI., W, KANTCHEVA., M., AVDEEV., G., PETROV. K. Gold catalysts supported on ceria doped by rare earth metals for water gas shift reaction: Influence of the preparation method, **Applied Catalysis A: General** v. 357, p. 159–169, 2009.

ASKGAARD, T. S.; NØRSKOV, J. K.; OVESEN, C. V.; STOLTZE, P. A kinetic model of methanol synthesis, **J. Catal.**, v. 156, p. 229, 1995.

AZZAM, K.G., BABICH, I.V., SESHAN, K., LEFFERTS, L. Role of Re in Pt–Re/TiO₂ catalyst for water gas shift reaction: A mechanistic and kinetic study, **Applied Catalysis B: Environmental** v. 80, p. 129–140, 2008.

BICAKOVA, O., STRAKA, P. Production of hydrogen from renewable resources and its effectiveness. **International Journal of Hydrogen Energy** v. 37, p. 11563-11578, 2012

BOARO, M., VICARIO, M., LIORCA, J., LEITENBUR, C., DOLCETTI , GIULIANO, ALESSANDRO TROVARELLI , A comparative study of water gas shift reaction over gold and platinum supported on ZrO₂ and CeO₂–ZrO₂, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 272–282, 2009.

BOISEN, A., JANSSENS, T.V.W., SCHUMACHER, N., CHORKENDORFF, I., DAHL, S., Support effects and catalytic trends for water gas shift activity of transition metals, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v. 315, p. 163–170, 2010.

CHORKENDORFF, I., NIEMANTSVERDRIET, J.W. **Concepts of modern catalysis and Kinetics**. 2^o ed. Wiley-vch, 457 p. 2007.

DJINOVIC, P., BATISTA, J., PINTAR, A. Calcination temperature and CuO loading dependence on CuO–CeO₂ catalyst activity for water-gas shift reaction **Applied Catalysis A: General** v. 347, p. 23–33, 2008.

ERDOHELY, A., FODOR, K., SURU, G., Reaction of carbon monoxide with water on supported iridium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 139, p. 131-147, 1996.

GANZERLA, R., PINNA, F., LENARDA, M., Water gas shift reaction catalyzed by iridium complexes supported on zeolites. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 244, p. 183-189, 1983.

GONZÁLEZ, I.D., NAVARRO, R.M., WEN, W., MARINKOVIC, N., RODRIGUÉZ, J.A., ROSA, F., FIERRO, J.L.G. A comparative study of the water gas shift reaction over platinum catalysts supported on CeO₂, TiO₂ and Ce-modified TiO₂. **Catalysis Today**, v. 149, p. 372–379, 2010.

GRAF, P.O., VLIEGER, D.J.M., MOJET, B.L, LEFFERTS, L. New insights in reactivity of hydroxyl groups in water gas shift reaction on Pt/ZrO₂. **Journal of Catalysis** , v. 262, p. 181–187, 2009.

GREELEY, J.; MAVRIKAKIS, M. Methanol decomposition on Cu(111): a DFT study", **J. Catal.** v. 208, p. 291, 2002.

GUNAWARDANA, P.V.D.S., LEE, H.C., KIM, D. H. Performance of copper–ceria catalysts for water gas shift reaction in medium temperature range. **International journal of hydrogen energy** v. 34, p. 1336 – 1341, 2009.

GUNTER, P.L.J., NIEMANTSVERDIET, J.W., RIBEIRO, F.H., SOMORJAI, G.A. Surface science approach to modelling supported catalysts. **Catal. Rev.-Sci. Eng.** v. 39 (1-2), p. 77-168, 1997.

HIRSCHENHOFER, J. H.; STAUFFER, D. B.; ENGLEMAN, R. R.; KLETT, M. G. **Fuel Cell Handbook** (for USDOE), 6th ed.; Parsons Corp: Reading, PA, 2002.

HUANG, Y., WANG, A., WANG, X., ZHANG., T. Preferential oxidation of CO under excess H₂ conditions over iridium catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, p. 3880–3886, 2007.

HWANG, KYUNG-RAN., IHM, SON-KI, PARK, JONG-SOO., Enhanced CeO₂-supported Pt catalyst for water–gas shift reaction. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 729–736, 2010.

JANG, H.M., LEE, K.B., CARAM, H.S., SIRCAR, S., High-purity hydrogen production through sorption enhanced water-gas shift reaction using K₂CO₃-promoted hydrotalcite. **Chemical Engineering Science**, v. 73, p. 431–438, 2012.

KALAMARAS, C.M., PANAGIOTOPOULOU, P., KONDAKIDES, D.I., EFSTATHIOU, A.M. Kinetic and mechanistic studies of the water–gas shift reaction on Pt/TiO₂ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 264, p. 117–129, 2009.

KIM., Y. T., PARK, E. D., LEE, H.C., LEE, C, LEE. K.H. Water-gas shift reaction over supported Pt–CeO_x catalysts, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, p. 45–54, 2009.

KIM, S.H., CHUNG, J. H., KIM, Y. T., HAN, J., YOON, S. P., NAM, S.W., LIM T.H., LEE, H. I. SiO₂/Ni and CeO₂/Ni catalysts for single-stage water gas shift reaction. **international journal of hydrogen energy** v. 35, p. 3136 – 3140, 2010.

KIM, D. K., IGLESIA. E., Isotopic and Kinetic Assessment of the mechanism of CH₃OH–H₂O Catalysis on Supported Copper Clusters, **J. Phys. Chem. C.**, v. 112, p. 17235–17243, 2008.

LADEBECK, J.R. , WAGNER J.P. Catalyst development for water-gas shift, v. 3, Part 2, p. 190–201., **Handbook of Fuel Cells** – Fundamentals, Technology and Applications, 2003.

LANIECKI, M., IGNACIK., M. Water–gas shift reaction over sulfided molybdenum catalysts supported on TiO₂–ZrO₂ mixed oxides Support characterization and catalytic activity, **Catalysis Today**, v. 116, p. 400–407, 2006.

LASSI, U., POLVINEN, R., SUHONEN, S., KALLINEN, K., SAVIMÄKI, A., HÄRKÖNEN, M., VALDEN M., KEISKI, R.L. Effect of Ageing Atmosphere on the Deactivation of Pd/Rh Automotive Exhaust Gas Catalysts. Activity and XPS Studies, **Applied Catalysis A: General**, v. 263, p. 241–248, 2004.

LI, J., TA, N., SONG, W., ZHAN, E., SHEN, W. Au/ZrO₂ catalyst for low-têmpérature water gas shift reaction:influenc of particle size. **Gold Bulletin**,v.. 42, N°1, 2009.

MA, D.; LUND, C. R. F. Assessing high-têmpérature water-gas shift membrane reactors, **Ind. Eng. Chem. Res**, v.42, p. 711, 2001.

MHADESHWAR, A. B.; VLACHOS, D. G. Is the water-gas shift reaction on Pt simple? Computer-aided microkinetic model reduction, lumped rate expression, and ratedetermining step, **Catalysis Today**, v. 105, p. 162-172, 2005.

MENDES, D., CHIBANTE, V., MENDES A., MADEIRA, L.M. Determination of the Low-Têmpérature Water-Gas Shift Reaction Kinetics Using a Cu-Based Catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**,v. 49, p. 11269–11279, 2010.

MEUNIER, F.C. , YABLONSKY. G., REID. D, SHEKHTMAN, S.O., HARDACRE, C., BURCH, R, LAZMAN, M. Negative apparent kinetic order in steady-state kinetics of the water-gas shift reaction over a Pt–CeO₂ catalyst. **Catalysis Today**, v. 138, p. 216–221, 2008.

MILLAR, G. J.; ROCHESTER, C. H.; HOWE, C.; WAUGH, K. C. "A combined infrared, têmpérature programmed desoprtn and têmpérature programmed reaction spectroscopy study of CO₂ and H₂ interactions on reduced and oxidized silicasupported copper catalysts", **Molecular Physics**, v. 76, p. 833, 1991.

NAKAMURA, J.; CAMPBELL, J. M.; CAMPBELL, C. T. Kinetics and mechanism of the water-gas shift reaction catalysed by the clean and Cs-promoted Cu(110) surface: a comparison with Cu(111), **J. Chem. Soc. Faraday Trans**, v. 86, p. 2725, 1990.

NATESAKHAWAT, S., WANG, X., ZHANG, L., OZKAN U.S. Development of chromium-free iron-based catalysts for high-têmpérature water-gas shift reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 260, p. 82–94, 2006.

OVESEN, C. V.; CLAUSEN, B. S.; HAMMERSHOI, B. S.; STEFFENSEN, G.; ASKGAARD, T.; CHORKENDORFF, I.; NORSKOV, J. T.; RASMUSSEN, P. B.; STOLTZE, P.; TAYLOR, P. A Microkinetic Analysis of the Water-Gas-Shift Reaction under Industrial Conditions, **J. Catal.** v. 158, p. 170, 1996.

OVESEN, C. V.; STOLTZE, P.; NORSKOV, J. K.; CAMPBELL, C. T. "A kinetic model of the water gas shift reaction", **J. Catal.**, v. 134, p 445. 1992.

PANAGIOTOPOULOU, P., KONNDARIDES, D.I. Effect of the nature of the support on the catalytic performance of noble metal catalysts for the water gas shift reaction. **Catalysis Today** v. 112, p. 49–52, 2006.

PANAGIOTOPOULOU, P., KONNDARIDES, D.I. Effect of morphological characteristics of TiO₂-supported noble metal catalysts on their activity for the water–gas shift reaction. **Catalysis Today** v. 225, p. 327–336, 2004.

PHATAK, A.A., KORYABKINA, N., RAI, S., RATTS., J.L., RUETTINGER, W., FARRAUTO, R.J., BLAU, G.E., DELGASS, W.N., RIBEIRO, F.H. Kinetics of the water–gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria. **Catalysis Today**, v. 123, p. 224–234, 2007 .

PRADHAN,S., REDDY, A. S., DEVI, R.N., CHILUKURI, S. Copper-based catalysts for water gas shift reaction: Influence of support on their catalytic activity, **Catalysis Today** v. 141, p. 72–76, 2009.

POPA, T., XU G., BARTON, T.F., ARGYLE, M. D. High température water gas shift catalysts with alumina, **Applied Catalysis A: General** v. 379, p. 15–23, 2010.

RODRIGUEZ, J. A., LIU,P., WANG. X, WEN, W., HANSON. J., HRBEK, J., PEREZ, M., EVANS., J. Water-gas shift activity of Cu surfaces and Cu nanoparticles supported on metal oxides. **Catalysis Today** v. 143, p. 45–50. 2009.

RUI-HUI, L., CUN-MAN, Z., JIAN-XIN., M., Gold Catalysts Supported on Crystalline Fe₂O₃ and CeO₂/Fe₂O₃ for Low-têmperature CO Oxidation. **Chem. res. chinese universities** v. 26(1), p. 98—104, 2010.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice**, 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1991.

SCHUMACHER, N.; BOISEN, A.; DAHL, S.; GOKHALE, A. A.; KANDOI, S.; GRABOW, L. C.;DUMESIC, J. A.; MAVRIKAKIS, M.; CHORKENDORFF, I. Trends in low-têmperature water-gas shift reactivity on transición metals, **J. Catal.**, v. 229, p 265, 2005

SHI., X.R., WANG, S.G., HU. J., WANG., H, CHEN. Y.Y., QIN. Z, WANG. J. Density functional theory study on water–gas-shift reaction over molybdenum disulfide. **Applied Catalysis A: General** v. 365, p. 62–70, 2009.

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

SMITH, B. R. J., LOGANATHAN, M.,SHAN, M.S., A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics, **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, p. 2010.

SOHRABI. M., IRANDOUKH, A., Synthesis and activity measurement of some water gas shift reaction catalysts. **React.Kinet.Catal.Lett.**, v. 80, N°. 2, p. 303–309, 2003.

THAMPAN, T.; MALHOTRA, S.; ZHANG, J.; DATTA, R. PEM fuel cell as a membrane reactor, **Catalysis Today**, v.67, p. 15, 2001.

TANG, QIAN-LIN, LIU, ZHI-PAN, Identification of the Active Cu Phase in the Water–Gas Shift Reaction over Cu/ZrO₂ from First Principles. **J. Phys. Chem. C**, v. 114 (18), p. 8423–8430, 2010.

TENG, B.-T.; CHANG, J.; YANG, J.; WANG, G.; ZHANG, C.-H.; XU, Y.-Y.; XIANG, H.-W.; LI, Y.-W. Water gas shift reaction kinetics in Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst, **Fuel** v. 84, p.917, 2005.

THINON, O., RACHEDI, K., DIEHL, F., AVENIER, P., SCHUURMAN, Y., Kinetics and Mechanism of the Water–Gas Shift Reaction Over Platinum Supported Catalysts. **Top. Catal.** v. 52, p. 1940–1945, 2009.

TRUEBA, M., TRASATTI, S.P. γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 2005, p. 3393–3403, 2005.

VANNICE, M.A., **Kinetics of Catalytic Reaction**. Springer. 240 p., 2005.

WANG,D., HAO, Z., CHENG, D., SHI, X., Influence of the calcination temperature on the Au/FeOx/Al₂O₃ catalyst. **J Chem Technol Biotechnol**, v. 81, p. 1246–1251, 2006.

WAUGH, K. C. Prediction of global reaction kinetics by solution of the Arrhenius parameterised component elementary reactions: microkinetic analysis, **Catal.Today**, v.53, p. 161, 1999.

YERAGI, D.C., PRADHAN. N.C., DALAI, A.K. Low-temperature water-gas shift reaction over Mn-promoted Cu/Al₂O₃”, **Catalysts, Catalysis Letters**, v. 112, N°. 3–4, p. 139, 2006.

ZANE, F., TREVISAN, V., PINNA, F., SIGNORETTO, M., MENEGAZZO,F. Investigation on gold dispersion of Au/ZrO₂ catalysts and activity in the low-temperature WGS reaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.89. p. 303–308, 2009.

ZEIGARNIK, A. V.; CALLAGHAN, C. A.; DATTA, R.; FISHTIK, I.; SHUSTOROVICH, E.Prediction of comparative catalytic activity in the series of single crystalline surfaces in a water-gas shift reaction, **Kinetics and Catalysis**, v.46, p.543, 2005.

Capítulo 4: Conclusões Gerais

Direcionado para o desenvolvimento de processos catalíticos de produção de hidrogênio, o presente trabalho de tese promoveu estudos envolvendo formulações de catalisadores e avaliações cinético-operacionais, resultando em indicações de possibilidades de realização de operações associando valorizações químico-energéticas com repercussões econômica e ambiental.

Abordando-se dois processos, foram processados o metano do gás natural e o produto monóxido de carbono originado de suas reformas, respectivamente com os sistemas 1: Mo-Ru/HZSM5-Ni/ γ -Al₂O₃ e 2: Pt/TiO₂, Au/TiO₂, Au/ZrO₂, Au/ZnO. Experiência adquirida em pesquisas anteriores, nos domínios dos processos de desidroaromatização e reforma seca do metano, serviu de base à associação dos dois processos com a adição do dióxido de carbono (catalisador 1), e permitiu operar a catálise do monóxido de carbono com a água via processo WGS (catalisadores 2).

As operações de processamento do metano em reator de leito fixo (525°C, 550°C e 575°C, 1 atm) na presença dos catalisadores Mo-Ru/HZSM e Ni/ γ -Al₂O₃, apresentaram como resultado principal uma acentuada produção de acetileno (42,91%) e moderadas produções de hidrogênio e monóxido de carbono (16%-56% H₂, e 1,45% CO, 575°C). Houve indicação de que via acetileno se promoveram somente as etapas reacionais primárias do processo de ciclização do metano envolvendo as formações dos coprodutos benzeno e derivados, viáveis a temperaturas superiores a 700°C.

A produção de hidrogênio da fonte água, em interação com o monóxido de carbono via processo WGS, foi processada em reator de leito fixo diferencial com os catalisadores de platina e ouro em baixas temperaturas (120°C – 300°C), sob pressões atmosféricas. Baixas energias de ativação (cat. Pt : 53 kJ/mol – 63 kJ/mol; cat Au: 11 kJ/mol – 95 kJ/mol) avaliadas confirmaram os bons níveis de atividade dos catalisadores formulados com destaque para os catalisadores Pt/TiO₂, 2% Au/ZrO₂ e 2% Au/TiO₂.

Constituindo um detalhamento do processo WGS, uma abordagem segundo metodologia cinética foi aplicada fornecendo ordens de reação segundo leis de velocidade na forma de função de potências para as taxas de reação. Específico para o processo WGS na presença dos catalisadores Pt/TiO₂ um mecanismo foi proposto e utilizado para a elaboração de um modelo de taxa de reação. O ajuste deste modelo conduziu às quantificações das constantes de velocidade referentes às etapas do mecanismo reacional. A etapa limitante do processo (CO* + O* $\leftrightarrow$ CO₂) operado a 300°C e 1 atm teve cinética com velocidade específica da ordem de 1,35 mol/g_{cat}.s.atm, enquanto a etapa de produção do hidrogênio assumiu valor de 0,41 atm⁻¹ para a constante de equilíbrio químico inerente à sua produção.

ANEXOS

ANEXO A.3

A.3.1: Mecanismo de taxas de reações.

A.3.1.1 Etapas de Reação:

O Processo WGS, representado pela equação química geral $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$, pode ser detalhado de acordo com o seguinte mecanismo heterogêneo:

- 1) $\text{CO} + * \leftrightarrow \text{CO}^*$
- 2) $\text{H}_2\text{O} + \text{S}^* \leftrightarrow \text{OH-S} + \text{H}^*$
- 3) $\text{OH-S} + * \leftrightarrow \text{O-S} + \text{H}^*$
- 4) $\text{O-S} + * \leftrightarrow \text{O}^* + \text{S}$
- 5) $\text{CO}^* + \text{O}^* \leftrightarrow \text{CO}_2^* + *$ (RDS)
- 6) $2\text{H}^* \leftrightarrow \text{H}_2 + 2^*$
- 7) $\text{CO}_2^* \leftrightarrow \text{CO}_2 + *$

As espécies CO^* , H^* , O^* , CO_2^* , representam os correspondentes componentes adsorvidos nos sítios(*). Os termos S (suporte), OH-S e O-S (componentes adsorvidos no suporte). Referente as etapas têm-se as seguintes constantes cinéticas, k_1^+ , k_2^+ , k_3^+ , k_4^+ , k_5^+ , k_6^+ , k_7^+ diretas e k_1^- , k_2^- , k_3^- , k_4^- , k_5^- , k_6^- , k_7^- inversas. As constantes de equilíbrio são K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 , K_6 e K_7 . Considerando condições de aproximação do estado estacionário $\left(\frac{dC_i}{dt} \approx 0\right)$ para as espécies identificadas como complexos de transição (CO^* , H^* , O^* , CO_2^* , OH-S, O-S) desenvolve-se a formulação a seguir:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dC_{\text{CO}^*}}{dt} \approx 0\right) &\Rightarrow r_1 \approx 0 \Rightarrow r_1 = k_1^+ P_{\text{CO}} \Theta_* - k_1^- \Theta_{\text{CO}^*} \approx 0 \Rightarrow \Theta_{\text{CO}^*} = K_1 P_{\text{CO}} \Theta_*; \\ \left(\frac{dC_{\text{OH-S}}}{dt} \approx 0\right) &\Rightarrow r_2 \approx 0 \Rightarrow r_2 = k_2^+ P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{S}] \Theta_* - k_2^- [\text{OH-S}] \Theta_{\text{H}^*} \approx 0 \Rightarrow [\text{OH-S}] = \frac{K_2 P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{S}] \Theta_*}{\Theta_{\text{H}^*}}; \\ \left(\frac{dC_{\text{O-S}}}{dt} \approx 0\right) &\Rightarrow r_3 \approx 0 \Rightarrow r_3 = k_3^+ [\text{OH-S}] \Theta_* - k_3^- [\text{O-S}] \Theta_{\text{H}^*} \approx 0 \Rightarrow [\text{O-S}] = \frac{K_3 [\text{OH-S}] \Theta_*}{\Theta_{\text{H}^*}}; \\ [\text{O-S}] &= \frac{K_3 K_2 P_{\text{H}_2\text{O}} [\text{S}] \Theta_*^2}{\Theta_{\text{H}^*}^2}. \end{aligned}$$

$$\left(\frac{dC_{\Theta_{O^*}}}{dt} \approx 0 \right) \Rightarrow r_4 \approx 0 \Rightarrow r_4 = k_4^+ [O-S] \Theta_* - k_4^- \Theta_{O^*} [S] \approx 0 \Rightarrow \Theta_{O^*} = \frac{K_4 [O-S] \Theta_*}{[S]};$$

$$\Theta_{O^*} = \frac{K_4 K_3 K_2 P_{H_2O} [S] \Theta_*^2 \Theta_*}{\Theta_{H^*}^2 [S]} = \frac{K_4 K_3 K_2 P_{H_2O} \Theta_*^3}{\Theta_{H^*}^2};$$

$$r_5 \neq 0 \Rightarrow r_5 = k_5^+ \Theta_{CO^*} \Theta_{O^*} - k_5^- \Theta_{CO_2^*} \Theta_* \quad (\text{rds})$$

$$\left(\frac{dC_{\Theta_{H^*}}}{dt} \approx 0 \right) \Rightarrow r_6 \approx 0 \Rightarrow r_6 = k_6^+ \Theta_{H^*}^2 - k_6^- P_{H_2} \Theta_*^2 \approx 0$$

$$\Theta_{H^*}^2 = \frac{P_{H_2} \Theta_*^2}{K_6} \Rightarrow \Theta_{H^*} = \sqrt{\frac{P_{H_2}}{K_6}} \Theta_*, \text{ substituindo em } \Theta_{O^*} \text{ temos:}$$

$$\Theta_{O^*} = \frac{K_4 K_3 K_2 K_6 P_{H_2O} \Theta_*}{P_{H_2}}$$

$$\left(\frac{dC_{\Theta_{CO_2^*}}}{dt} \approx 0 \right) \Rightarrow r_7 \approx 0 \Rightarrow r_7 = k_7^+ \Theta_{CO_2^*} - k_7^- P_{CO_2} \Theta_* \approx 0 \Rightarrow \Theta_{CO_2^*} = \frac{P_{CO_2} \Theta_*}{K_7};$$

Logo temos:

O total dos números de sítios é a soma das concentrações das espécies (atm):

$$[TS] \Rightarrow \Theta_{CO^*} + \Theta_{O^*} + \Theta_{H^*} + \Theta_{CO_2^*} + \Theta_* = 1;$$

Θ_i = cobertura do sítio pelo componente i;

Θ_* = fração de sítios vazios.

$$\Theta_* = \frac{1}{1 + K_1 P_{CO} + \frac{K_4 K_3 K_2 K_6 P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \sqrt{\frac{P_{H_2}}{K_6}} + \frac{P_{CO_2}}{K_7}}$$

A taxa de reação representativa do processo escreve-se a partir da equação da taxa r_5 tendo-se:

$$r_{WGS} = r_5 = k_5^+ K_1 P_{CO} \Theta_* \cdot \frac{K_2 K_3 K_4 K_6 P_{H_2O} \Theta_*}{P_{H_2}} - k_5^- \frac{P_{CO_2}}{K_7} \Theta_*^2$$

$$r_5 = k_5^+ K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2O} \Theta_*^2}{P_{H_2}} - k_5^- \frac{P_{CO_2}}{K_7} \Theta_*^2 \div \left(k_5^+ K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)$$

$$\frac{r_5}{k_5^+ K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}}} = \Theta_*^2 - \frac{P_{CO_2}}{K_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}}} \Theta_*^2$$

$$\frac{r_5}{k_5^+ K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}}} = \left[1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_G \cdot P_{CO} P_{H_2O}} \right] \Theta_*^2; K_G = K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 K_7$$

$$\beta = \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_G P_{H_2O} P_{CO}};$$

Logo temos: $r_5 = r_{WGS} = k_5^+ K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 \cdot \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}} [1 - \beta] \Theta_*^2$

Com base em diferentes hipóteses aplicadas sobre a expressão da concentração de sítios diponíveis é possível identificar cinco expressões distintas para r_{WGS} , significando as formulações de cinco modelos de representação do comportamento cinético do processo WGS. Assim estão colocadas as hipóteses e os respectivos modelos resultantes:

QE1:

$$r_{WGS} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{H_2O} P_{CO}}{P_{H_2}} (1 - \beta) \cdot \left[\frac{1}{1 + K_1 P_{CO} + \frac{K_4 K_3 K_2 K_6 P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \sqrt{\frac{P_{H_2}}{K_6} + \frac{P_{CO_2}}{K_7}}} \right]^2 \quad (\text{Equação 3.36})$$

QE2:

$$r_{WGS} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{H_2O} P_{CO}}{P_{H_2}} \cdot \left[\frac{1}{1 + K_1 P_{CO} + \frac{K_4 K_3 K_2 K_6 P_{H_2O}}{P_{H_2}} + \sqrt{\frac{P_{H_2}}{K_6}}} \right]^2 \quad (\text{Equação 3.37})$$

QE3:

$$\sum_{i=1}^n \theta_i \simeq \theta_* + \theta_{\text{MARI}} = 1;$$

$$\theta_{\text{CO}^*} = \frac{K_1 P_{\text{CO}}}{1 + K_1 P_{\text{CO}}}; \theta_{\text{O}^*} \cong 0, \theta_{\text{H}^*} \cong 0, \theta_{\text{CO}_2^*} \cong 0, [*] \cong 1 - \theta_{\text{CO}^*}$$

$$r_{\text{WGS}} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2}} (1 - \beta) \cdot \left[\frac{1}{1 + K_1 P_{\text{CO}}} \right]^2 \quad (\text{Eq.3.38})$$

QE4:

$$\theta_{\text{CO}^*} + \theta_{\text{O}^*} + \theta_{\text{CO}_2^*} + \theta_* = 1;$$

$$r_{\text{WGS}} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2}} (1 - \beta) \cdot \left[\frac{1}{1 + K_1 P_{\text{CO}} + \frac{K_4 K_3 K_2 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} + \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_7}} \right]^2 \quad (\text{Eq.3.39})$$

QE5:

$$\theta_{\text{CO}^*} + \theta_{\text{O}^*} + \theta_* = 1;$$

$$r_{\text{WGS}} = \frac{k_5 K_1 K_2 K_3 K_4 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2}} (1 - \beta) \cdot \left[\frac{1}{1 + K_1 P_{\text{CO}} + \frac{K_4 K_3 K_2 K_6 P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}} \right]^2 \quad (\text{Eq.3.40})$$

ANEXO B.3

A análise de regressão é uma técnica estatística para investigar e modelar a relação entre variáveis, sendo uma das mais utilizadas na análise de dados. Pode-se citar inúmeras aplicações de análise de regressão. Um dos objetivos da análise de regressão é estimar os parâmetros desconhecidos do modelo.

Partindo da nossa expressão do modelo:

$$r_{co} = k \cdot [P_{CO}]^{n_{CO}} \cdot [P_{H_2O}]^{n_{H_2O}} \cdot [P_{H_2}]^{n_{H_2}} \cdot [P_{CO_2}]^{n_{CO_2}} \cdot (1-\beta) \quad (3.20)$$

$$k = k_0 \cdot e^{-(E_a/RT)} \quad (3.21)$$

$$\beta = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O} \cdot K_{eq}} \quad (3.22)$$

Ajustando a nossa equação e tomando o logaritmo de ambos os lados da Eq. 3.27 temos a Eq. 3.28:

$$\frac{r_{co}}{(1-\beta)} = k \cdot [P_{CO}]^{n_{CO}} \cdot [P_{H_2O}]^{n_{H_2O}} \cdot [P_{H_2}]^{n_{H_2}} \cdot [P_{CO_2}]^{n_{CO_2}} \quad (3.27)$$

$$\ln \frac{r_{co}}{(1-\beta)} = \ln k + n_{CO} \ln P_{CO} + n_{H_2O} \ln P_{H_2O} + n_{H_2} \ln P_{H_2} + n_{CO_2} \ln P_{CO_2} \quad (3.28)$$

Aplicamos esta técnica afim de determinar as ordens de reação para os catalisadores de Pt/TiO₂, nas seguintes temperaturas; 205°, 250° e 300°C com o uso do Excel.

Pt/TiO₂-205°C:

Tabela B.3.1: Estatística de Regressão

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,981293468
R-Quadrado	0,96293687
R-quadrado ajustado	0,959320955
Erro padrão	0,049503014
Observações	46

Tabela B.3.2 : Dados de análise de variância(ANOVA).

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	4	2,610374736	0,652593684	266,305164	9,55E-29
Resíduo	41	0,100472483	0,002450548		
Total	45	2,710847219			

Tabela B.3.3 : Dados estatísticos

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	-12,8762	0,1089	118,2188	0,0000	-13,0962	-12,6563
ln(Pco)	0,1596	0,0236	6,7555	0,0000	0,1119	0,2073
ln(Pco2)	-0,0119	0,0254	-0,4661	0,6436	-0,0632	0,0395
ln(Ph2)	-0,7016	0,0247	-28,4031	0,0000	-0,7515	-0,6517
ln(Ph2o)	0,6357	0,0403	15,7836	0,0000	0,5544	0,7170

Pt/TiO₂-250°C:**Tabela B.3.4:** Estatística de Regressão

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,984355153
R-Quadrado	0,968955068
R-quadrado ajustado	0,966067167
Erro padrão	0,041244651
Observações	48

Tabela B.3.5 : Dados de análise de variância(ANOVA).

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	4	2,283056451	0,570764	335,5223	8,26E-32
Resíduo	43	0,073148213	0,001701		
Total	47	2,356204665			

Tabela B.3.6 : Dados estatísticos

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	-11,34449028	0,090682885	-125,101	9,89E-57	-11,5274	-11,1616
ln(Pco)	0,296308227	0,0196043	15,11445	8,2E-19	0,256772	0,335844
ln(Pco2)	-0,025048647	0,021253731	-1,17855	0,245057	-0,06791	0,017814
ln(Ph2)	-0,618165419	0,020458548	-30,2155	1,36E-30	-0,65942	-0,57691
ln(Ph2o)	0,57941517	0,033550137	17,27013	5,87E-21	0,511755	0,647075

Pt/TiO₂-300°C:**Tabela B.3.7:** Estatística de Regressão

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,951638
R-Quadrado	0,905614
R-quadrado ajustado	0,896834
Erro padrão	0,077119
Observações	48

Tabela B.3.8 : Dados de análise de variância(ANOVA).

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	4	2,453732	0,613433	103,1444	1,86903E-21
Resíduo	43	0,255735	0,005947		
Total	47	2,709467			

Tabela B.3.9 : Dados estatísticos

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	-9,96097	0,169695	-58,6993	1,09E-42	-10,3032	-9,61874
ln(Pco)	0,356752	0,036941	9,657451	2,46E-12	0,282254	0,43125
ln(Pco2)	-0,06509	0,039526	-1,64675	0,1069	-0,1448	0,014623
ln(Ph2)	-0,56088	0,037882	-14,8059	1,73E-18	-0,63727	-0,48448
ln(Ph2o)	0,704661	0,06299	11,18695	2,57E-14	0,57763	0,831691

Au/TiO₂-120°C:**Tabela B.3.10:** Estatística de Regressão

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,989379281
R-Quadrado	0,978871362
R-quadrado ajustado	0,976905907
Erro padrão	0,039952279
Observações	48

Tabela B.3.11 : Dados de análise de variância(ANOVA).

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	4	3,179843072	0,794961	498,0381189	2,12844E-35
Resíduo	43	0,068635937	0,001596		
Total	47	3,24847901			

Tabela B.3.12 : Dados estatísticos

	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	-13,51496288	0,087756991	-154,004	1,3237E-60	-13,69194172	-13,33798404
ln(Pco)	0,800106978	0,019451994	41,13239	3,65763E-36	0,760878295	0,839335662
ln(Pco2)	-0,077613393	0,020255085	-3,8318	0,00040933	-0,118461664	-0,036765122
ln(Ph2)	-0,135486222	0,019154441	-7,07336	1,00777E-08	-0,174114832	-0,096857611
ln(Ph2o)	-0,526179882	0,032292096	-16,2944	5,17725E-20	-0,5913031	-0,461056665

ANEXO C.3

Relação de Tabelas de Dados das pressões parciais na saída do reator para todos os componentes para catalisadores de Pt/TiO₂.

Tabela C.3.1: Catalisador de Pt/TiO₂ a 205°C.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,063	0,090	0,377	0,213	0,257
0,138	0,091	0,379	0,213	0,179
0,038	0,090	0,376	0,214	0,282
0,096	0,090	0,378	0,213	0,223
0,206	0,091	0,379	0,212	0,112
Ordem de CO ₂				
0,062	0,090	0,377	0,213	0,258
0,063	0,183	0,379	0,214	0,161
0,062	0,056	0,379	0,213	0,290
0,062	0,124	0,378	0,214	0,222
0,062	0,260	0,378	0,214	0,086
Ordem de H ₂				
0,063	0,090	0,377	0,213	0,257
0,059	0,094	0,182	0,210	0,455
0,064	0,089	0,553	0,215	0,079
0,061	0,092	0,263	0,212	0,372
0,056	0,097	0,127	0,207	0,513
Ordem de H ₂ O				
0,062	0,091	0,379	0,213	0,255
0,064	0,089	0,376	0,110	0,361
0,061	0,092	0,380	0,271	0,196
0,063	0,090	0,378	0,163	0,306
0,060	0,092	0,380	0,335	0,133

Tabela C.3.2: Catalisador de Pt/TiO₂ a 250°C.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,061	0,091	0,379	0,213	0,256
0,136	0,092	0,381	0,211	0,180
0,037	0,090	0,378	0,214	0,281
0,095	0,091	0,380	0,212	0,222
0,202	0,093	0,380	0,211	0,114
Ordem de CO ₂				
0,061	0,091	0,380	0,212	0,256
0,062	0,184	0,379	0,213	0,162
0,061	0,057	0,380	0,213	0,289
0,061	0,125	0,380	0,213	0,221
0,062	0,260	0,379	0,213	0,086
Ordem de H ₂				
0,061	0,091	0,381	0,213	0,254
0,057	0,095	0,181	0,209	0,458
0,063	0,089	0,554	0,214	0,920
0,060	0,092	0,264	0,211	0,373
0,055	0,097	0,126	0,206	0,516
Ordem de H ₂ O				
0,061	0,092	0,378	0,212	0,257
0,063	0,089	0,378	0,110	0,360
0,060	0,093	0,383	0,270	0,194
0,062	0,090	0,378	0,163	0,307
0,059	0,094	0,384	0,334	0,129

Tabela C.3.3: Catalisador de Pt/TiO₂ a 300°C.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,063	0,090	0,377	0,214	0,256
0,137	0,091	0,380	0,212	0,180
0,038	0,089	0,376	0,215	0,282
0,096	0,090	0,379	0,213	0,222
0,204	0,092	0,380	0,211	0,113
Ordem de CO ₂				
0,062	0,090	0,379	0,213	0,256
0,063	0,183	0,378	0,214	0,162
0,062	0,056	0,378	0,213	0,291
0,063	0,124	0,378	0,214	0,221
0,063	0,258	0,376	0,215	0,088
Ordem de H ₂				
0,063	0,089	0,378	0,214	0,256
0,059	0,092	0,178	0,211	0,460
0,064	0,088	0,554	0,215	0,079
0,062	0,091	0,262	0,213	0,372
0,057	0,095	0,122	0,209	0,517
Ordem de H ₂ O				
0,062	0,091	0,380	0,213	0,254
0,064	0,088	0,376	0,111	0,361
0,061	0,092	0,381	0,271	0,195
0,063	0,089	0,376	0,164	0,308
0,059	0,093	0,383	0,335	0,130

Tabela C.3.4: Catalisador de Pt/TiO₂ com 0,2% de Pt.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,065	0,087	0,375	0,216	0,257
0,141	0,088	0,376	0,216	0,179
0,040	0,087	0,375	0,217	0,281
0,099	0,087	0,376	0,216	0,222
0,208	0,088	0,377	0,216	0,111
Ordem de CO ₂				
0,065	0,087	0,374	0,216	0,258
0,065	0,181	0,376	0,216	0,162
0,065	0,053	0,374	0,216	0,292
0,065	0,121	0,375	0,216	0,223
0,065	0,257	0,375	0,217	0,086
Ordem de H ₂				
0,065	0,087	0,375	0,217	0,256
0,064	0,089	0,174	0,215	0,458
0,066	0,086	0,551	0,217	0,080
0,065	0,088	0,258	0,216	0,373
0,062	0,090	0,117	0,216	0,515
Ordem de H ₂ O				
0,064	0,088	0,376	0,216	0,256
0,065	0,087	0,375	0,112	0,361
0,064	0,088	0,377	0,274	0,197
0,065	0,087	0,374	0,166	0,308
0,064	0,088	0,377	0,339	0,132

Tabela C.3.5: Catalisador de Pt/TiO₂ com 2% de Pt.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,063	0,090	0,377	0,213	0,257
0,138	0,091	0,379	0,213	0,179
0,038	0,090	0,376	0,214	0,282
0,096	0,090	0,378	0,213	0,223
0,206	0,091	0,379	0,212	0,112
Ordem de CO ₂				
0,062	0,090	0,377	0,213	0,258
0,063	0,183	0,379	0,214	0,161
0,062	0,056	0,379	0,213	0,290
0,062	0,124	0,378	0,214	0,222
0,062	0,260	0,378	0,214	0,086
Ordem de H ₂				
0,063	0,090	0,377	0,213	0,257
0,059	0,094	0,182	0,210	0,455
0,064	0,089	0,553	0,215	0,079
0,061	0,092	0,263	0,212	0,372
0,056	0,097	0,127	0,207	0,513
Ordem de H ₂ O				
0,062	0,091	0,379	0,213	0,255
0,064	0,089	0,376	0,110	0,361
0,061	0,092	0,380	0,271	0,196
0,063	0,090	0,378	0,163	0,306
0,060	0,092	0,380	0,335	0,133

Tabela C.3.6: Catalisador de Pt/TiO₂ com 6% de Pt.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,065	0,087	0,375	0,216	0,257
0,141	0,088	0,376	0,216	0,179
0,040	0,087	0,375	0,217	0,281
0,099	0,088	0,376	0,216	0,779
0,209	0,088	0,376	0,216	0,889
Ordem de CO ₂				
0,065	0,087	0,375	0,216	0,257
0,065	0,181	0,376	0,216	0,162
0,065	0,054	0,375	0,216	0,290
0,065	0,121	0,376	0,216	0,222
0,065	0,257	0,375	0,216	0,087
Ordem de H ₂				
0,065	0,087	0,375	0,216	0,257
0,063	0,089	0,175	0,214	0,459
0,065	0,086	0,552	0,217	0,078
0,064	0,088	0,259	0,215	0,374
0,061	0,091	0,118	0,212	0,518
Ordem de H ₂ O				
0,064	0,088	0,377	0,215	0,256
0,065	0,087	0,375	0,112	0,361
0,064	0,088	0,377	0,274	0,197
0,065	0,087	0,374	0,166	0,308
0,064	0,089	0,378	0,339	0,130

ANEXO D.3

Relação de Tabelas de Dados da pressões parciais na saída do reator para todos os componentes para catalisadores de Au.

Tabela D.3.1: Catalisador de 2% Au/TiO₂.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,065	0,087	0,375	0,216	0,257
0,140	0,089	0,378	0,214	0,179
0,041	0,086	0,374	0,217	0,282
0,098	0,088	0,377	0,216	0,221
0,205	0,091	0,380	0,213	0,111
Ordem de CO ₂				
0,065	0,087	0,376	0,216	0,256
0,065	0,180	0,376	0,217	0,162
0,065	0,053	0,375	0,216	0,291
0,065	0,121	0,376	0,216	0,222
0,065	0,257	0,375	0,216	0,087
Ordem de H ₂				
0,065	0,087	0,374	0,217	0,257
0,065	0,087	0,172	0,216	0,460
0,065	0,087	0,553	0,217	0,078
0,065	0,087	0,257	0,216	0,375
0,065	0,088	0,114	0,216	0,517
Ordem de H ₂ O				
0,065	0,087	0,375	0,216	0,257
0,064	0,088	0,375	0,111	0,362
0,065	0,087	0,374	0,275	0,801
0,065	0,088	0,374	0,165	0,308
0,066	0,086	0,375	0,342	0,131

Tabela D.3.2: Catalisador de 2% Au/ZrO₂.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,064	0,089	0,376	0,215	0,256
0,140	0,088	0,375	0,215	0,182
0,040	0,087	0,375	0,217	0,281
0,098	0,088	0,376	0,215	0,223
0,207	0,088	0,375	0,216	0,114
Ordem de CO ₂				
0,064	0,088	0,376	0,215	0,257
0,064	0,181	0,376	0,216	0,163
0,063	0,055	0,377	0,215	0,290
0,064	0,122	0,374	0,215	0,225
0,065	0,257	0,374	0,215	0,089
Ordem de H ₂				
0,065	0,087	0,373	0,216	0,259
0,064	0,088	0,173	0,216	0,459
0,065	0,088	0,551	0,216	0,080
0,064	0,088	0,258	0,216	0,374
0,064	0,088	0,114	0,215	0,519
Ordem de H ₂ O				
0,064	0,089	0,377	0,215	0,255
0,065	0,087	0,374	0,112	0,362
0,063	0,089	0,375	0,274	0,199
0,064	0,088	0,376	0,165	0,307
0,063	0,089	0,376	0,339	0,133

Tabela D.3.3: Catalisador de 1,38% Au/Fe₂O₃.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,067	0,085	0,374	0,218	0,256
0,144	0,085	0,374	0,218	0,179
0,041	0,086	0,374	0,218	0,218
0,101	0,085	0,373	0,218	0,223
0,212	0,085	0,373	0,218	0,112
Ordem de CO ₂				
0,067	0,086	0,373	0,218	0,256
0,067	0,179	0,372	0,218	0,164
0,067	0,052	0,373	0,218	0,290
0,067	0,120	0,372	0,218	0,223
0,067	0,256	0,372	0,218	0,087
Ordem de H ₂				
0,067	0,086	0,373	0,218	0,256
0,067	0,086	0,171	0,218	0,458
0,067	0,086	0,549	0,219	0,079
0,067	0,086	0,255	0,218	0,374
0,067	0,086	0,111	0,218	0,518
Ordem de H ₂ O				
0,067	0,086	0,373	0,218	0,256
0,067	0,085	0,372	0,114	0,362
0,067	0,086	0,373	0,276	0,198
0,067	0,085	0,372	0,167	0,309
0,067	0,086	0,373	0,342	0,132

Tabela D.3.4: Catalisador de 1,48% Au/ZnO.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,067	0,085	0,374	0,218	0,256
0,144	0,085	0,374	0,218	0,179
0,041	0,085	0,374	0,218	0,282
0,101	0,085	0,373	0,218	0,223
0,212	0,086	0,373	0,218	0,111
Ordem de CO ₂				
0,067	0,086	0,373	0,218	0,256
0,067	0,179	0,372	0,218	0,164
0,067	0,052	0,373	0,218	0,290
0,067	0,120	0,372	0,218	0,223
0,067	0,256	0,372	0,218	0,087
Ordem de H ₂				
0,067	0,086	0,373	0,218	0,256
0,067	0,086	0,171	0,218	0,458
0,067	0,086	0,549	0,218	0,080
0,067	0,086	0,255	0,218	0,374
0,067	0,086	0,111	0,218	0,518
Ordem de H ₂ O				
0,067	0,086	0,373	0,218	0,256
0,067	0,085	0,372	0,114	0,362
0,067	0,086	0,373	0,276	0,198
0,067	0,085	0,372	0,167	0,309
0,067	0,086	0,373	0,342	0,132

Tabela D.3.5: Catalisador de 2%Au/Anatase.

P_{CO} (atm)	P_{CO_2} (atm)	P_{H_2} (atm)	P_{H_2O} (atm)	P_{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,063	0,090	0,377	0,214	0,256
0,136	0,094	0,382	0,210	0,178
0,039	0,088	0,375	0,215	0,283
0,095	0,092	0,379	0,212	0,222
0,201	0,097	0,385	0,207	0,110
Ordem de CO_2				
0,063	0,090	0,378	0,214	0,255
0,063	0,183	0,378	0,214	0,162
0,063	0,056	0,378	0,213	0,290
0,063	0,124	0,378	0,214	0,221
0,063	0,259	0,377	0,215	0,086
Ordem de H_2				
0,063	0,090	0,376	0,214	0,257
0,062	0,090	0,176	0,213	0,459
0,063	0,089	0,552	0,214	0,082
0,063	0,090	0,260	0,214	0,373
0,063	0,091	0,117	0,213	0,516
Ordem de H_2O				
0,063	0,090	0,379	0,214	0,254
0,062	0,091	0,379	0,108	0,360
0,063	0,090	0,378	0,273	0,196
0,063	0,090	0,379	0,163	0,305
0,064	0,089	0,377	0,339	0,131

Tabela D.3.6: Catalisador de 2,25%Au/P25.

P_{CO} (atm)	P_{CO_2} (atm)	P_{H_2} (atm)	P_{H_2O} (atm)	P_{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,062	0,091	0,379	0,213	0,255
0,133	0,097	0,386	0,207	0,177
0,038	0,089	0,377	0,214	0,282
0,092	0,095	0,383	0,209	0,221
0,194	0,103	0,393	0,201	0,109
Ordem de CO_2				
0,061	0,091	0,380	0,212	0,256
0,062	0,185	0,380	0,212	0,161
0,061	0,058	0,380	0,212	0,289
0,062	0,125	0,380	0,212	0,221
0,062	0,260	0,379	0,213	0,086
Ordem de H_2				
0,061	0,092	0,380	0,212	0,255
0,060	0,093	0,180	0,211	0,456
0,062	0,091	0,555	0,213	0,079
0,060	0,092	0,263	0,211	0,374
0,059	0,094	0,122	0,210	0,515
Ordem de H_2O				
0,061	0,092	0,380	0,212	0,255
0,060	0,093	0,383	0,106	0,358
0,061	0,092	0,380	0,271	0,196
0,060	0,092	0,382	0,160	0,306
0,062	0,091	0,379	0,337	0,131

Tabela D.3.7: Catalisador de 2,25% Au/TiO₂.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,065	0,087	0,375	0,216	0,257
0,140	0,089	0,378	0,214	0,179
0,041	0,086	0,374	0,217	0,282
0,098	0,088	0,377	0,216	0,221
0,205	0,091	0,380	0,213	0,111
Ordem de CO ₂				
0,065	0,087	0,376	0,216	0,256
0,065	0,180	0,376	0,217	0,162
0,065	0,053	0,375	0,216	0,291
0,065	0,121	0,376	0,216	0,222
0,065	0,257	0,375	0,216	0,087
Ordem de H ₂				
0,065	0,087	0,374	0,217	0,257
0,065	0,087	0,172	0,216	0,460
0,065	0,087	0,553	0,217	0,078
0,065	0,087	0,257	0,216	0,375
0,065	0,088	0,114	0,216	0,517
Ordem de H ₂ O				
0,065	0,087	0,375	0,216	0,257
0,064	0,088	0,375	0,111	0,362
0,065	0,087	0,374	0,275	0,199
0,065	0,088	0,374	0,165	0,308
0,066	0,086	0,375	0,342	0,131

Tabela D.3.8: Catalisador de 2,5% Au/TiO₂.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,063	0,090	0,378	0,214	0,255
0,136	0,093	0,382	0,211	0,178
0,039	0,088	0,376	0,215	0,282
0,095	0,091	0,380	0,212	0,222
0,202	0,095	0,385	0,209	0,109
Ordem de CO ₂				
0,062	0,091	0,380	0,213	0,254
0,063	0,183	0,378	0,214	0,162
0,062	0,057	0,379	0,213	0,289
0,063	0,124	0,379	0,214	0,220
0,063	0,258	0,377	0,215	0,087
Ordem de H ₂				
0,062	0,089	0,318	0,215	0,316
0,062	0,089	0,140	0,214	0,495
0,062	0,088	0,480	0,216	0,154
0,062	0,089	0,217	0,215	0,417
0,062	0,089	0,092	0,214	0,543
Ordem de H ₂ O				
0,062	0,085	0,380	0,214	0,259
0,061	0,091	0,380	0,108	0,360
0,062	0,091	0,379	0,272	0,196
0,061	0,091	0,381	0,161	0,306
0,063	0,090	0,379	0,338	0,130

Tabela D.3.9: Catalisador de 0,36% Au/ZrO₂.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,062	0,091	0,380	0,212	0,255
0,135	0,095	0,384	0,209	0,177
0,038	0,089	0,377	0,214	0,282
0,094	0,093	0,381	0,211	0,221
0,201	0,096	0,386	0,207	0,110
Ordem de CO ₂				
0,062	0,091	0,379	0,212	0,256
0,063	0,183	0,377	0,214	0,163
0,061	0,058	0,380	0,211	0,290
0,062	0,124	0,378	0,213	0,777
0,064	0,259	0,378	0,214	0,085
Ordem de H ₂				
0,062	0,091	0,379	0,213	0,255
0,062	0,091	0,177	0,212	0,458
0,062	0,091	0,556	0,213	0,078
0,062	0,091	0,261	0,212	0,374
0,062	0,092	0,118	0,212	0,516
Ordem de H ₂ O				
0,061	0,092	0,381	0,211	0,255
0,062	0,091	0,380	0,108	0,359
0,061	0,092	0,379	0,271	0,197
0,061	0,091	0,379	0,162	0,307
0,062	0,091	0,380	0,337	0,130

Tabela D.3.10: Catalisador de 1,75% Au/ZrO₂.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,064	0,088	0,375	0,215	0,258
0,138	0,091	0,379	0,213	0,179
0,040	0,087	0,374	0,216	0,283
0,096	0,089	0,378	0,214	0,223
0,204	0,092	0,379	0,212	0,113
Ordem de CO ₂				
0,064	0,088	0,377	0,215	0,256
0,064	0,181	0,375	0,216	0,164
0,064	0,055	0,376	0,215	0,290
0,064	0,122	0,374	0,216	0,224
0,065	0,256	0,372	0,218	0,089
Ordem de H ₂				
0,064	0,088	0,375	0,216	0,257
0,063	0,089	0,174	0,215	0,459
0,064	0,087	0,548	0,216	0,085
0,064	0,088	0,257	0,215	0,376
0,063	0,089	0,114	0,215	0,519
Ordem de H ₂ O				
0,064	0,089	0,375	0,215	0,257
0,064	0,088	0,375	0,111	0,362
0,064	0,088	0,375	0,275	0,198
0,064	0,088	0,375	0,165	0,308
0,064	0,088	0,375	0,340	0,133

Tabela D.3.11: Catalisador de 1,48% Au/ZnO.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,067	0,086	0,373	0,218	0,256
0,139	0,089	0,378	0,214	0,180
0,041	0,086	0,374	0,217	0,282
0,098	0,088	0,376	0,215	0,223
0,206	0,090	0,379	0,213	0,112
Ordem de CO ₂				
0,066	0,086	0,373	0,218	0,257
0,067	0,179	0,373	0,218	0,163
0,066	0,052	0,374	0,217	0,291
0,067	0,120	0,373	0,218	0,222
0,067	0,255	0,373	0,218	0,087
Ordem de H ₂				
0,065	0,087	0,375	0,217	0,256
0,064	0,088	0,173	0,216	0,459
0,066	0,087	0,551	0,217	0,457
0,065	0,087	0,257	0,216	0,375
0,064	0,088	0,114	0,215	0,519
Ordem de H ₂ O				
0,066	0,086	0,374	0,217	0,257
0,067	0,085	0,372	0,114	0,362
0,066	0,087	0,374	0,276	0,197
0,067	0,086	0,373	0,167	0,307
0,065	0,087	0,375	0,341	0,132

Tabela D.3.12: Catalisador de 3,55% Au/ZnO.

P _{CO} (atm)	P _{CO₂} (atm)	P _{H₂} (atm)	P _{H₂O} (atm)	P _{Ar} (atm)
Ordem de CO				
0,065	0,087	0,376	0,216	0,256
0,140	0,090	0,378	0,214	0,178
0,041	0,087	0,374	0,217	0,281
0,098	0,088	0,376	0,215	0,223
0,206	0,091	0,379	0,213	0,111
Ordem de CO ₂				
0,065	0,087	0,375	0,216	0,257
0,065	0,181	0,374	0,216	0,164
0,065	0,054	0,375	0,216	0,290
0,065	0,121	0,374	0,216	0,224
0,066	0,256	0,374	0,217	0,087
Ordem de H ₂				
0,065	0,087	0,375	0,216	0,257
0,065	0,088	0,173	0,215	0,459
0,066	0,087	0,550	0,217	0,080
0,065	0,088	0,257	0,216	0,374
0,064	0,088	0,114	0,215	0,519
Ordem de H ₂ O				
0,065	0,088	0,376	0,216	0,255
0,066	0,086	0,374	0,113	0,361
0,064	0,088	0,376	0,274	0,198
0,066	0,087	0,374	0,166	0,307
0,064	0,089	0,377	0,339	0,131

APÊNDICE

Water-Gas Shift Reaction over Supported Au Nanoparticles

Mayank Shekhar^a, Wen-Sheng Lee^a, M. Cem Akatay^b, Leonardo Maciel^a, Wenjie Tang^c, Jeffrey T. Miller^d, Matthew Neurock^c, W. Nicholas Delgass^a, Fabio H. Ribeiro^a

^aSchool of Chemical Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907 (USA),

^bSchool of Materials Engineering, Purdue University, West Lafayette, IN 47907 (USA),

^cDepartment of Chemical Engineering, University of Virginia, Charlottesville, VA 22904 (USA).

^dSciences and Engineering Division, Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439 (USA)

Corresponding Author:

Fabio H. Ribeiro

fabio@purdue.edu

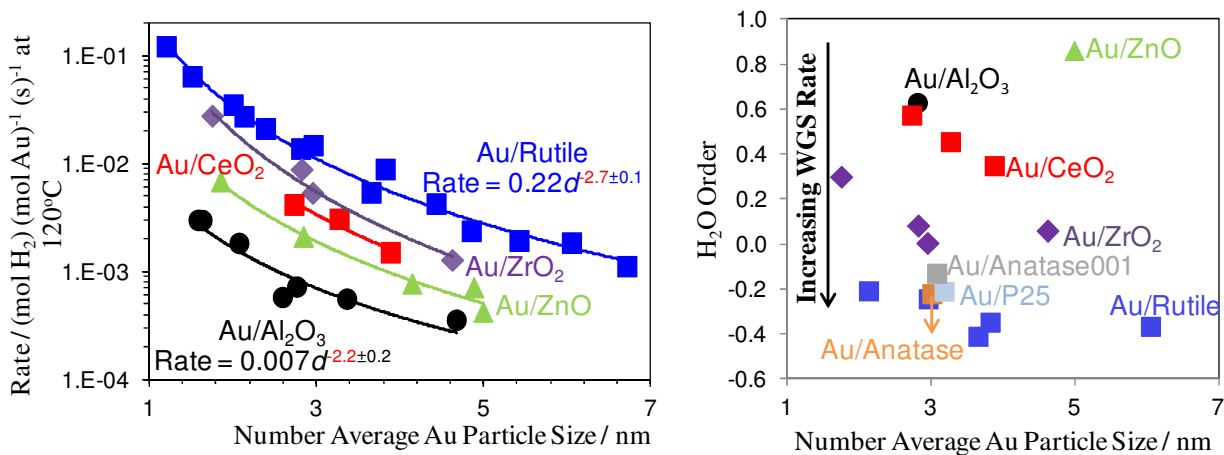
School of Chemical Engineering, Purdue University, 480 Stadium Mall Drive, West Lafayette, IN 47907-2100 (USA).

Tel: (765) 494-7799

OBS : A ser publicado JACS-Journal of the American Chemical Society

Graphical abstract

The water-gas shift reaction rate per total mole of Au for Au/Anatase ~ Au/Anatase001 ~ Au/P25 ~ Au/P25-WGC ~ Au/Rutile > Au/ZrO₂ > Au/CeO₂ > Au/ZnO and varies with the number average Au particle size (d) as $\sim d^{-3}$. Therefore, the dominant active sites of these catalysts are the low coordinated metallic corner Au. Based on experimental results on the variations in H₂O order for various supports and computational results, it is concluded that the support participates in activating H₂O.



Abstract

The water-gas shift (WGS) reaction rate per total mole of Au at 120 °C, 6.8% CO, 21.9% H₂O, 8.5% CO₂, 37.4% H₂ for Au/Anatase ~ Au/Anatase001 (uniform anatase TiO₂ single crystals with 64 per cent of the more reactive {001} facets) ~ Au/P25 ~ Au/P25-WGC (obtained from the World Gold Council) ~ Au/Rutile > Au/ZrO₂ > Au/CeO₂ > Au/ZnO when compared at the same number average Au particle size (d) and varies as $\sim d^3$. From high resolution transmission electron microscopy images, the geometry of Au nanoparticles on these catalysts resembled truncated cubo-octahedrons. A physical model of Au nanoparticles as truncated cubo-octahedrons was used to calculate that the fraction of surface, perimeter and corner sites to the total Au sites vary as $d^{0.7}$, $d^{1.8}$ and $d^{2.9}$, respectively. Thus, the variation in the WGS reaction rate per total mole of Au ($\sim d^3$) correlates well with the corner sites ($d^{2.9}$) allowing us to determine that the dominant active sites for these catalysts are the low coordinated metallic corner Au sites. In addition, the apparent H₂O order decreases and the apparent activation energy increases and correlates with the WGS reaction rate per total mole of Au for Au nanoparticles supported on anatase, anatase001, P25, rutile, ZrO₂, CeO₂, ZnO and Al₂O₃ at near 120 °C. Computational results show that the H₂O activation barrier on rutile sites adjacent to Au (0.25 eV) is lower than on corner sites of unsupported Au nanoparticles (1.48 eV) and clean rutile TiO₂ (110) surface (0.33 eV). From these data we conclude that the support participates in activating the water in the WGS reaction.