

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA: OPERAÇÃO PERIÓDICA
INTERCALANDO REAÇÃO DE REFORMA E REATIVAÇÃO DO CATALISADOR**

MARÍLIA DE OLIVEIRA CAMARGO

Maringá – PR – Brasil
Março de 2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REFORMA DO ETANOL COM VAPOR D'ÁGUA: OPERAÇÃO PERIÓDICA
INTERCALANDO REAÇÃO DE REFORMA E REATIVAÇÃO DO CATALISADOR**

Marília de Oliveira Camargo
Engenheira Química, UEM, 2017
Orientador: Prof. Dr. Marcos de Souza

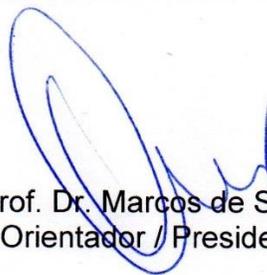
Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil
Março de 2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Marília de Oliveira Camargo perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 29 de março de 2019.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcos de Souza
Orientador / Presidente



Prof.ª Dr.ª Isabela Dancini Pontes
Membro



Prof. Dr. Paulo Eduardo Polon
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Camargo, Marília de Oliveira

C172r Reforma do etanol com vapor d'água: operação periódica
intercalando reação de reforma e reativação do catalisador /
Marília de Oliveira Camargo. -- Maringá, 2019.

96f. : il. color., figs., tabs.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcos de Souza.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá,
Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Área de
Concentração: Desenvolvimento de Processos, 2019.

1. Operação periódica. 2. Coque. 3. Regeneração *in situ*. 4.
Atividade catalítica. 5. Reforma de etanol. I. Souza, Marcos
de, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química - Área de Concentração:
Desenvolvimento de Processos. III. Título.

CDD 21.ed. 660.2995

AHS-CRB-9/1065

Reforma do etanol com vapor d'água: operação periódica intercalando reação de reforma e reativação do catalisador

Autora: Marília de Oliveira Camargo

Orientador: Prof. Dr. Marcos de Souza

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46; Sala 10; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 29 de março de 2019.

RESUMO

O H_2 é uma molécula base para a indústria química e tem sido estudado na aplicação em células a combustíveis para geração de energia elétrica em um processo sem emissão de poluentes. Ademais, o hidrogênio pode ser obtido a partir de combustíveis renováveis. Pensando na produção de hidrogênio a partir de reações de reforma, o reuso de catalisadores encaixa-se como uma abordagem que impacta positivamente na redução de rejeitos e na diminuição de custos operacionais. Nesta dissertação, a operação periódica de reações com gaseificação *in situ* entre as reações foi desenvolvida em um leito fixo. A reação de reforma de etanol com vapor d'água foi conduzida com N_2 como gás de arraste. Todas as reações foram feitas com catalisador Cu-Ni (1 % e 5 % em massa)/ $Na_2O-Nb_2O_5$ (0,1 % em massa de Na_2O) usando-se velocidade espacial de $70 \text{ dm}^3/\text{g.h}$, 1,5 g de catalisador e $H_2O:N_2:C_2H_6O$ com razão molar 10:2,5:1. O catalisador fresco foi caracterizado por DRX, espectroscopia de absorção atômica, MEV, adsorção e dessorção de N_2 , DTP- NH_3 e RTP. O objetivo dos testes catalíticos foi avaliar a reativação do catalisador exausto. Após a primeira reação (etapa 1) diferentes formas de reativação do catalisador foram executadas (etapa 2 ou gaseificação): vapor d'água, mistura H_2-N_2 ou ar sintético, em diferentes temperaturas. A etapa de gaseificação foi seguida de novo teste catalítico (etapa 3) para avaliar a atividade e a seletividade do catalisador regenerado. Caracterizações como espectroscopia Raman, OTP, adsorção e dessorção de N_2 e RTP foram realizadas após a etapa 1 e após a etapa 2. A etapa 2 com ar sintético removeu totalmente o carbonáceo formado durante a etapa 1, porém, houve queda na produção de gases de reforma na etapa 3. A etapa 2 com mistura H_2-N_2 não removeu totalmente o coque formado durante a reação, mas a etapa 3 apresentou maior razão CO_2/CO do que a etapa 1. A etapa 2 com vapor d'água não removeu os depósitos carbonáceos, mas a etapa 3 apresentou seletividade similar à seletividade da etapa 1. Essa abordagem e a que utilizou mistura de H_2-N_2 , ambas realizadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, foram as mais promissoras dentre as estudadas nesse trabalho. A remoção do coque é um processo criterioso, dependendo tanto do agente gaseificante como da temperatura de regeneração.

Palavras-chave: operação periódica, coque, regeneração *in situ*, atividade catalítica, reforma de etanol.

Ethanol steam reforming: periodic assessment with reforming reaction and catalyst reactivation

Author: Marília de Oliveira Camargo

Supervisor: Prof. Dr. Marcos de Souza

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Colombo Avenue, 5790, Building E-46, Room 10; ZIP 87020-900 – Maringá-PR-Brazil, presented on March 29th, 2019.

ABSTRACT

The H₂ is a building block molecule for chemical industry and has been studied in fuel cells application for energy generation in a process without pollutants emission. Furthermore, the hydrogen can be obtained from renewable fuels. Thinking in hydrogen production from reforming reactions, the catalyst reuse is an approach that impacts positively in waste reduction and in the decrease of operational costs. In this thesis, the periodic assessment of reactions with *in situ* gasification midway was conducted in a fixed bed. The ethanol steam reforming was conducted with N₂ as carrier gas. All of reactions were performed on Cu-Ni (1 % and 5 % weight)/Na₂O-Nb₂O₅ (0.1 % weight Na₂O) catalyst using space velocity of 70 dm³/g.h, 1.5 g of catalyst and H₂O:N₂:C₂H₆O with molar ratio of 10:2.5:1. The fresh catalyst was characterized by XRD, atomic absorption spectroscopy, SEM, N₂ adsorption and desorption, NH₃-TPD and TPR. The goal of the catalytic runs was to evaluate the reactivation of the spent catalyst. After the first run (1st step) different approaches of reactivation were studied (2nd step or gasification): steam, H₂-N₂ mixture or synthetic air, with different temperatures. The gasification step was followed by a new run (3rd step) in order to evaluate the activity and selectivity of the regenerated catalyst. Characterizations such as Raman spectroscopy, TPO, adsorption and desorption of N₂ and TPR were carried out after the 1st step and after the 2nd step. The 2nd step with synthetic air completely removed the carbonaceous formed during the 1st step, however, there was a reduction in the reforming gas production during the 3rd step. The 2nd step with H₂-N₂ mixture did not completely removed the coke deposited during the reaction, but the 3rd step showed higher CO₂/CO ratio than the 1st step. The 2nd step with steam did not removed the carbonaceous deposits, but the 3rd step showed selectivity near the 1st step selectivity. This approach and the one that used H₂-N₂ mixture, both conducted with 500 °C, were the most promising among the tests studied in this work. The coke removal is a judicious process, that depends as the gasifying agent as the regeneration temperature.

Keywords: periodic assessment, coke, *in situ* regeneration, catalytic activity, ethanol reforming.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Reações de Reforma do Etanol	3
2.2	Desativação Catalítica	8
2.3	Regeneração de Catalisador Exausto	10
2.4	Recuperação da Atividade Catalítica	10
2.5	Técnicas de Caracterização	15
2.5.1	Análise Elementar	15
2.5.2	Análise Textural	16
2.5.3	Difração de Raios X	18
2.5.4	Análises Térmicas	19
2.5.5	Espectroscopia Raman	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	Síntese do Catalisador	22
3.2	Espectroscopia de Absorção Atômica	22
3.3	Análise Textural	23
3.4	Reação de Redução com Temperatura Programada	23
3.5	Unidade Multipropósito	24
3.6	Difração de Raios X	26
3.7	Espectroscopia Raman	26
3.8	Ensaio Reacionais	26
3.8.1	Módulo Reacional 2	27
3.8.2	Descrição da Operação Periódica	31
3.8.3	Análises Cromatográficas	31
3.8.4	Ensaio Reacionais Realizados	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Caracterização do catalisador fresco	36
4.2	Estudo do catalisador durante e após a etapa 1 – Módulo reacional 2	40
4.3	Ensaio 3	49

4.4	Ensaio 4.....	52
4.5	Ensaio 5.....	54
4.6	Ensaio 6.....	57
4.7	Ensaio 7.....	58
4.8	Ensaio 8.....	60
4.9	Ensaio 9.....	62
4.10	Ensaio 10.....	64
4.11	Ensaio 11, 12 e 13.....	66
4.12	Comparação entre os ensaios.....	69
5	CONCLUSÃO.....	74
6	REFERÊNCIAS.....	76
7	ANEXOS.....	84
7.1	Módulo Reacional 1.....	84
7.2	Teste no Módulo Reacional 1.....	86
7.3	Detalhes dos Ensaio no Módulo Reacional 2.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Reações envolvidas na reforma de etanol com vapor d’água. FONTE: Adaptado de Contreras <i>et al.</i> (2014).	5
Figura 2 – Reforma do etanol com vapor d’água sobre catalisador Ni (10 % m.)-Cu (1 % m.)/ Nb_2O_5 ; razão molar água/etanol 10/1; velocidade espacial 70 $\text{dm}^3/\text{h.g}$. FONTE: Adaptado de Furtado <i>et al.</i> (2009).	7
Figura 3 – Imagem obtida por MET de catalisador Cu-Ni/ Nb_2O_5 - Na_2O após 8 horas de reação de reforma de etanol com vapor d’água usando 450 °C, pressão atmosférica e velocidade espacial de 70 $\text{dm}^3/\text{h.g}$. Adaptado de Dancini-Pontes <i>et al.</i> (2015).	9
Figura 4 – Atividade em função do tempo. Fonte: (FOGLER, 2002)	11
Figura 5 – Efeito da temperatura de regeneração na conversão de etanol a 350 °C e velocidade espacial de 480 $\text{dm}^3/\text{h.g}$. Fonte: Adaptado de Roh <i>et al.</i> (2006).	11
Figura 6 – Conversão de metanol em CuO/ CeO_2 a 300 °C; a duração de cada parada é mostrada. Fonte: Adaptado de Tonelli <i>et al.</i> (2015).	12
Figura 7 – Tratamento regenerativo com CO_2 sobre catalisadores Ni/ La_2O_3 e Ni/ Y_2O_3 durante reforma de etanol com vapor d’água: T = 600 °C; VSHG = 8100 h^{-1} ; etanol/água = 1/1,6 mol/mol. FONTE: Adaptado de Bednarczuk, de la Piscina e Homs (2015).	13
Figura 8 – Distribuição de produtos e conversão de etanol na reforma a vapor de etanol com monólito de cordierita recoberto com com Rh/ SiCeO_2 (0,87 g/in^3); razão molar água/etanol = 3,5/1; velocidade espacial = 37,976 h^{-1} . Adaptado de Moraes <i>et al.</i> (2018).	15
Figura 9 – Fluxograma da unidade multipropósito.	24
Figura 10 – Fluxograma do módulo reacional 2.	27
Figura 11 – Reator utilizado no módulo reacional 2. 1: tampa inferior; 2: tampa superior; 3: poço do termopar; 4: peneiras; 5.1 e 5.2: volume reservado para o vidro; 6.1 e 6.2: volume das peneiras; 7: volume do catalisador.	29
Figura 12 – Junta feita para a tampa de um dos lados do reator.	29
Figura 13 – (a) Pilão utilizado para preparar grãos de vidro. (b) Vidro após uma reação: (1) vidro utilizado a jusante do reator (2) vidro utilizado a montante do reator.	30
Figura 14 – Difratograma de raios X do catalisador CNN fresco.	36
Figura 15 – Isotermas de adsorção (●) e dessorção (■) de nitrogênio dos materiais NC1v, NC2v e CNN.	37
Figura 16 – Micrografia do catalisador CNN obtido por microscopia eletrônica de varredura (ampliação de 2000 vezes).	38
Figura 17 – Análise de DTP- NH_3 dos materiais NC2v e CNN.	39
Figura 18 – Gráfico obtido pela reação RTP do catalisador CNN calcinado.	40
Figura 19 – Quantidade de componente na saída por quantidade de etanol na entrada para ensaio com catalisador fresco (a) ensaio 1 (b) ensaio 2.	42
Figura 20 – Concentração molar (a) no ensaio 1 e (b) no ensaio 2.	43
Figura 21 – Conversão de etanol (a) no ensaio 1 e (b) no ensaio 2.	44
Figura 22 – Perda de carga no sistema reacional durante o ensaio 1 e ensaio 2.	45
Figura 23 – Leituras de espectroscopia Raman do catalisador após ensaio 1.	46
Figura 24 – Gráfico obtido pela reação OTP do catalisador CNN exausto.	47

Figura 25 – Gráfico obtido pela reação RTP do catalisador CNN exausto.	48
Figura 26 – Ensaio 3, gaseificação com vapor d’água a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.	50
Figura 27 – Etapa 2 do ensaio 3.	51
Figura 28 – Ensaio 4, gaseificação com vapor d’água a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.	53
Figura 29 – Perda de carga na etapa 1 do ensaio 4.	54
Figura 30 – Ensaio 5, gaseificação com vapor d’água a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.	55
Figura 31 – Ensaio 6, gaseificação com vapor d’água a 450 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.	57
Figura 32 – Ensaio 7, gaseificação com mistura H ₂ -N ₂ a 650 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.	59
Figura 33 – Ensaio 8, gaseificação com mistura H ₂ -N ₂ a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.	61
Figura 34 – Ensaio 9, gaseificação com ar sintético a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.	63
Figura 35 – Ensaio 10, gaseificação com ar sintético a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.	65
Figura 36 – Gráfico obtido por espectroscopia Raman dos catalisadores após ensaios 1 (exausto) 11 (H ₂ O 500 °C), 12 (H ₂ 500 °C), 13 (ar 500 °C).	67
Figura 37 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 no ensaio 4.	70
Figura 38 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 no ensaio 6.	70
Figura 39 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 no ensaio 7.	71
Figura 40 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 no ensaio 8.	71
Figura 41 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 no ensaio 10.	72
Figura 42 – Fluxograma do módulo reacional 1.	84
Figura 43 – Reatores disponíveis para o módulo reacional 1.	85
Figura 44 – Resistência improvisada para o módulo reacional 1.	86
Figura 45 – Teste no módulo reacional 1: reação a 450 °C, etanol-água com razão molar 1:10 e velocidade espacial de 185 dm ³ /h.g (a) Vazões e (b) Conversão de etanol.	87
Figura 46 – Operação periódica intercalando reação a 450 °C com gaseificação com H ₂ -N ₂ a 650 °C.	88
Figura 47 – Sinal (mV) versus tempo (minutos) obtido pela cromatografia de amostra gasosa durante primeiros minutos de ativação.	91
Figura 48 – Sinal (mV) versus tempo (minutos) obtido pela cromatografia da quinta amostra gasosa da etapa 3 do ensaio 4.	91
Figura 49 – Sinal (mV) versus tempo (minutos) obtido pela cromatografia da quinta amostra líquida da etapa 3 do ensaio 4.	92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Ensaios realizados e descrição da etapa de gaseificação dos ensaios.	33
Tabela 2 – Concentração mássica do catalisador CNN obtida por espectroscopia de absorção atômica.	36
Tabela 3 – Análise textural dos materiais NC1v, NC2v e CNN.	37
Tabela 4 – Acidez obtida pela análise DTP-NH ₃	39
Tabela 5 – Seletividade no ensaio 3.	51
Tabela 6 – Seletividade no ensaio 4.	54
Tabela 7 – Seletividade no ensaio 5.	56
Tabela 8 – Seletividade no ensaio 6.	58
Tabela 9 – Seletividade no ensaio 7.	60
Tabela 10 – Seletividade no ensaio 8.	62
Tabela 11 – Seletividade no Ensaio 9.	64
Tabela 12 – Seletividade no ensaio 10.	66
Tabela 13 – Vazões na etapa 2 dos ensaios 11, 12 e 13.	67
Tabela 14 – I _D /I _G dos catalisadores após ensaios 1, 11, 12 e 13 obtida pela análise de espectroscopia Raman.	68
Tabela 15 – Análise textural dos catalisadores após ensaios 1, 11,12 e 13.	68
Tabela 16 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 para os ensaios 4, 6, 7, 8 e 10.	69
Tabela 17 – Vazão e concentração de redutor durante ativação nas repetições da etapa 1.	90
Tabela 18 – Vazão de reagentes e média de Q _i nas repetições da etapa 1.	90

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Na atual situação mundial de crescimento, elevada demanda por combustíveis, esgotamento de recursos naturais e penalização do meio ambiente, imperam a necessidade da diversificação da matriz energética e principalmente a procura por combustíveis que sejam renováveis. Nesse sentido há o desenvolvimento de processos que produzem hidrogênio. Essa molécula vem sendo estudada para aplicação em células a combustível autônomas, já que a combustão do H₂ não produz CO₂ nem outros compostos tóxicos, emitindo apenas vapor d'água (HOSSEINI e WAHID, 2016). Adicionalmente, durante a combustão, o hidrogênio produz duas vezes mais energia por massa em comparação com combustíveis convencionais (TONELLI *et al.*, 2015). Hidrocarbonetos e álcoois são utilizados como fontes de hidrogênio, já que a estocagem e manipulação dos mesmos é mais simples quando comparada com a infraestrutura necessária quando se utiliza o hidrogênio (LINDSTRÖM e PETTERSSON, 2001). Já que a quantidade de fontes a partir das quais é possível produzir hidrogênio é imensa, o mesmo é considerado um combustível universal (HOLLADAY *et al.*, 2009).

Dentre os diversos sistemas para produzir hidrogênio, a reforma de hidrocarbonetos é uma metodologia bem estabelecida e com alcance de alta eficiência. Também há tecnologias que utilizam matérias-primas tais como biomassa, carboidratos e água (HOLLADAY *et al.*, 2009). A produção de hidrogênio a partir de fontes não renováveis é dominante no mundo. 96% da produção mundial utiliza combustíveis fósseis, emitindo grande quantidade de dióxido de carbono (OECD/IEA, 2009 *apud* ABÁNADES; RUBBIA; SALMIERI, 2013). Assim, a busca por tecnologias que se utilizem de matérias-primas renováveis e que sejam menos poluentes faz-se necessária.

Como o bioetanol é uma fonte renovável e é produzido a partir de biomassa, a produção líquida de CO₂ é quase nula (HOTZA e DINIZ DA COSTA, 2008). Dessa forma, o CO₂ emitido durante a reforma de etanol é reciclado na cultura de cana-de-açúcar, a matéria-prima para produção do etanol no Brasil. Além disso, este álcool tem elevada razão hidrogênio carbono, baixa temperatura de ebulição, baixa temperatura para conversão de hidrogênio, alta solubilidade em água, facilidade de transporte a temperatura ambiente, não possui compostos de enxofre e não é tóxico (VICENTE *et al.*, 2014; SUN *et al.*, 2017; VERAS *et al.*, 2017).

O Brasil figura entre os maiores produtores de etanol no panorama mundial. Segundo a OECD-FAO (Organization of Economic Co-operation Development e Food and Agriculture Organization) entre 2012 e 2014 o Brasil foi responsável por ¼ da produção mundial de álcool etílico (OECD/FAO, 2015). Estima-se a produção de 29,9 bilhões de litros de etanol nacional para a safra 2018/2019 (MAPA, 2018). A produção de etanol e biodiesel tende a aumentar ao longo dos próximos anos. A produção mundial de etanol em 2026 é calculada em 136,8 bilhões de litros (OECD/FAO, 2017).

No entanto, um empecilho onipresente na catálise é a desativação catalítica, que é a perda da atividade catalítica à medida que a reação ocorre. A mortalidade do catalisador depende da reação: dura em torno de segundos em reações de craqueamentos ou pode durar anos na reação de síntese de amônia (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015). É inevitável que o catalisador se torne inativo e quando ele assim o faz, ele é substituído por um catalisador fresco e o catalisador inativo é descartado como resíduo sólido. Este descarte se enquadra na disposição de rejeitos industriais perigosos (SINGH, 2009). Nesse sentido, o descarte de catalisadores exausto consiste tanto em um problema econômico como ambiental. Dentre as abordagens para a questão da disposição do catalisador exausto há: regeneração do catalisador exausto, recuperação dos metais preciosos, uso em outros processos químicos e tratamento seguido de produção de um novo catalisador (HAGHLESAN e ALIZADEH, 2016).

Já que catalisadores para reforma de etanol com vapor d'água são suscetíveis à desativação, pode-se tentar regenerar o catalisador. As regenerações (gaseificações) podem ser feitas com H_2 , CO_2 , O_2 ou vapor d'água. Catalisadores à base de Rh destinados à reforma de etanol com vapor d'água já foram regenerados com O_2 (ROH *et al.*, 2006) e com vapor d'água (MORAES *et al.*, 2018). No entanto a escassez e o elevado preço de metais nobres tornam a aplicação dos mesmos restritiva. Como opção, o Ni cumpre o requisito de ser ativo na reação e é economicamente mais disponível. Além disso, a performance reacional pode ser melhorada com a adição de Cu ao catalisador (NICHELE *et al.*, 2015).

O objetivo desta dissertação é realizar operação periódica *in situ* da reforma do etanol com vapor d'água, visando analisar a variação da atividade do catalisador ao longo do seguinte processo cíclico: teste reacional inicial com o catalisador fresco, regeneração do catalisador com diferentes agentes gaseificantes e outro teste reacional. Para tal, o catalisador Ni-Cu/ Nb_2O_5 dopado com Na_2O (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015; ALVES DA SILVA *et al.*, 2016) será empregado na reação de reforma de etanol com vapor d'água.

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, os objetivos específicos foram assim definidos:

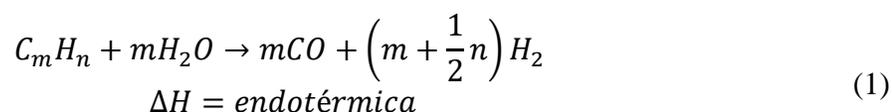
- Adaptar módulo reacional para realizar os testes catalíticos;
- Avaliar a influência do tipo de gaseificação na regeneração do catalisador desativado;
- Determinar se houve remoção de coque com a gaseificação;
- Avaliar a possibilidade de um novo teste reacional com o catalisador exausto após passar por gaseificação.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

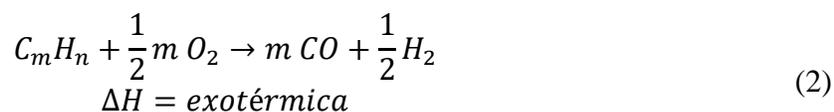
2.1 Reações de Reforma do Etanol

Basicamente, há três maneiras de produzir hidrogênio a partir de hidrocarbonetos: reforma com vapor d'água, oxidação parcial e reforma autotérmica. Holladay *et al.* (2009) comparam estes métodos em seu trabalho. A reforma com vapor d'água é o método mais utilizado industrialmente, não requer O₂, opera nas temperaturas mais baixas e tem a maior proporção H₂/CO para a produção de H₂. No entanto é a tecnologia que possui as maiores emissões. A oxidação parcial utiliza calor da combustão controlada, não requer catalisador e tem maior tolerância ao enxofre do que os outros processos. Algumas das desvantagens são a baixa proporção H₂/CO e temperaturas muito altas de operação. A reforma autotérmica utiliza a oxidação parcial para providenciar o calor e a reforma a vapor para aumentar a produção de hidrogênio, resultando em um processo quase termodinamicamente neutro. Contudo, a reforma autotérmica requer alimentação de O₂ puro ao reator. Segundo os autores, as reações envolvidas podem ser generalizadas, como descrito a seguir.

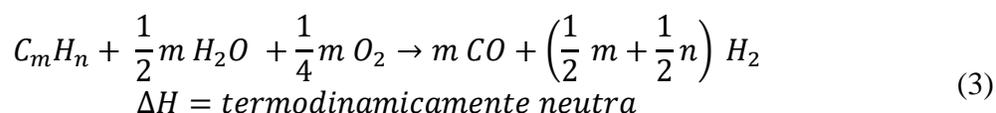
Reforma com vapor d'água:



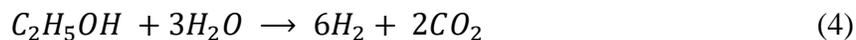
Oxidação Parcial:



Reforma Autotérmica:

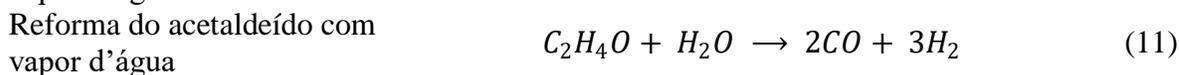
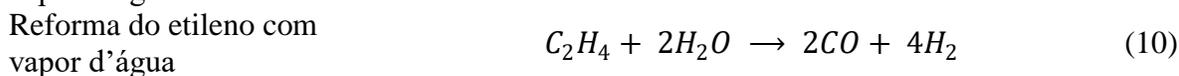
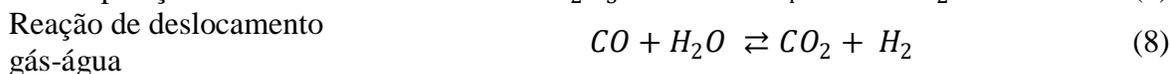
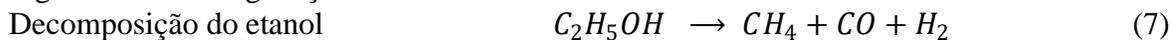
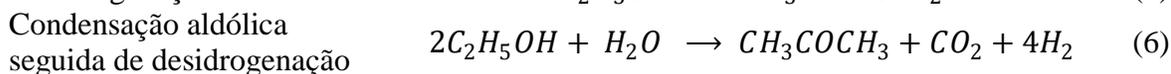
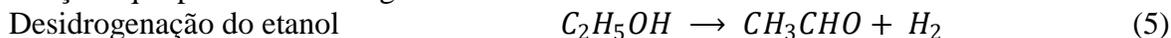


A reforma de etanol com vapor d'água possui a seguinte reação estequiométrica:

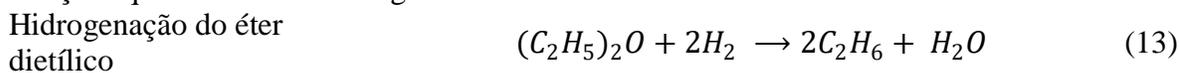


Há vários passos para a superfície catalítica nessa reação: (i) desidrogenação do etanol; (ii) a quebra de ligações C-C de intermediários para produzir CO e CH₄; (iii) reforma com vapor d'água de produtos com um carbono para gerar hidrogênio adicional (CHIOU *et al.*, 2012). Portanto, muitos caminhos reacionais ocorrem, gerando outros produtos. A rede de reações pode ser assim descrita (MATTOS *et al.*, 2012; MONTERO *et al.*, 2015; NICHELE *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2017):

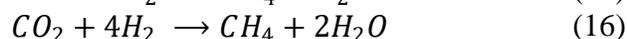
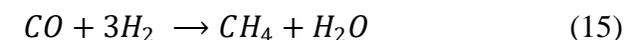
Reações que produzem hidrogênio:



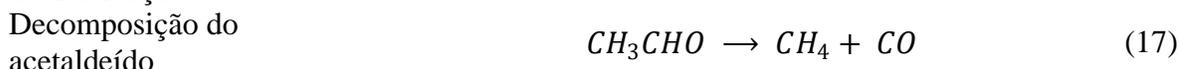
Reações que consomem hidrogênio:



Metanação:



Outras reações:



Além de reações que produzem e consomem hidrogênio, há reações indesejadas que contribuem para a desativação do catalisador por formação de coque. As reações intermediárias durante a reforma de etanol com vapor d'água responsáveis pela deposição de carbonáceos na superfície catalítica podem ser descritas como (FIERRO; AKDIM; MIRODATOS, 2003 *apud* SHARMA *et al.*, 2017; MONTERO *et al.*, 2014):

Desidrogenação do etano	$C_2H_6 \rightarrow 3H_2 + 2C$	(19)
Polimerização do etileno	$C_2H_4 \rightarrow \text{Oligômeros} \rightarrow \text{Coque}$	(20)
Desidrogenação do etileno	$C_2H_4 \rightarrow 2H_2 + 2C$	(21)
Desidrogenação do metano	$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$	(22)
Reação de Boudouard	$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$	(23)
Hidrogenação do CO	$CO + H_2 \rightarrow H_2O + C$	(24)
Hidrogenação do CO ₂	$CO_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O + C$	(25)

Pode-se ter uma ideia geral do mecanismo das reações anteriormente citadas no diagrama da Figura 1.

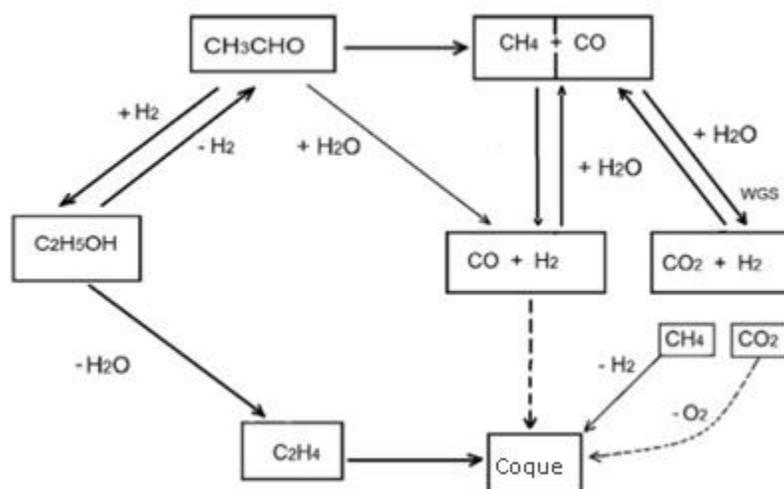


Figura 1 – Reações envolvidas na reforma de etanol com vapor d'água. FONTE: Adaptado de Contreras *et al.* (2014).

Portanto, a distribuição de produtos na reforma de etanol com vapor d'água depende das condições de operação e do catalisador.

Quando a fase ativa do catalisador sofre desativação severa por coque, pode-se empregar um catalisador bimetálico ou pode-se trabalhar com suporte ativo para a reação. A dopagem com cobre ajusta as propriedades das partículas de níquel e muda a afinidade do mesmo com o carbono (FIERRO; AKDIM; MIRODATOS, 2003). Liu *et al.* (2011) apontam que a dopagem de catalisadores de níquel suportado em óxido de cério com cobre promove a formação de liga Cu-Ni levando ao efeito de bloquear a agregação de partículas. Da Silva *et al.* (2014) comentam que partículas menores favorecem a reação de reforma do etanol, por se relacionarem com uma menor incidência de coque. Assim, a adição de Cu aumenta significativamente a conversão de etanol e seletividade em hidrogênio. Há produção moderada de CO, CO₂, CH₄ e CH₃CHO, sendo que os autores indicam que a desidrogenação do etanol predomina na temperatura de reação de 350 °C e

provavelmente é a primeira etapa na produção de hidrogênio. Sabe-se que o ao contrário do Ni, o Cu não quebra ligações C-C. No entanto, além de se relacionar ao bloqueio da agregação de partículas em catalisadores Ni-Cu (LIU *et al.*, 2011), o Cu é ativo na reação de deslocamento gás-água (ZHANG *et al.*, 2017).

Dancini-Pontes *et al.* (2015) estudaram a influência de gás inerte na reforma de etanol com vapor d'água. Catalisadores bimetálicos Cu-Ni/CeO₂ e Cu-Ni/Nb₂O₅-Na₂O foram avaliados na presença e ausência de N₂. A presença do inerte mostrou influência na conversão, ainda que pequena. Usando proporções etanol/água/nitrogênio = 1/10/2,5 e 8 horas de reação, a presença de N₂ aumentou levemente a conversão com catalisador Cu-Ni/CeO₂ enquanto o inerte provocou leve decréscimo na conversão com catalisador Cu-Ni/Nb₂O₅-Na₂O. Os autores indicam que o nitrogênio age removendo o coque menos denso da superfície catalítica de Cu-Ni/CeO₂.

No tocante à natureza do suporte, o uso de suporte ácido pode causar mais desidratação durante a reforma de etanol com vapor d'água, o que leva à maior tendência para formação de coque (ALONSO *et al.*, 2009). No trabalho de Alonso *et al.* (2009), catalisadores de Cu/Nb₂O₅ promovidos com Ru e Pt foram avaliados na reação de reforma de etanol com vapor d'água. A análise textural aponta queda significativa da área específica dos catalisadores, obtidos por impregnação úmida, em comparação com o material de partida, ácido nióbio. Os autores também inferem que a redução da acidez é causada pela presença dos óxidos metálicos, que ocupam os sítios ácidos do suporte, e pela redução do número de sítios, devido ao encolhimento da área específica do material impregnado em relação ao suporte.

Óxidos de terras raras são indicados como suportes de catalisador para o Ni, devido à capacidade redox e à capacidade de armazenar oxigênio. Um dos motivos é que suporte de catalisador com alta capacidade de armazenar oxigênio leva à oxidação dos depósitos carbonáceos na superfície do catalisador (SHARMA *et al.*, 2017). Catalisadores à base de céria são utilizados na reforma de hidrocarbonetos e na reação de deslocamento gás-água, aproveitando-se a capacidade da céria em variar seu estado de oxidação entre +3 e +4 (ZHOU e GORTE, 2008). Frusteri *et al.* (2006) apontam que no catalisador Ni/CeO₂ (30% em massa de Ni), destinado à reforma de etanol com vapor d'água, a formação de coque é devido à forte interação com espécies intermediárias de reação adsorvidas como aldeído ou etóxidos (CH₃CH₂O⁻). Xu *et al.* (2013) indicam Ni metálico e Ce³⁺ como componentes ativos do catalisador Ni/CeO₂ (0,21 mol de Ni/1 mol de Ce) na reforma de etanol com vapor d'água: a espécie Ce³⁺ facilita a decomposição da água com subsequente geração de grupo OH que são essenciais para reagir com C_xH e C_yO_zH e produzir CO₂ e H₂. O trabalho ainda aponta que o mecanismo de reação leva a CO₂ e H₂ predominantemente via a formação de espécies etóxido, acetato e carbonato.

Furtado *et al.* (2009) evidenciaram a importância do suporte na performance de catalisadores Ni-Cu (10% e 1% em massa respectivamente) e indicaram que há relação direta entre a acidez do suporte e a eficiência do catalisador. O trabalho mostra que a acidez do suporte promove a interação metal-suporte, que é uma etapa necessária para a síntese de um catalisador para a reforma do etanol com vapor d'água. Não obstante, os sítios ácidos não devem ser muito fortes, para evitar produtos de desidratação, como etileno e éter etílico. Pode-se ver na Figura 2 que além de formação H₂, CO, CO₂, CH₄ e C₂H₄O, há produtos como C₂H₄, C₂H₆ e C₄H₁₀O.

Segundo os autores, a queda na produção de eteno, isto é, desidratação do etanol, deve-se à desativação dos sítios ácidos. Após esta desativação, as outras reações têm suas velocidades levemente aumentadas. Uma melhor atividade com menor formação de coque é obtida quando há presença de sítios básicos no suporte (CONTRERAS *et al.*, 2014) ou sítios ácidos fracos e forte interação entre o metal e o suporte já que os sítios ácidos fortes providenciam a desidratação do etanol, promovendo o eteno (HE *et al.*, 2012).

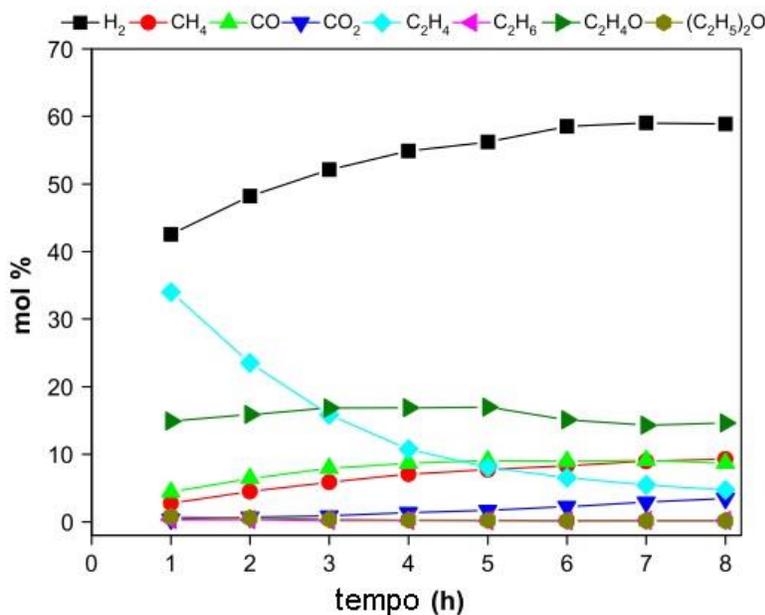


Figura 2 – Reforma do etanol com vapor d’água sobre catalisador Ni (10 % m.)-Cu (1 % m.)-Nb₂O₅ ; razão molar água/etanol 10/1; velocidade espacial 70 dm³/h.g. FONTE: Adaptado de Furtado *et al.* (2009).

Além de eteno, acetaldeído, hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, Erdohelyi *et al.* (2006) identificaram inúmeros produtos, em menores quantidades, na reforma de etanol com vapor d’água sobre catalisador 1% em massa Ir/CeO₂: acetona, crotonaldeído, benzeno, etano, metano, éter dietílico e acetato de etila. Sabe-se que sobre a superfície de CeO₂, o aldeído pode seguir diversos caminhos reacionais, como por exemplo a formação de crotonaldeído (IDRISS *et al.*, 1995). Esses produtos foram identificados em pequenas quantidades, sendo que todos eles possuíam seletividade inferior a 7 % após 110 min de reação. Essa foi conduzida a 500 °C, com alimentação com razão molar etanol/água de 1:3 e velocidade espacial de 0,006 dm³/h.g.

O método de preparação gera diferenças significativas nos catalisadores e por consequência influencia o mecanismo de reação. Alves da Silva *et al.* (2016) sintetizaram catalisadores de Cu-Ni (1% e 5% em massa) usando óxido de nióbio como precursor. Após a incorporação metálica,

observou-se uma redução da acidez nos catalisadores em comparação com o suporte, o que está de acordo com o trabalho de Alonso *et al.* (2009). O catalisador obtido pelo método de coprecipitação mostrou-se com sítios ácidos mais fracos com relação ao suporte, evidenciado na análise de dessorção de NH_3 com temperatura programada. Porém, os autores responsabilizam a diferença estrutural pela diminuição da força dos sítios ácidos. O catalisador obtido por coprecipitação foi o único, dentre os preparados, que obteve NbO_2 além de Nb_2O_5 . Sabe-se que em soluções ácidas contendo ácido oxálico há a presença de duas formas de espécies iônicas de oxalato de nióbio e o equilíbrio entre elas depende do pH, dentre outras variáveis (JEHNG e WACHS, 1991). No trabalho de Alves da Silva *et al.* (2016), o catalisador obtido por coprecipitação não formou CO nem C_2H_4 e apresentou estabilidade no teste a 500 °C, conduzido por 3 horas com razão molar água/etanol de 10/1, com N_2 como gás de arraste e com velocidade espacial de 37 $\text{dm}^3/\text{h.g}$.

2.2 Desativação Catalítica

Um problema inerente à catálise é a desativação, que é a perda de atividade catalítica que ocorre à medida que a reação se desenvolve sobre o catalisador. Tradicionalmente, a desativação pode ocorrer por: envenenamento, entupimento (formação de coque) ou sinterização (envelhecimento) (FOGLER, 2002). Há outras maneiras de perda de atividade e seletividade do catalisador. Pode haver perda de espécies ativas em cristais de óxidos de metais complexos, que podem ser decompostos em outros compostos pelo transporte por vapor; um catalisador de metal suportado pode ter decréscimo de atividade e seletividade ao formar liga com uma impureza metálica ou reagindo com o suporte (SATTERFIELD, 1980).

A sinterização, também referida como envelhecimento, se refere à diminuição de área ativa e à mudança da estrutura da superfície. Na desativação por entupimento há uma deposição física de substâncias formadas a partir da fase fluida, que passam a bloquear os sítios ativos e os poros do catalisador (SATTERFIELD, 1980; FOGLER, 2002). Muitas reações podem causar esse tipo de entupimento, porém ela é comumente observada em reações com hidrocarbonetos. Além disso, há fases ativas que são mais vulneráveis à formação de coque.

Pt, Rh e outros metais nobres apresentam boa atividade na reforma de etanol com vapor d'água (DAI *et al.*, 2018; MORAES *et al.*, 2018) mas o alto custo desses metais é um sério desestímulo. O Ni é uma alternativa mais atraente pela sua disponibilidade e menor custo. Todavia, esse metal é vulnerável à deposição de carbonáceos, já que a mobilidade do carbono em Ni não é tão baixa quanto o é nos metais nobres. Esse problema pode ser contornado com a utilização de um outro metal juntamente com o Ni. Há anos sabe-se que para a reforma de etanol com vapor d'água a adição de Cu em Ni diminui a deposição de coque, visto que a adição de cobre ao metal base retarda o processo de nucleação (BARTHOLOMEW, 2001).

Outra dificuldade em se lidar com reações suscetíveis à coqueificação é que a relação entre o conteúdo do coque e atividade é muito complexa: o coque não é uma substância bem definida, havendo significativas variações morfológicas em função do catalisador e da sua história e a

quantidade e o tipo de coque formado dependem da natureza química da alimentação e dos produtos formados (BUTT e PETERSEN, 1988).

Marschall e Mleczko (1999) obtiveram gás de síntese a partir da oxidação do metano. Mostrou-se por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) a formação de dois tipos de carbonáceos. O carbonáceo encapsulador forma uma casca acima dos sítios ativos de níquel. Esta desativação ocorre instantaneamente, mas mostrou-se reversível, após o tratamento da superfície com CO_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$. O carbonáceo filamentososo não resulta em desativação instantânea, mas os filamentos são frágeis e podem quebrar sobre stress mecânico no reator, resultando na perda de material ativo. Os autores também observaram por MET filamentos de carbonáceo rompidos.

Segundo Bartholomew (1982), citado por Argyle e Bartholomew (2015), há mais de uma espécie carbonácea possível na reforma com vapor d'água de hidrocarbonetos sobre catalisadores de Níquel. A lenta polimerização de espécies C_nH_m na superfície do Ni gera carbonáceo do tipo filme encapsulador, que gera desativação progressiva. A difusão de C através de cristalitos de Ni, nucleação e crescimento de filamentos com cristalito de Ni no topo gera carbonáceo do tipo filamentososo. O efeito não é desativar a superfície do Ni, mas pode haver desintegração do catalisador e aumento da perda de carga do sistema reacional.

No trabalho de Dancini-Pontes *et al.* (2015) há a formação de coque filamentososo sobre a superfície de $\text{CuNi/Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$. A imagem desta superfície obtida por MET (Figura 3) também mostrou que o filamento retira o cristalito da interface com o suporte e o desloca para a ponta. Os autores sugerem que no teste com N_2 , que foi levemente desfavorável para este catalisador, o arraste de filamentos com cristalito pelo gás inerte contribui para a desativação com o tempo.

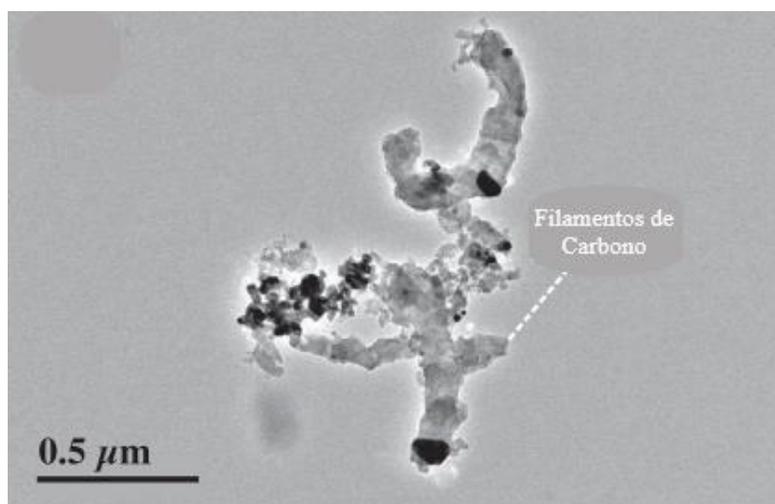
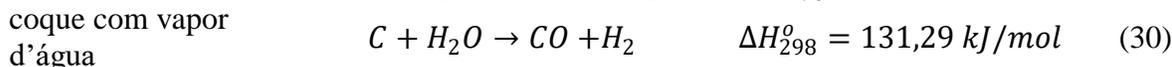
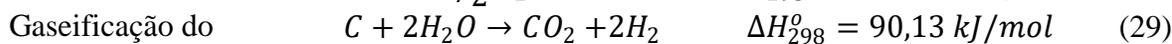
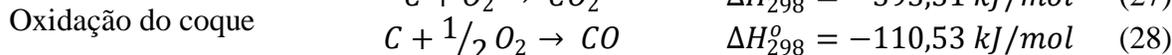
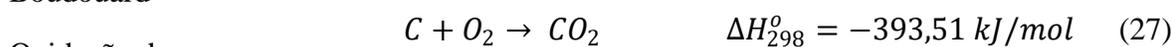


Figura 3 – Imagem obtida por MET de catalisador $\text{Cu-Ni/Nb}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ após 8 horas de reação de reforma de etanol com vapor d'água usando $450\text{ }^\circ\text{C}$, pressão atmosférica e velocidade espacial de $70\text{ dm}^3/\text{h.g}$. Adaptado de Dancini-Pontes *et al.* (2015).

2.3 Regeneração de Catalisador Exausto

A literatura aborda algumas formas para tentar eliminar o carbonáceo formado sobre a superfície catalítica durante a reação, como gaseificação com O_2 (MOELLER e BARTHOLOMEW, 1982; ROH *et al.*, 2006; PEREIRA *et al.*, 2008), com ar (FAUNGNAWAKIJ *et al.*, 2008; SANCHEZ e COMELLI, 2012; TONELLI *et al.*, 2015; ZHAO e LU, 2016), com CO_2 (CZERNIK *et al.*, 2002; ABBAS e WAN DAUD, 2009; BEDNARCZUK; DE LA PISCINA; HOMS, 2016), H_2 (FIGUEIREDO, 1982) ou vapor d'água (ZHANG e AMIRIDIS, 1998; AIELLO *et al.*, 2000; MORAES *et al.*, 2018). As reações envolvidas em tais processos são mostradas a seguir.



2.4 Recuperação da Atividade Catalítica

Quando a cinética e a atividade são separáveis, é possível estudar independentemente o decaimento da atividade do catalisador e a cinética de reação. Nesse caso, a atividade do catalisador no tempo t , $a(t)$ é expressa como a razão entre a velocidade de reação sobre um catalisador que tenha sido usado durante um tempo t e a velocidade de reação sobre um catalisador virgem ($t = 0$) (FOGLER, 2002), segundo a equação 32.

$$a(t) = \frac{-r'_A(t)}{-r'_A(t=0)} \quad (32)$$

Como há diminuição de sítios ativos acessíveis para a reação durante o decaimento do catalisador, a atividade diminui com o tempo, em uma curva típica mostrada na Figura 4. Uma variedade de mecanismos para explicar e modelar a desativação de catalisadores pode ser encontrada no trabalho de Butt e Petersen (1988).

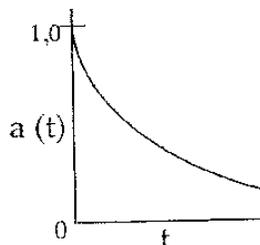


Figura 4 – Atividade em função do tempo. Fonte: (FOGLER, 2002)

Assim, o decaimento na conversão é utilizado para o monitoramento na queda da atividade catalítica. Roh *et al.* (2006) estudaram a desativação de catalisadores Rh/CeO₂-ZrO₂ na reforma do etanol com vapor d'água e desenvolveram formas de regeneração. A reação foi conduzida a 1 atm e 350 °C. A regeneração *in situ* com 1 % de O₂ em temperaturas moderadas conseguiu recuperar a atividade do catalisador desativado em diferentes extensões, dependendo da temperatura da etapa de oxidação. A Figura 5 mostra a conversão de etanol para catalisadores desativados que foram submetidos à oxidação a diferentes temperaturas. Até mesmo o tratamento oxidativo com temperatura ambiente consegue reestabelecer a atividade catalítica, ainda que não alcance o patamar de conversão do catalisador fresco. Nas condições realizadas pelos autores, por exemplo, para o catalisador fresco a conversão inicial era 70 % e caiu para 11 % após 100 min de reação. Já para a temperatura de regeneração de 250 °C, a conversão inicial foi 65 % e caiu para 6 % após 100 horas, como pode ser visto na Figura 5. Além disso, o trabalho indica que o pico de CO₂ a 210 °C na análise de oxidação com temperatura programada (OTP) é condizente com os resultados. Isto é, a oxidação do material carbonáceo é mais efetiva a partir de 200 °C.

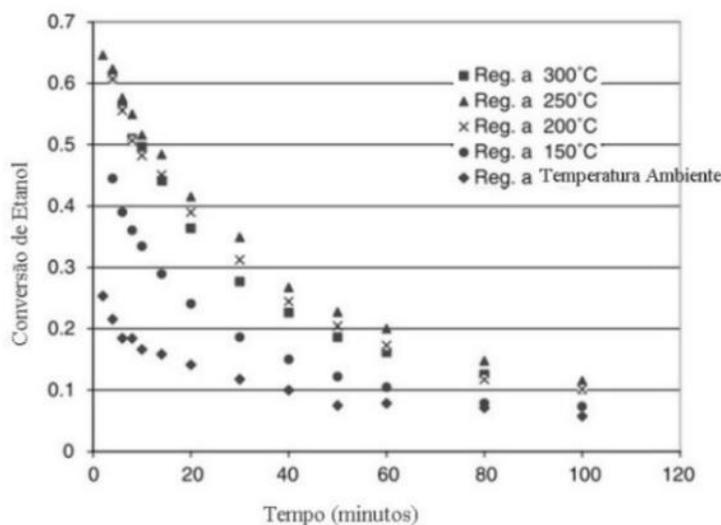


Figura 5 – Efeito da temperatura de regeneração na conversão de etanol a 350 °C e velocidade espacial de 480 dm³/h.g. Fonte: Adaptado de Roh *et al.* (2006).

Catalisadores à base de níquel destinados a reações de reforma já foram estudados em processo de reação-regeneração-reação usando oxigênio diluído na regeneração (MONTERO *et al.*, 2016; ARREGI *et al.*, 2018; REGO DE VASCONCELOS *et al.*, 2018). Esses autores reativaram o catalisador utilizando condição igual à ativação após o tratamento regenerativo.

Moeller e Bartholomew (1982) realizaram experimentos de regeneração de superfície desativada por coque com temperatura de 300 °C usando misturas O₂/N₂ e ar/N₂. O catalisador destinado à metanação, Ni/Al₂O₃, após a desativação foi submetido ao tratamento oxidativo. A corrente de saída desta reação de regeneração foi monitorada por meio de cromatografia. Os autores indicam que após 30 min a concentração de CO₂ é negligenciável, indicando finalização da remoção de carbonáceo. Análises químicas de Ni/Al₂O₃ fresco e regenerado revelaram 7 % de perda de níquel. Os autores apontam que durante o tratamento oxidativo provavelmente o níquel é arrastado para fora do reator com a corrente gasosa, após o coque filamentosso deslocar o cristalito.

Tonelli *et al.* (2015) realizaram a reforma de metanol com vapor d'água utilizando catalisador CuO/CeO₂ de maneira descontínua (Figura 6). Com a desativação catalítica, a parada era realizada, com leito sob atmosfera inerte. O resfriamento e subsequente aquecimento até a temperatura de reação era realizado com fluxo de nitrogênio. Nesse estudo, após cada parada era possível recuperar, quase que totalmente a atividade catalítica. Segundo os autores, durante o fluxo de inerte provavelmente houve dessorção de carbonáceos adsorvidos na superfície catalítica.

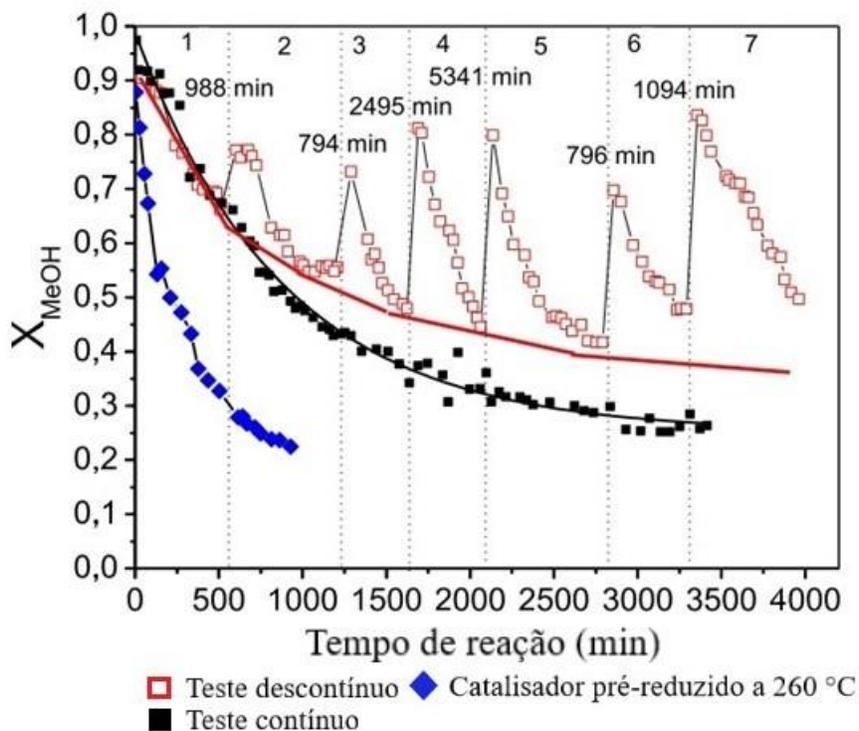


Figura 6 – Conversão de metanol em CuO/CeO₂ a 300 °C; a duração de cada parada é mostrada. Fonte: Adaptado de Tonelli *et al.* (2015).

É possível que a regeneração de catalisador desativado supere, ainda que levemente, a conversão obtida pelo catalisador fresco. Pereira *et al.* (2008) analisaram a estabilidade de catalisadores Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ e Co-Ru/SiO₂ na reforma oxidativa de etanol em regime contínuo com ciclos de regeneração. Esse tratamento foi realizado na mesma temperatura da reação (400 °C) com 2 % O₂/He por duas horas. Para os catalisadores Co-Rh/SiO₂ e Co-Ru/SiO₂ houve aumento da conversão de etanol e seletividade em hidrogênio para a reação, também a 400 °C, após o tratamento oxidativo. No entanto, o Co do catalisador Co/SiO₂ oxida a CoO durante o tratamento regenerativo e não consegue ser reduzido a Co na reação subsequente.

Bednarczuk, de la Piscina e Homs (2015) testaram a regeneração catalítica com CO₂ na reação de reforma de etanol com vapor d'água, utilizando os catalisadores Ni/La₂O₃ e Ni/Y₂O₃ com pressão atmosférica e 600 °C. Os testes foram realizados em reator contínuo de leito fixo com 200 mg de catalisador diluídos em SiC inativo até que se completasse 1 mL de leito catalítico. Os catalisadores foram reduzidos *in situ* com fluxo de 10 % volume/volume de H₂/Ar a 600 °C. A mistura líquida, etanol/água com razão molar 1/1,6, foi alimentada com vazão de 0,022 mL/min e misturada com N₂ e Ar antes da vaporização. No procedimento de regeneração, sob as mesmas condições, a alimentação de reagentes líquidos foi interrompida e admitiu-se 7 % volume/volume CO₂/(Ar + N₂) até que não se detectasse mais CO. Os autores reportam que o CO foi detectado após vários minutos, sua concentração diminuiu com o tempo e o mesmo não foi mais detectado na corrente efluente do reator após 2 horas. Após isso, o reator foi submetido a um fluxo de Ar até que CO₂ não fosse mais detectado. Finalmente, a mistura reacional líquida foi realimentada para continuar a reação. A velocidade espacial horária de gás (VSHG) foi sempre aproximadamente 8100 h⁻¹. A distribuição dos produtos no teste de 22 horas realizado pelos autores pode ser vista na Figura 7.

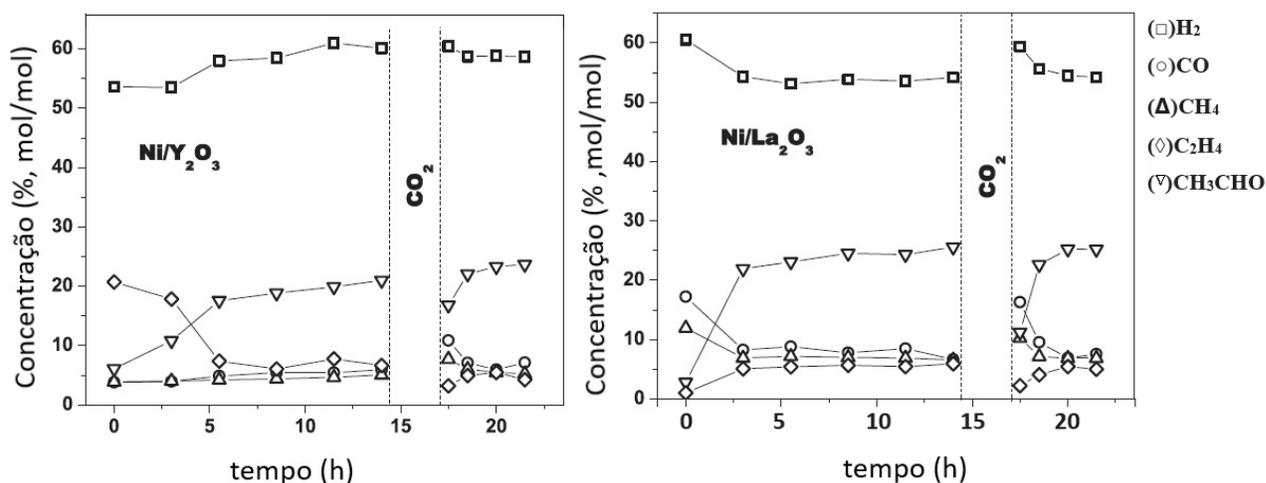


Figura 7 – Tratamento regenerativo com CO₂ sobre catalisadores Ni/La₂O₃ e Ni/Y₂O₃ durante reforma de etanol com vapor d'água: T = 600 °C; VSHG = 8100 h⁻¹; etanol/água = 1/1,6 mol/mol. FONTE: Adaptado de Bednarczuk, de la Piscina e Homs (2015).

Para a primeira etapa dos ensaios desses autores, na reforma de etanol com vapor d'água por 14 h, há aumento do acetaldeído e queda de CO. Segundo os mesmos autores, este comportamento se relaciona com queda de conversão aliada à reação de desidrogenação do etanol (equação 5) seguida da reforma do acetaldeído com vapor d'água (equação 11). No início da etapa 3, após a regeneração com CO₂, há diminuição de acetaldeído e aumento de CO. Os autores reportam esse comportamento como consequência do aumento da conversão de etanol devido ao tratamento regenerativo. Usando o mesmo procedimento experimental descrito acima os autores realizaram teste contínuo de 280 horas intercalando reação seguida de tratamento regenerativo com CO₂, sendo que o tratamento era feito quando a conversão de etanol atingia entre 70 % a 40 %. É importante ressaltar que o teste foi realizado continuamente sem nenhuma etapa de ativação com H₂. Nesse trabalho, vários catalisadores foram avaliados em testes de menores durações. Uma das conclusões é que o tratamento regenerativo com CO₂ retira parcialmente o coque através de sua oxidação a CO (equação 26) – reação inversa de Boudouard (BEDNARCZUK; DE LA PISCINA; HOMS, 2015). Em outro trabalho envolvendo catalisadores de Ni suportados em diversos materiais (ZrO₂-Y₂O₃, ZrO₂-La₂O₃ e ZrO₂-Y₂O₃-La₂O₃) os autores apontam uma menor formação de coque com a capacidade do catalisador de adsorver o CO₂ (BEDNARCZUK; DE LA PISCINA; HOMS, 2016).

Durante gaseificação com vapor d'água ($C + xH_2O \rightarrow CO_x + xH_2$) a temperatura do leito pode ser mantida constante, diferente do processo exotérmico ao longo da regeneração oxidativa ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) (AIELLO *et al.*, 2000). Catalisador de Ni/SiO₂ foi testado no ciclo de craqueamento-regeneração com vapor d'água por esses autores. O trabalho mostra que pode haver traços de NiO após a regeneração, devido à longa exposição ao vapor d'água, no entanto, este óxido foi reduzido durante o craqueamento subsequente do metano.

Monólito de cordierita recoberto com Rh/SiCeO₂, usando-se etanol e água diluídos em N₂ (razão molar etanol/água = 1/3,5) e pressão atmosférica foi avaliado por Moraes *et al.* (2018) na reforma de etanol com vapor d'água, como pode ser visto na Figura 8. Neste trabalho as condições operacionais foram ajustadas para a conduzir a formação de coque, a reação ocorreu até que a conversão de etanol decaísse a 20 %. Em seguida utilizou-se o resultado de equilíbrio termodinâmico da gaseificação do coque para orientar a escolha da temperatura da etapa regenerativa. Essa foi feita durante 20 h com 20 % de vapor d'água diluído em N₂. Após tal regeneração o monólito recoberto retomou a conversão inicial, que era de 100 %.

Também pode-se restaurar a atividade de catalisador desativado de forma não tradicional, ou seja, sem realizar um tratamento *in situ*. Para a reforma de etanol com vapor d'água, Zhao e Lu (2016) realizaram a comparação entre dois materiais: catalisador após passar pela etapa reacional e pela etapa de gaseificação (catalisador 1) e catalisador submetido a nova impregnação metálica usando como suporte o catalisador 1 (catalisador 2). A etapa reacional foi feita com Ni/SiO₂ (1 % em massa) e a etapa de gaseificação foi feita com mistura He/ar (50 % em volume de He). A reação de redução com temperatura programada (RTP) feita com H₂ indica interação metal-suporte mais forte neste segundo catalisador (catalisador 2), resultado da maior dispersão e menor tamanho das partículas de Níquel. Esse catalisador novo também apresentou atividade e estabilidade substancialmente superiores.

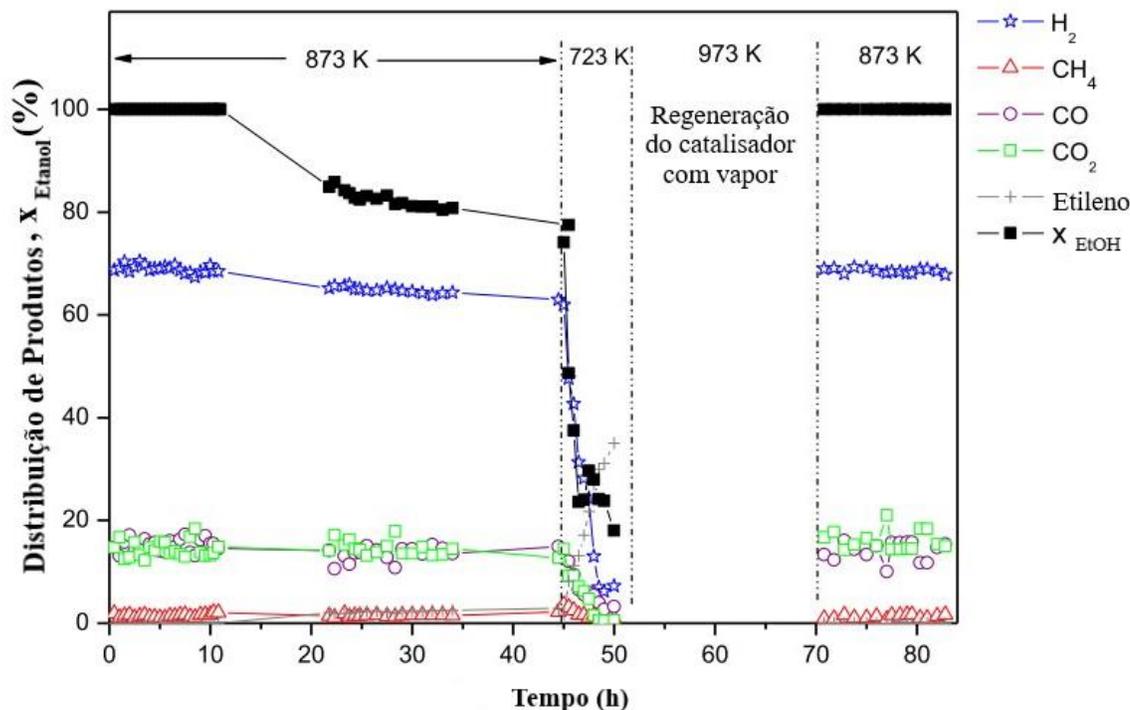


Figura 8 – Distribuição de produtos e conversão de etanol na reforma a vapor de etanol com monólito de cordierita recoberto com Rh/SiCeO_2 ($0,87 \text{ g/in}^3$); razão molar água/etanol = 3,5/1; velocidade espacial = $37,976 \text{ h}^{-1}$. Adaptado de Moraes *et al.* (2018).

2.5 Técnicas de Caracterização

A desativação do catalisador está relacionada ao tipo de coque formado, podendo não haver relação direta com a quantidade de coque depositado (MONTERO *et al.*, 2014; VICENTE *et al.*, 2014). Os catalisadores de Ni podem sofrer desativação severa devido à sinterização e/ou coque. Nesse sentido, é importante saber caracterizar o catalisador fresco, o catalisador exausto e buscar identificar o tipo de carbonáceo formado e a possível sinterização do metal. A seguir há descrições de técnicas de caracterização que podem ser aplicadas ao catalisador calcinado e/ou ao catalisador exausto.

2.5.1 Análise Elementar

A espectroscopia de absorção atômica determina quantitativamente e qualitativamente mais de 70 elementos, sendo que a detecção pode ser na faixa de ppm, ppb ou concentrações menores. Primeiro a amostra é atomizada, ou seja, ela é vaporizada e decomposta, para produzir uma fase gasosa de átomos e íons. A concentração dos átomos no vapor é medida por emissão ou absorção de comprimentos de onda característicos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Um

inconveniente dessa técnica é que a amostra deve estar na fase líquida. Os sólidos devem ser digeridos, com aquecimento e/ou ácidos (DEAN, 1997).

A fluorescência de raios X (FRX) analisa elementos (com peso atômico superior ao do oxigênio) simultaneamente e não é destrutiva (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). A amostra é exposta a um feixe energético de fótons e o raio X gerado é medido para acessar as concentrações de elementos presentes na amostra. No entanto, ao contrário da absorção atômica, a análise é limitada à superfície da amostra, não representando a composição no seio do material. Para Hannaker, Haukka e Sen (1984), a sensibilidade limitada usando FRX para Cu e Ni diminui a precisão da concentração destes elementos no analito. Isto está relacionado com as impurezas dispersas na linha do tubo de raio X, que é 4,5 vezes a linha base para o Cu e 2,8 vezes a linha base para o Ni, com o tubo de raio X usado (BERTIN, 1975 *apud* HANNAKER; HAUKKA; SEN, 1984).

2.5.2 *Análise Textural*

O catalisador é constituído por uma rede de pequenas e grandes avenidas que constituem a microporosidade e a macroporosidade. A textura é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos do catalisador e determina sua porosidade (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). Aceita-se a seguinte classificação da largura dos poros (SING *et al.*, 1985):

Largura menor que 2 nm: microporo

Largura entre 2 e 50 nm: mesoporo

Largura maior que 50 nm: macroporo

Experimentalmente, admite-se quantidades sucessivas de adsorvato num volume previamente evacuado onde se encontra a amostra e determina-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão. O resultado é o volume adsorvido em cada pressão relativa (p/p_0) na adsorção e na dessorção. p_0 é a pressão de saturação do adsorvato à temperatura de ebulição do mesmo (729 mmHg para o nitrogênio) (FIGUEIREDO, 1982; THOMMES *et al.*, 2015).

O modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) traduz a adsorção física de vapores e pode ser utilizada para representar isotermas do tipo II ou IV, com valores de $0,05 < p/p_0 < 0,30$ (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987). A equação de BET permite calcular a capacidade da monocamada e a constante C (SCHMAL, 2011). Na equação 33, p é a pressão do gás na interface sólido-gás, p_0 é pressão de vapor do gás à temperatura constante, V é o volume de gás adsorvido e V_m é o volume de gás adsorvido em uma monocamada.

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (33)$$

A constante C é uma medida da energia de adsorção em uma superfície (NGUYEN e DO, 1999). Na equação 34, Q é energia de interação entre a primeira camada de adsorvato e a superfície, λ é o calor de liquefação do gás e A é uma constante.

$$C = Ae^{(Q-\lambda)/RT} \quad (34)$$

A equação de BET pode ser linearizada plotando-se $\frac{p}{V(p_0-p)}$ versus $\frac{p}{p_0}$. Este procedimento fornece uma reta $y = b + ax$ em que o coeficiente linear é $b = \frac{1}{V_m C}$ e o coeficiente angular é $a = \frac{C-1}{V_m C}$.

Obtido o volume de gás adsorvido em uma monocamada, V_m (mol/g), também referido como capacidade da monocamada, pode-se calcular a área específica do material, S_{BET} (m²/g). Na equação 35, N é o número de Avogadro ($N = 6,019 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e a_m (m²) é a área ocupada por uma molécula de adsorvato. Esse último parâmetro é calculado a partir da densidade do adsorvato no estado líquido. Para o nitrogênio a 77 K, $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$.

$$S_{BET} = V_m N a_m \left(\text{m}^2/\text{g} \right) \quad (35)$$

Todavia, a equação de BET é inapropriada, por exemplo, para materiais microporosos e com combinação de micro, meso e macroporos. Lippens de Boer desenvolveu o método t-plot, que determina o volume de micro e mesoporos e a área externa (SCHMAL, 2011). O método t-plot considera a fase adsorvida como um filme líquido aderido à superfície do sólido, constituído por multicamadas de adsorvato de espessura estatística “t”, com uma densidade igual ao adsorvato no estado líquido.

Para o nitrogênio a 77 K, o preenchimento dos microporos ocorre em $p/p_0 \approx 0,01$ a $0,20$ (STORCK; BRETINGER; MAIER, 1998). A estimativa da espessura da multicamada, t (Å), é realizada através da equação de Boer (equação 36), que é válida para pressões relativas entre $0,1$ e $0,8$ (SCHMAL, 2011), abrangendo a parte não microporosa do material.

$$t = 0,1 \cdot \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p_0)} \right]^{1/2} \quad (36)$$

O volume de moléculas adsorvidas numa monocamada para material t , $V_{m,t}$ (cm³), pode ser calculado pela equação 37. Nessa, $0,23$ representa o volume em cm³ de moléculas de nitrogênio adsorvidas numa monocamada de 1 m^2 nas CNTP e S_t (m²/g) é a área específica do material t .

$$V_{m,t} = 0,23 \cdot S_t \quad (37)$$

Para o nitrogênio, a espessura média da monocamada, t (Å), é estatisticamente descrita na equação 38. Nessa equação, V_a (cm³) é o volume adsorvido e considera-se que uma camada de nitrogênio adsorvido tem 3,54 Å de espessura.

$$t = \frac{V_a}{V_{m,t}} \cdot 3,54 \quad (38)$$

Das equações 37 e 38 resulta a equação 39, a representação da curva t .

$$V_a = 0,06497 \cdot t \cdot S_t \quad (39)$$

Para material sem microporos, o intercepto é nulo. Caso haja intercepto não nulo (i), há microporos no material, e o volume de microporos, V_{micro} (cm³), é proporcional ao intercepto, segundo a equação 40.

$$V_{micro} = 0,001547 \cdot i \quad (40)$$

Finalmente, a área específica microporosa (S_{micro}) é a diferença entre a área específica BET (S_{BET}) e a área específica t (S_t), ou área externa - meso e macroporosa, segundo a equação (41).

$$S_{micro} = S_{BET} - S_t \quad (41)$$

Usando a equação de Kelvin para evaporação dos capilares e levando em conta a dessorção das multicamadas, Barrett, Jayner e Halenda desenvolveram o método BJH. Esse método permite determinar o volume e área de sólido porosas e a distribuição do tamanho do poro a partir do ramo de dessorção da isoterma de nitrogênio (JOYNER; BARRETT; SKOLD, 1951).

2.5.3 Difração de Raios X

A análise da Difração de raios X (DRX) do material é comparado com padrões de referência de banco de dados, sendo uma análise que contribui para o conhecimento da estrutura da amostra (SCHMAL, 2011).

Quando a distância interplanar do cristal é da mesma magnitude do comprimento de onda da radiação e os átomos estão organizados em uma estrutura muito regular, pode haver interferência construtiva que gera a dispersão da radiação que incide com um ângulo sobre o cristal.

O raio X é refletido pelo cristal somente quando o ângulo de incidência obedece à lei de Bragg, para os demais ângulos, há interferência destrutiva (NUFFIELD, 1966).

A lei de Bragg pode ser assim expressa: o dobro da distância que é equivalente a um número inteiro de comprimentos de onda (n) é requisito para que os feixes de radiação entre os planos cristalinos estejam em fase (CULLITY, 1978). Na equação 42, d (m) é a distância entre os planos de reflexão – distância da ligação química entre os átomos dos planos, λ (m^{-1}) é o comprimento de onda do raio X refletido e θ ($^\circ$) é o ângulo de reflexão.

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (42)$$

Dessa maneira, a lei de Bragg prediz que um feixe refletido será observado – ou seja, haverá interferência construtiva – somente para certos ângulos de incidência do feixe de raios X sobre o cristal. Para os demais ângulos, os raios das diferentes camadas serão parcialmente ou completamente fora de fase – isto é, haverá interferência destrutiva (DUCKETT e GILBERT, 2000).

Radiação monocromática de raios X ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) pode ser produzida pela aceleração de um feixe de elétrons após atingir um alvo de Cobre e passar por um filtro de Níquel. A mesma atinge a amostra sólida – um cristal ou pó. O pó possui cristais pequenos em diferentes orientações. No método do pó, a amostra fica dentro do goniômetro e o ângulo de incidência é variado enquanto o detector captura os raios que emergem da amostra (DUCKETT e GILBERT, 2000; SCHMAL, 2011).

2.5.4 *Análises Térmicas*

Durante os experimentos de análises térmicas, a amostra é exposta a diferentes ambientes gasosos e a temperatura da amostra é aumentada linearmente com o tempo. A resposta do sistema à temperatura transiente é monitorada medindo-se (WACHS, 1992): a mudança do peso da amostra na análise termogravimétrica (ATG); a mudança na temperatura para aquecimento constante na análise térmica diferencial (ATD); o calor de reação à temperatura constante por análise de varredura diferencial de calorimetria (DSC); o gás desorvido na desorção com temperatura programada (DTP); o gás redutor consumido na redução com temperatura programada (RTP); o gás oxidante consumido na oxidação com temperatura programada (OTP).

Na análise de DTP a amostra na qual um gás foi adsorvido é submetida a uma corrente de gás inerte e a temperatura é aumentada. A concentração do gás desorvido é monitorada em função da temperatura da amostra. A área abaixo da curva formada é proporcional à quantidade de gás desorvido. Se, por exemplo, o gás adsorvido estiver presente na superfície em dois estados de ligação diferente com ampla diferença nos calores de adsorção, espera-se que a curva DTP exiba dois picos. A mesma serve para relacionar a força de adsorção entre a molécula adsorvente e a

superfície da amostra. O CO₂ e a NH₃ são os adsorvatos utilizados para quantificação dos sítios básicos e ácidos, respectivamente (SCHMAL, 2011).

Para as análises OTP e RTP o processo em estudo é uma oxidação ou redução, ao invés de dessorção. Nesse caso, o gás de arraste contém uma modesta quantidade de gás oxidante ou redutor (O₂ ou H₂), e a concentração deste gás na corrente de efluente gasoso é monitorada em função da temperatura da amostra (ANDERSON e PRATT, 1985). Os resultados obtidos da curva RTP podem fornecer informações sobre o estado de oxidação, interação entre o metal óxido e o suporte, além de indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos e parâmetros cinéticos. A interpretação dos perfis limita-se à temperatura dos picos de redução, número de picos e consumo de gás redutor. A análise OTP é o inverso da análise RTP e serve para oxidar o metal e transformar o óxido metálico no estado de oxidação mais baixo para o estado mais alto. Essa análise permite determinar o grau de oxidação ou a perda mássica. Pode-se também eliminar o coque formado sobre a superfície de catalisadores por combustão e a OTP é utilizada para medir a formação de gases durante este processo (SCHMAL, 2011).

A análise ATD indica a diferença de temperatura entre o material de referência e a amostra ($T_r - T_a = \Delta T$) em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear (dT/dt é constante). Na análise DSC, mede-se a diferença na quantidade de energia trocada por uma amostra e compara-se com a quantidade de energia trocada pela referência em função da temperatura da amostra quando ambas estão submetidas a uma programação de temperatura controlada (SKOOG, 2002; IONASHIRO, 2004). Para o material de referência, inertes como a α -alumina ou quartzo em pó são comumente utilizados (ANDERSON e PRATT, 1985). Qualquer transformação ou reação química na amostra que cause liberação ou absorção de calor resulta em pico positivo ou negativo na curva gerada de temperatura diferencial versus temperatura de referência (ANDERSON e PRATT, 1985). Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (IONASHIRO, 2004).

Os métodos gravimétricos têm sido úteis no estudo da taxa de formação de coque, desidratação, envenenamento, regeneração de catalisadores como uma função das condições reacionais. Eles também são amplamente utilizados na caracterização de catalisadores, por exemplo, no caso de catalisadores no qual ganho ou perda mássica pode revelar o estado de oxidação e por consequência a estabilidade como uma função do ambiente (SATTEFIELD, 1980).

2.5.5 *Espectroscopia Raman*

Bandas no infravermelho não são observadas para o grafite, todavia, ele possui uma banda característica no espectro Raman. Dessa forma, carbono – na forma grafítica, amorfa, cristalina etc. – pode ser caracterizado usando a espectroscopia Raman, examinando-se a intensidade relativa das bandas próximas de 1575 cm⁻¹ e 1350 cm⁻¹. Para os materiais grafíticos a linha próxima a

1575 cm^{-1} – linha G, atribuída a carbono grafítico - é onipresente e há a linha adicional em 1350 cm^{-1} – linha D, atribuída a carbono desordenado (TUINSTRA e KOENIG, 1970; SOCRATES, 2001).

Dessa maneira, o grau de desordem do carbonáceo do catalisador exausto pode ser investigado pela espectroscopia Raman na região do carbono (1200 – 1700 cm^{-1}) (MONTERO *et al.*, 2015; BEDNARCZUK; DE LA PISCINA; HOMS, 2016; MORAES *et al.*, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Toda a parte experimental desta dissertação foi desenvolvida no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM). Algumas caracterizações foram enviadas à Central de Apoio à Pesquisa da universidade (COMCAP/UEM) e outras, ao Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) do DEQ/UEM.

3.1 Síntese do Catalisador

Para esta dissertação, utilizou-se catalisador com Ni e Cu (5% e 1% em massa) suportados em Nb₂O₅ dopado com Na₂O (0,1 % em massa), descrito por Dancini-Pontes *et al.* (2015). Esse material foi escolhido por já ter sido testado no módulo reacional disponível e por conter sítios ácidos, sítios estes relacionados com a deposição de coque, um dos objetivos de estudo desta dissertação. Para simplificar, nesta dissertação este catalisador foi nomeado como CNN.

Os materiais utilizados na síntese do catalisador foram:

- Nb₂O₅ hidratado, 80% Nb₂O₅ (HY-340 da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração)
- NaNO₃ da Dinâmica
- Ni(NO₃)₂.6H₂O da Dinâmica
- Cu(NO₃)₂.3H₂O da Dinâmica
- Água de osmose inversa

Primeiro o pentóxido de nióbio hidratado foi calcinado a 500 °C. Utilizou-se a seguinte programação de temperatura: 30 min da temperatura ambiente até 100 °C, 30 min a 100 °C, 30 min até 200 °C, 1 hora a 200 °C, 60 minutos até 500 °C, 5 horas a 500 °C. Esse material calcinado foi adicionado em um balão com uma pequena quantidade de água. Em seguida adicionou-se uma solução com nitrato de níquel dissolvido e outra solução com nitrato de cobre dissolvido. Fez-se o mesmo para o nitrato de sódio. O conteúdo foi agitado manualmente e em seguida o balão foi colocado em um banho com evaporador rotativo. Utilizou-se vácuo, rotação de 20 rpm e temperatura do banho de 80 °C. O material permaneceu no evaporador rotativo até que se observasse sua secagem. Dada a secagem, o material foi transferido para um cadinho, que permaneceu em estufa por 24 horas a 100 °C. A calcinação deste último material foi feita em forno mufla com a programação de temperatura descrita acima.

3.2 Espectroscopia de Absorção Atômica

A espectroscopia de absorção atômica com chama de acetileno foi feita no equipamento Spectra AA 50B da Varian, disponível no DEQ/UEM.

A abertura da amostra foi feita com aproximadamente 200,0 mg de material em recipiente de teflon, utilizando o procedimento a seguir:

- 1) Adição de 0,5 mL de água régia (1 HNO₃:3 HCl em volume) e 3,0 mL de HF;
- 2) Aquecimento sobre chapa aquecedora até o volume reduzir pela metade, aproximadamente. Adição de mais 1,0 mL de HF caso não houver solubilização;
- 3) Adição de 10 mL de água de osmose inversa, 5 mL de solução de H₃BO₃ (4 % em massa de H₃BO₃) e 1,0 mL de HCl concentrado;
- 4) Aquecimento brando até se notar a solução límpida e sem nenhum sal dissolvido;
- 5) Resfriamento e transferência para balão volumétrico de 100 mL, completando com água de osmose inversa.

Esse procedimento gera uma solução com 2000 ppm de material, isto é, catalisador. Teoricamente, espera-se que essa amostra contenha 20 ppm de Cu e 100 ppm de Ni. As diluições necessárias foram feitas para se trabalhar na faixa de 4 a 20 ppm para ambos os elementos. Soluções padrão 1000 ppm de Cu (Merck) e de Ni (Merck) foram utilizadas para fazer a curva de calibração. A leitura do Cu foi feita com $\lambda = 327,4$ nm e a do Ni, com $\lambda = 352,4$ nm.

3.3 Análise Textural

A fisissorção de N₂ foi feita no equipamento Nova-1000 da Quantachrome, disponível no DEQ/UEM. Primeiramente a amostra calcinada e em forma de pastilha foi submetida ao pré-tratamento em vácuo a 200 °C por no mínimo 4 horas, para remoção de voláteis. Após o tratamento a amostra foi pesada e submetida à análise. O equipamento quantifica o volume de gás N₂ adsorvido na superfície da amostra a -196 °C, em diferentes pressões, gerando isotermas de adsorção/dessorção. As isotermas obtidas no equipamento possuem a peculiaridade de o ramo de dessorção não tocar o ramo de adsorção em valores de pressões relativas baixas. Isso se deve a um pequeno vazamento no equipamento. No entanto, esta limitação não impediu a realização da análise textural das amostras.

Os dados do intervalo $0,05 < p/p_0 < 0,30$ foram utilizados para o método BET, que fornece a área específica e a constante C. Empregou-se o método t-plot para discriminar os microporos e mesoporos, escolhendo-se o intervalo $0,20 < p/p_0 < 0,60$ do ramo de adsorção. O volume total de poros foi obtido pela quantidade de nitrogênio adsorvido para $p_0 \approx 0,98$. A distribuição do tamanho de poros foi determinada pelo método BJH. Para o método BJH os dados do ramo de dessorção foram selecionados, a não ser na presença de histerese H2, caso em que os dados do ramo de adsorção foram escolhidos.

3.4 Reação de Redução com Temperatura Programada

A reação de redução com temperatura programada (RTP) foi feita em uma unidade de reação RTP construída no DEQ/UEM. No ensaio de RTP, 0,040 g de catalisador

($0,35 \text{ mm} < d_p < 0,85 \text{ mm}$) foram utilizadas em um reator de quartzo em forma de U, com leito de vidro sinterizado. Utilizou-se uma corrente gasosa de argônio (99,999 %, da White Martins), a 30 mL/min, para a determinação da linha de base do detector, e uma corrente gasosa redutora de $\text{H}_2/\text{Argônio}$ (1,75 % em volume de H_2 , da White Martins) a 30 mL/min em equipamento com detector de condutividade térmica. O aquecimento foi feito a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao longo da análise foram registrados o sinal do multímetro, a vazão do gás depois de passar pela amostra e a temperatura. A análise de reação RTP do CNN fresco foi feita neste equipamento porém a análise do CNN exausto foi feita na unidade multipropósito.

3.5 Unidade Multipropósito

As análises de redução com temperatura programada (RTP), oxidação com temperatura programada (OTP) e dessorção de NH_3 com temperatura programada (DTP- NH_3) foram realizadas no equipamento ChemBet-3000 da Quantachrome, disponível no Laboratório de Catálise do DEQ/UEM. Este equipamento pode ser chamado de unidade multipropósito, por possibilitar várias análises térmicas. A Figura 9 ilustra o fluxograma de tal equipamento.

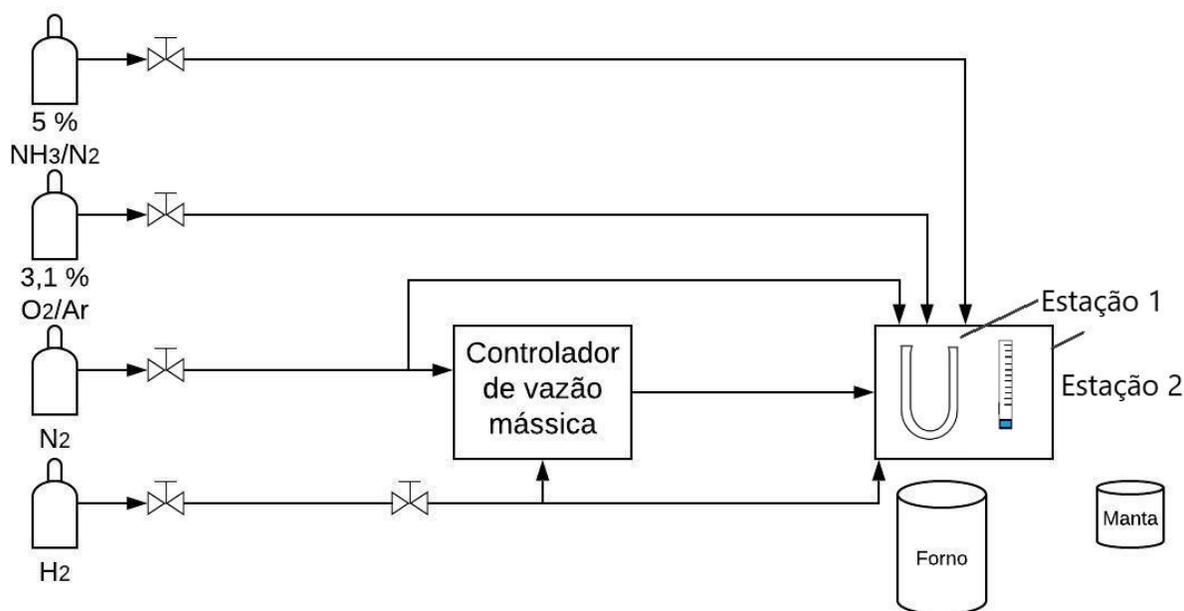


Figura 9 – Fluxograma da unidade multipropósito.

O gás de arraste utilizado tem sua vazão definida por um controlador de vazão mássica (C.V.M.), no qual pode-se misturar até duas correntes gasosas, e este então fornece a mistura para o equipamento. As correntes que não são controladas pelo C.V.M. têm suas vazões aferidas em

um rotâmetro contido no equipamento. Utiliza-se em torno de 100 mg de amostra em reator de quartzo na forma de U. A estação principal é utilizada para análise e conta com forno e seus respectivos controladores. A estação secundária é utilizada para remover voláteis da amostra, contando com uma manta térmica e controle de temperatura. O ChemBet-3000 conta com detector de condutividade térmica e um sistema de aquisição de dados que foi desenvolvido no DEQ/UEM recentemente (Pimenta, 2018).

Durante a análise o sistema de aquisição fornece os dados de tempo, temperatura e sinal. Para transformar tais dados em quantidade adsorvida versus tempo alguns cálculos são necessários. Os cálculos descritos a seguir são baseados no trabalho de Pimenta (2018). A área sob a curva de sinal versus tempo é proporcional à quantidade da espécie no gás que permeia o detector. Na equação 43, N_i é a quantidade da espécie i presente no gás de arraste, $S(t)$ é o sinal adquirido e t é o tempo.

$$N_i \propto \int_0^t S(t) dt \quad (43)$$

O volume da espécie i (μL) é dado pela equação 44. Na equação 44, $\int_0^t S(t)$ é a área sobre a curva sinal versus tempo e k_i é o fator de resposta daquela espécie no equipamento.

$$\text{Volume da espécie } i \text{ } (\mu\text{L}) = \frac{\int_0^t S(t) dt}{k_i} \quad (44)$$

Na análise de DTP-NH₃ para a quantidade de amostra ser transformada em μL de amônia, utiliza-se o fator de resposta da amônia no equipamento ($k_{\text{NH}_3} = 9,8$) que foi previamente adquirido por injeção de quantidade conhecida de amônia neste equipamento. Para o fator de resposta de outra molécula no equipamento (k_b), pode-se correlacionar o fator de resposta da amônia no equipamento com os fatores de Dietz da amônia (fd_{NH_3}) e desta outra molécula (fd_b), segundo a equação 45.

$$k_b = k_{\text{NH}_3} \frac{fd_b}{fd_{\text{NH}_3}} \quad (45)$$

Por exemplo, $fd_{\text{NH}_3} = fd_{\text{O}_2} = 40$ e $fd_{\text{CO}_2} = 48$ (DIETZ, 1967). Assim, os fatores de resposta do oxigênio e do dióxido de carbono no equipamento são, respectivamente, $k_{\text{O}_2} = 9,8$ e $k_{\text{CO}_2} = 11,76$. Como na reação OTP a evolução de CO₂ ata-se ao consumo de O₂, utiliza-se 1,96.

Antes de qualquer análise a amostra foi inserida no reator juntamente com um pedaço de lã de vidro. Em seguida o reator ficou na estação secundária a 300 °C sob vazão de aproximadamente 20 mL/min de nitrogênio por 1 hora, para remoção de voláteis. Após o resfriamento fez-se a pesagem para aferir a massa da amostra ativada. Logo o reator foi conectado na estação principal.

Para a análise de DTP-NH₃ do catalisador CNN, fez-se uma ativação após a remoção de voláteis. Usou-se 19 mL/min de N₂ e 0,5 mL/min H₂, taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de 20 °C até 500 °C e a amostra permaneceu nessa temperatura por 1 hora.

Para a análise de DTP-NH₃, a amostra recebeu aproximadamente 20 mL/min de NH₃/N₂ (5 % em volume de NH₃, da White Martins) a 100 °C por 30 minutos. Em seguida utilizou-se 20 mL/min de N₂ por 2 horas para assegurar remoção da amônia adsorvida fisicamente. Na DTP usou-se 20 mL/min de N₂, taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de 20 °C até 800 °C.

Para reação de OTP usou-se 20 mL/min de O₂/Ar (3,1 % em volume de O₂, da White Martins), taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de 20 °C até 800 °C. A análise de OTP do catalisador CNN exausto foi feita com 0,123 g de amostra.

Para reação de RTP usou-se 19 mL/min de N₂ e 0,5 mL/min H₂, taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de 20 °C até 800 °C. A análise de RTP do catalisador CNN exausto foi feita com 0,075 g de amostra.

3.6 Difração de Raios X

A análise de difração de raios X foi conduzida em um equipamento XRD6000 da Shimadzu que se encontra no LATI do DEQ/UEM. Empregou-se uma fonte de cobre (radiação CuK α) com 40 kV, 30 mA, velocidade de 2 °/min e passo de 0,02 °. A varredura 2 θ foi variada de 5 ° a 80 °.

3.7 Espectroscopia Raman

Amostras de catalisador pós reação foram analisadas por espectroscopia Raman no Microspócio Raman Confocal SENTERRA da Bruker, disponível na COMCAP/UEM. Utilizou-se laser com comprimento de onda de 523 nm e potência de 5 mW, intervalo de deslocamento Raman de 57 cm⁻¹ – 2730 cm⁻¹ com resolução de 3 cm⁻¹ a 5 cm⁻¹, tempo de integração de 2 s, abertura 50x1000 μ m, coadição de 25 e lente com aumento de 20 vezes.

3.8 Ensaios Reacionais

Inicialmente uma pequena unidade de reforma foi escolhida para ser adaptada para a realização dos ensaios reacionais da dissertação. Essa unidade foi designada como módulo reacional 1 e a descrição de seu funcionamento se encontra no Anexo. Devido ao grande número

de problemas relacionados ao uso do módulo reacional 1, outra unidade foi escolhida para realização dos testes. A maioria dos testes reacionais foi conduzida no módulo reacional 2, cuja descrição se encontra a seguir.

3.8.1 Módulo Reacional 2

De forma resumida, o reator do módulo reacional 2 pode ser alimentado com quatro correntes diferentes: vapor oriundo de uma mistura líquida e três gases (Figura 10). O fluxo de gases no reator é ascendente e acima do mesmo há a linha que leva ao sistema de condensação. É possível aferir a vazão de gases efluentes e a vazão do condensado.

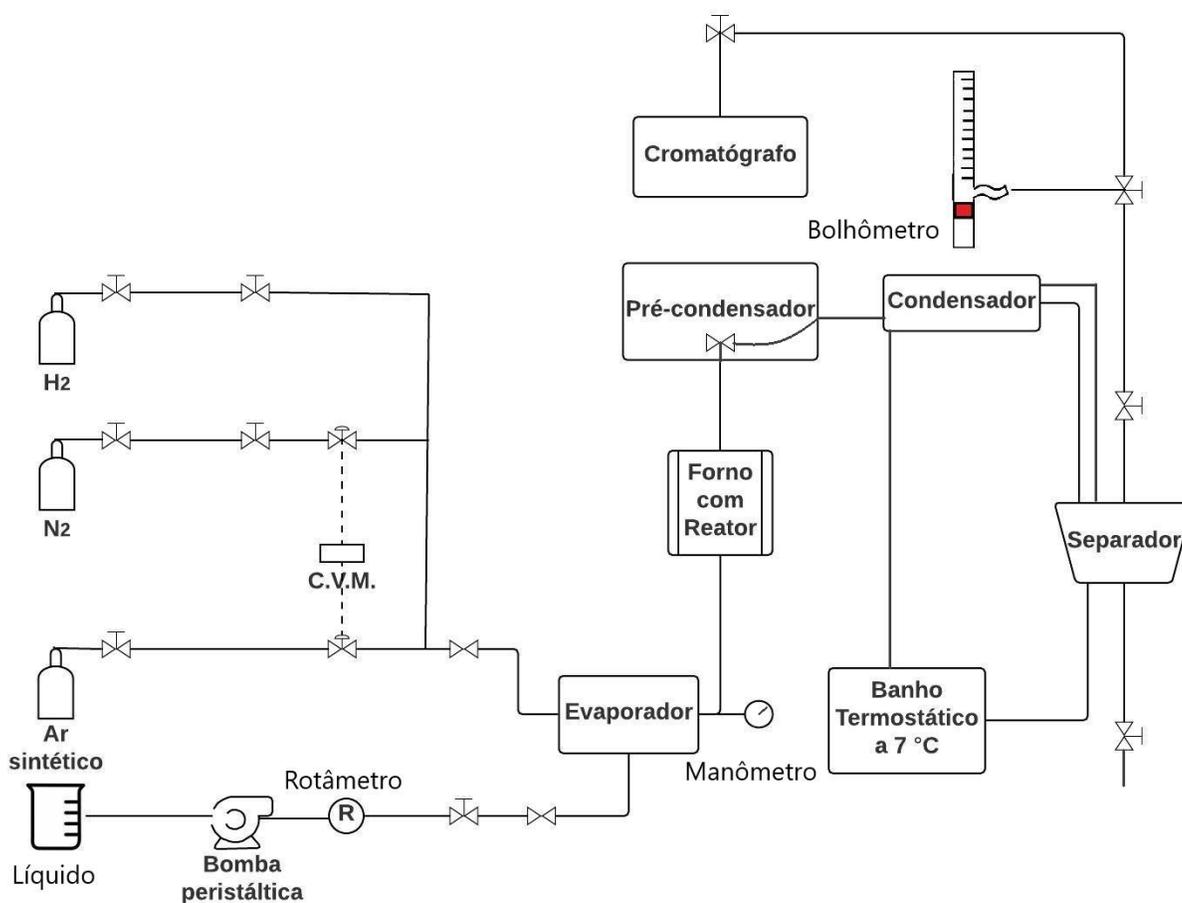


Figura 10 – Fluxograma do módulo reacional 2.

Os materiais utilizados nos testes reacionais no módulo 2 foram:

- H₂ da White Martins
- N₂ da White Martins

- Ar sintético da White Martins
- Etanol PA da LaborClin
- Água de osmose inversa

O ar sintético e o nitrogênio têm suas vazões controladas por controlador de vazão mássica (C.V.M.) 1179A53C51BV-S da MKS. O hidrogênio tem sua vazão ajustada por uma válvula reguladora manual. Se houver mistura de gases, ela é feita a montante do evaporador, sendo que há uma válvula de retenção antes do mesmo.

A mistura líquida de etanol e água previamente preparada é armazenada sob refrigeração e utiliza-se bomba peristáltica da Gilson para o bombeamento da mesma. A solução passa por uma mangueira de borracha, um rotâmetro e uma válvula reguladora manual. Após essa válvula há outra válvula de retenção e o evaporador.

No evaporador a tubulação permeada por líquido é mais longa que a tubulação permeada por gases. O termopar é localizado e um poço soldado na tubulação que conduz a mistura líquida. Os vapores se encontram em uma conexão tipo T no evaporador e em seguida há um manômetro. Os tubos do evaporador são envoltos em resistência, lã de vidro e chapas de alumínio.

O reator fica dentro de um forno bipartido que contém resistência infravermelho. No módulo o corpo do reator e suas tampas ficam dentro do forno. Cada tampa contém um tubo com conexão, a fim de ser encaixado no módulo. Tais regiões das tampas não ficam dentro do forno.

Na tubulação após o reator há uma válvula de retenção. Esse local, também chamado de pré-condensador, é envolvido por resistência, lã de vidro e faixa de amianto. O aquecimento nessa região evita que o efluente do reator condense e retorne para o reator. Essa resistência, assim como a presente no evaporador, foi confeccionada com um fio de resistência envolto em miçangas de cerâmica por alunos que utilizaram o módulo anteriormente. Esse sistema de aquecimento necessitava de temperatura controlada, para evitar a degradação da faixa de amianto. Para a viabilidade desse sistema caseiro de aquecimento, faz-se uso de um controlador de tensão de até 4 A da Variak.

O condensador e o separador são mantidos a aproximadamente 7 °C durante as etapas reacionais. Para tal utiliza-se circulação de água da torneira a 7 °C, providenciada por banho termostático TE-184 da Tecnal.

O separador de fases possui uma válvula manual abre/fecha que permite coletar a amostra líquida. Acima do separador há três válvulas reguladoras manuais. A configuração dessas três válvulas permite direcionar o efluente gasoso ora para o bolhômetro ora para o cromatógrafo.

O gás efluente foi analisado online no cromatógrafo a gás Trace GC da Thermo Finnigan. O condensado foi armazenado em geladeira e analisado no cromatógrafo a gás 3300 da Varian, no mesmo dia da reação ou até três dias após a mesma.

3.8.1.1 Reator

O reator do módulo reacional 2 (Figura 11) é um tubo de aço inoxidável com volume interno de 27 cm³ (15,4 cm x 1,5 cm), contendo um poço de termopar soldado na parede do tubo. Assim, o termopar indica a temperatura na parede do reator e não a temperatura no seio do leito catalítico. Uma das tampas do reator possui uma peneira, para impedir arraste de sólidos para demais tubulações do módulo. Após vários ensaios, decidiu-se colocar uma peneira na outra tampa, para evitar arraste de materiais. Adicionalmente, duas peneiras de aço inoxidável são utilizadas para separar o catalisador das duas camadas de vidro que preenchem o reator. A Figura 11 mostra o reator e ilustra, de forma aproximada, como é o preenchimento do mesmo.

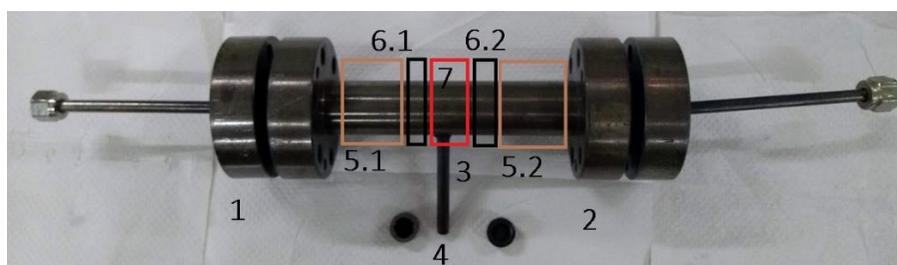


Figura 11 – Reator utilizado no módulo reacional 2. 1: tampa inferior; 2: tampa superior; 3: poço do termopar; 4: peneiras; 5.1 e 5.2: volume reservado para o vidro; 6.1 e 6.2: volume das peneiras; 7: volume do catalisador.

Para atingir a vedação, juntas de alumínio são utilizadas em ambas as tampas. As tampas do reator são fechadas com parafusos de aço em conjunto com arruelas e porcas de aço carbono.

A junta de alumínio pode entortar ao longo do uso nas reações. Como isso ocorreu, a junta de uma das tampas foi trocada, fazendo com que houvesse muito vazamento durante a reação. Por causa da junta escolhida ter se mostrado inadequada, uma nova junta foi feita para a tampa do reator, sendo essa de alumínio com sulcos concêntricos (Figura 12).



Figura 12 – Junta feita para a tampa de um dos lados do reator.

3.8.1.2 *Materiais que compõe o leito*

Testes preliminares indicaram necessidade do material possuir granulometria conhecida para ser utilizado nesse reator (DANCINI-PONTES, 2017). O leito consiste em um tubo de aço inox com diâmetro interno de 1,5 cm. Para os ensaios com catalisador CNN utilizou-se catalisador com $0,35 \text{ mm} < d_p < 0,85 \text{ mm}$ e vidro borosilicato do mesmo tamanho para preencher o volume vazio do reator.

Pastilhas de catalisador pronto (catalisador após calcinação) foram feitas em um pastilhador de aço inox (Diâmetro = 13 mm). O mesmo foi submetido à uma força de cinco toneladas por um minuto em uma prensa hidráulica, formando assim uma pastilha. Esse procedimento foi repetido até se obter quantidade suficiente de pastilhas. As pastilhas foram moídas em almofariz e pistilo e em seguida os grãos foram selecionadas por meio de peneiramento.

Quanto ao vidro, pedaços de vidro borosilicato que seriam descartados foram selecionados, quebrados e moídos em um pilão (Figura 13 a) com auxílio da prensa hidráulica. A prensa foi utilizada repetitivamente para moer os pedaços de vidro. Após a moagem, o vidro passou por peneiramento para selecionar a faixa de tamanho desejada. Em seguida, o vidro com tamanho de partícula selecionado foi calcinado a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Utilizou-se o mesmo vidro em todos os ensaios, devido à dificuldade de preparo desse material. Todavia, após cada ensaio o vidro era calcinado, para remoção de coque, com a seguinte programação de temperatura: $30 \text{ }^\circ\text{C}$ até $550 \text{ }^\circ\text{C}$ em 90 minutos e $550 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 minutos. A Figura 13 b mostra o vidro a jusante do reator enegrecido após passar por um ensaio reacional. O enegrecimento do vidro a jusante do reator se deve à pulverização do catalisador durante o ensaio catalítico. Assim, as partículas finas de catalisador são arrastadas do leito catalítico para o leito de vidro.



Figura 13 – (a) Pilão utilizado para preparar grãos de vidro. (b) Vidro após uma reação: (1) vidro utilizado a jusante do reator (2) vidro utilizado a montante do reator.

3.8.2 Descrição da Operação Periódica

Esta descrição se refere aos ensaios realizados no módulo reacional 2. Primeiramente, o catalisador CNN foi submetido à ativação *in situ*. Utilizou-se a seguinte programação de temperatura para a ativação: 30 min da temperatura ambiente até 100 °C, 30 min a 100 °C, 30 min até 200 °C, 1 h a 200 °C, 60 min até 500 °C, 5 h a 500 °C. Utilizou-se 50 mL/min de mistura H₂-N₂ (40% em volume de H₂). Esse procedimento de ativação foi descrito por Dancini-Pontes *et al.* (2015). Para essa etapa, o aquecimento do evaporador foi utilizado a 180 °C e o pré-condensador, a 130 °C. Após a redução, o reator foi resfriado sob fluxo de nitrogênio.

As condições da reação foram: massa de catalisador de 1,5 g, velocidade espacial de 70 dm³/h.g, mistura etanol-água de razão molar 1:10, razão molar etanol-nitrogênio 1:2,5 e temperatura de 450 °C (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015). Como a velocidade espacial foi calculada na temperatura da reação e as espécies foram consideradas como gases ideais, os parâmetros descritos equivalem a 133 mL/min de nitrogênio (pressão atmosférica de 720 mmHg) e 0,4680 g/min de mistura etanol-água com 20,35 % em massa de etanol. Durante a reação o evaporador era mantido a 280 °C e o pré-condensador, a 180 °C.

Devido a entupimentos do sistema reacional, causado por efeitos do próprio teste catalítico, depois dos primeiros 150 minutos, o manômetro do sistema chegava a atingir 1,4 bar (20 psi) e a bomba peristáltica não conseguia vencer essa perda de carga. Essa variação de pressão no sistema causa variação da vazão de entrada de N₂ e influencia a vazão de saída de todos os componentes envolvidos, em decorrência da dificuldade dos reagentes e produtos ultrapassarem o ponto de entupimento. Dessa forma, optou-se por realizar testes catalíticos de 150 minutos de duração.

Após o ensaio reacional (etapa 1), um procedimento era cumprido. O aquecimento do forno era desligado. Os aquecimentos do evaporador e do pré-condensador eram mantidos ligados até que a temperatura do forno abaixasse para 250 °C. Somente após o forno esfriar até 250 °C todos os aquecimentos eram desligados e o fluxo de nitrogênio era interrompido. Após um ou dois dias, realizava-se a gaseificação seguida de reação (etapas 2 e 3). O mesmo procedimento era utilizado ao término dessa segunda reação. Vale ressaltar que a primeira reação (etapa 1) foi realizada com catalisador reduzido enquanto a segunda reação (etapa 3) dispensou ativação do catalisador antes do teste reacional.

3.8.3 Análises Cromatográficas

A análise do gás de reforma foi feita online no cromatógrafo a gás 7890A da Agilent, no módulo reacional 1, e foi feita online no cromatógrafo a gás Trace GC da Thermo Finnigan, no módulo reacional 2. Para análise dos produtos condensáveis à pressão atmosférica utilizou-se o cromatógrafo a gás 3300 da Varian, tanto nos ensaios do módulo reacional 1 quanto nos ensaios do módulo reacional 2.

O cromatógrafo a gás 7890A da Agilent conta com detector por ionização de chama (DIC), detector de condutividade térmica (DCT) e metanador. Utilizou-se a seguinte programação de temperatura: 3 min a 45 °C; 25 °C/min até 160 °C; 10 min a 160 °C; 15 °C/min até 80 °C. Utilizou-se argônio como gás de arraste e colunas capilares: coluna HP-Molesieve em série com coluna HP-Plot/U. Uma mistura padrão da Linde foi utilizada para o cálculo do fator de resposta dos componentes, sendo o fator de resposta do componente a razão entre a composição do componente na mistura padrão e a área sobre a curva do componente. A mistura padrão da Linde possuía a seguinte composição (mol:mol): CO₂ (2,01), C₂H₄ (9,7), C₂H₆ (9,6), H₂ (50,45), N₂ (21,3), CH₄ (4,9) e CO (2,04). Os hidrocarbonetos (CO₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₄, CO) foram analisados pelo sinal do DIC enquanto os componentes H₂ e N₂ foram analisados pelo sinal do DCT.

O cromatógrafo a gás TRACE GC da Thermo Finnigan conta com DCT. Utilizou-se a seguinte programação de temperatura: 7 min a 45 °C; 20 °C/min até 150 °C; 5 min a 150 °C. Utilizou-se argônio como gás de arraste e colunas empacotadas: Porapak N em série com Peneira Molecular 13X. A mistura padrão da Linde foi utilizada para o cálculo do fator de resposta dos componentes, sendo o fator de resposta do componente a razão entre a composição do componente na mistura padrão e a área sobre a curva do componente. Como a mistura padrão acabou antes da realização de todos os ensaios, optou-se por utilizar fatores de resposta médios dos componentes ao invés de usar os fatores de resposta dos componentes obtido pela análise da mistura padrão no mesmo dia do ensaio reacional. O fator de resposta de cada componente foi multiplicado pela área sob a curva do componente, gerando a composição (mol:mol) do componente. Estas, por suas vezes, foram normalizadas, gerando a porcentagem molar de cada componente da análise.

A análise da mistura reacional etanol-água e a análise dos produtos condensáveis à pressão atmosférica foram realizadas no Cromatógrafo a gás 3300 da Varian com DCT. Utilizou-se a seguinte programação de temperatura: 2 min a 50 °C; 25 °C/min até 100 °C; 2 min a 100 °C. Utilizou-se injetor na temperatura de 120 °C e detector na temperatura de 150 °C. A injeção na coluna foi feita com 1 µL de amostra, injetada por meio de micro seringa com capacidade de 10 µL (da Hamilton). Utilizou-se hélio como gás de arraste e coluna capilar 10 % Carbowax 20M em CHR W HP. Como fatores de resposta, os seguintes fatores mássicos de Dietz (1967) foram utilizados: C₄H₁₀O (0,67), C₂H₄O (0,68), C₂H₆O (0,64) e H₂O (0,55). Seguindo o procedimento do autor, a área sobre a curva do componente era multiplicada por um fator mássico, resultando na área em massa verdadeira do componente. As áreas em massa verdadeira dos componentes de uma análise eram normalizadas, resultando na porcentagem mássica do componente.

3.8.4 Ensaios Reacionais Realizados

Os ensaios reacionais realizados no módulo reacional 2 estão descritos na Tabela 1. Todas as etapas reacionais dos ensaios foram realizadas nas mesmas condições: 450 °C, 133 mL/min de N₂ e 0,4680 g/min de solução etanoica com razão molar H₂O:C₂H₆O = 10:1.

A etapa 1 se refere à etapa reacional realizada com catalisador fresco. A etapa 1 foi feita com o intuito de observar a evolução de componentes na reforma do etanol com vapor d'água por

aproximadamente 150 minutos. Os ensaios 1 e 2, se tratando de uma duplicata, foram feitos para caracterizar o catalisador exausto após 150 minutos de reforma de etanol com vapor d'água nas condições acima descritas.

Tabela 1 – Ensaios realizados e descrição da etapa de gaseificação dos ensaios.

Número do Ensaio	Etapas Realizadas	Descrição de Etapa 2					
		Vapor / gás	Temperatura (°C)	Tempo de gaseificação (Minutos)	Vazão de gás (mL/min)	Composição volumétrica do gás (%)	Vazão de água (g/min)
1‡	1	-	-	-	-	-	-
2	1	-	-	-	-	-	-
3†	1, 2 e 3	H ₂ O	500	150	138 mL/min de N ₂	100	0,4722
4	1, 2 e 3	H ₂ O	500	150	138 mL/min de N ₂	100	0,4564
5	1, 2 e 3	H ₂ O	450	60	138 mL/min de N ₂	100	0,4630
6	1,2 e 3	H ₂ O	450	150	138 mL/min de N ₂	100	0,4659
7	1, 2 e 3	H ₂ -N ₂	650	30	138 mL/min de H ₂ -N ₂	25	-
8	1, 2 e 3	H ₂ -N ₂	500	30	130 mL/min de H ₂ -N ₂	24	-
9	1, 2 e 3	Ar sintético *	500	45	138 mL/min de ar sintético	21	-
10	1, 2 e 3	Ar sintético **	500	45	138 mL/min de ar sintético	21	-
11‡	1 e 2	H ₂ O	500	150	138 mL/min de N ₂	100	0,4771
12‡	1 e 2	H ₂ -N ₂	500	30	130 mL/min de H ₂ -N ₂	26	-
13‡	1 e 2	Ar sintético	500	45	138 mL/min de ar sintético	21	-

‡O catalisador após o ensaio foi caracterizado.

† Ensaio preliminar para verificar se era possível realizar operação periódica no módulo reacional 2.

*Seguido de mistura H₂-N₂ (23 % vol.), com vazão 130 mL/min, por 30 minutos a 500 °C.

** Seguido de ativação: mistura H₂-N₂ (41 % vol.), com vazão de 56 mL/min, por 480 minutos.

A etapa 2 se refere à etapa de gaseificação *in situ*, realizada para tentar limpar a superfície do catalisador exausto após a etapa 1. Vapor d'água, H₂-N₂ e ar sintético foram utilizados na etapa 2, com temperaturas igual ou maior que 450 °C, sendo as temperaturas escolhidas com base em análises térmicas do catalisador exausto após a etapa 1. Durante a gaseificação, a evolução de compostos presentes no efluente do reator foi analisada em cromatógrafo a gás. Os ensaios 11 a 13 foram realizados até a etapa 2 para caracterizar o catalisador após reação seguida de gaseificação.

A etapa 3 se refere à etapa reacional realizada com catalisador exausto após gaseificação. As condições reacionais utilizadas na etapa 3 e na etapa 1 foram iguais, e estão descritas anteriormente. A etapa 3 foi feita com o objetivo de avaliar a efetividade da etapa 2, nos ensaios 3 a 10.

A quantidade de etanol da entrada foi calculada com a aferição da vazão da bomba peristáltica antes do ensaio aliada à análise cromatográfica de uma amostra do efluente da bomba peristáltica antes do início de cada ensaio.

Para algumas reações utilizou-se a razão entre a quantidade de componente “i” na saída por quantidade de etanol na entrada. Esta razão adimensional (Q_i) é descrita pela equação 46, na qual $F_{i,saída}$ (mmol/min) é a vazão do componente na saída e $F_{A,entrada}$ (mmol/min) é a vazão de etanol na entrada.

$$Q_i = \frac{F_{i,saída}}{F_{A,entrada}} \quad (46)$$

A conversão de etanol, X_{Etanol} (%), foi calculada pela equação 47. Nesta, $F_{A,entrada}$ (mmol/min) é a vazão de etanol na entrada e $F_{A,saída}$ (mmol/min) é a vazão de etanol na saída.

$$X_{Etanol}(\%) = 100\% \frac{F_{A,entrada} - F_{A,saída}}{F_{A,entrada}} \quad (47)$$

Para todas as reações, calculou-se a concentração molar em base seca de cada componente da reação, C_i (%). Na equação 48, $F_{i,saída}$ (mmol/min) é a vazão do componente na saída e $\sum_{i \neq H_2O} F_{i,saída}$ é o somatório das vazões (mmol/min) de todos os componentes na saída, exceto a água.

$$C_i = 100\% \frac{F_{i,saída}}{\sum_{i \neq H_2O} F_{i,saída}} \quad (48)$$

A água foi excluída dos cálculos de Q_i e C_i por motivo de simplificação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do catalisador fresco

O difratograma do catalisador fresco (Figura 14) indica a formação de NiO e de Nb₂O₅ hexagonal (CHARY *et al.*, 2004; WOJCIESZAK *et al.*, 2006; ALONSO *et al.*, 2009; ALVES DA SILVA *et al.*, 2016; CHAN *et al.*, 2017). Nenhum pico característico do CuO aparece no difratograma devido ao fato da concentração de Cu ser muito baixa. Segundo Wojcieszak *et al.* (2006), fases em concentrações menores que 5 % em massa não são detectadas pela técnica de DRX. Não obstante, pode-se comprovar a existência de Cu no catalisador CNN pela análise de espectroscopia por absorção atômica, mostrada na Tabela 2.

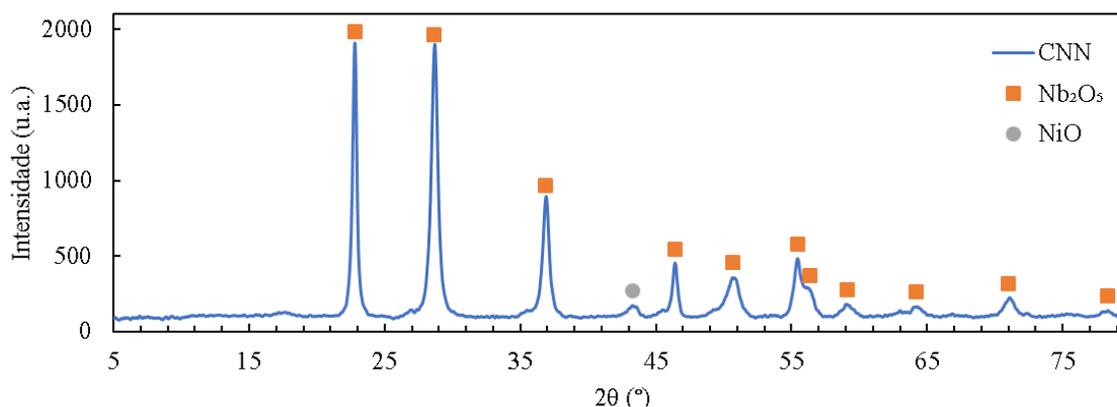


Figura 14 – Difratograma de raios X do catalisador CNN fresco.

Tabela 2 – Concentração mássica do catalisador CNN obtida por espectroscopia de absorção atômica.

Elemento	Concentração mássica nominal (%)	Concentração mássica obtida (%)
Ni	5,0	4,9
Cu	1,0	1,1

A Tabela 2 indica que a composição de Cu e de Ni foram suficientemente próximas da composição planejada. A composição elementar e o difratograma comprovam que a metodologia utilizada teve sucesso em reproduzir o catalisador almejado.

O Nb_2O_5 é obtido da calcinação do ácido nióbio a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h (NC1v) e o Nb_2O_5 calcinado duas vezes (NC2v) é o nióbio calcinado uma vez adicional, nas mesmas condições. O catalisador CNN usa impregnação sobre o NC1v seguida de calcinação nas mesmas condições. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio desses materiais podem ser vistas na Figura 15 e a análise textural feita a partir de tais dados se encontra na Tabela 3.

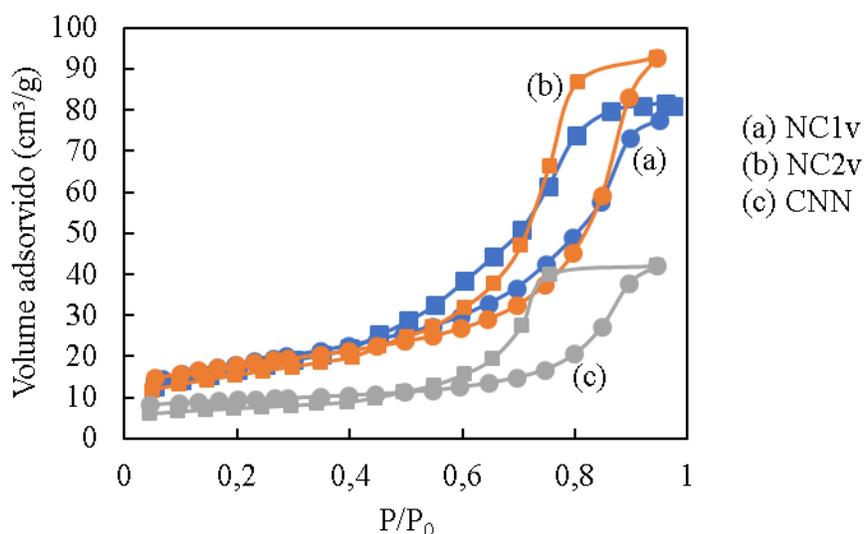


Figura 15 – Isotermas de adsorção (●) e dessorção (◻) de nitrogênio dos materiais NC1v, NC2v e CNN.

A Figura 15 mostra isoterma do tipo IV e histerese H2. Esse tipo de histerese está relacionado a poros com gargalo estreito e corpo mais largo, dessa maneira, utiliza-se o ramo de adsorção para o cálculo da distribuição de poros (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Tabela 3 – Análise textural dos materiais NC1v, NC2v e CNN.

Material	C *	Área (m^2/g)			Volume de poros (cm^3/g)			Diâmetro de poro (nm) †	Tipo
		específica *	microporosa **	mesoporosa †	total ††	microporoso **	mesoporoso †		
NC1v	412	63	3	47	0,125	0,001	0,115	7,7	Meso
NC2v	-268	61	15	45	0,144	0,007	0,134	12	Meso
CNN	-80	31	15	19	0,065	0,008	0,059	12	Meso

* Método BET

** Método t-plot

† Método BJH

†† Medido o volume adsorvido em $P/P_0 \approx 0,98$

Comparando na Tabela 3 os resultados para NC2v e NC1v, nota-se que a segunda calcinação aumenta a área e o volume de microporos.

Ao comparar o suporte calcinado duas vezes (NC2v) e o catalisador CNN percebe-se que a área mesoporosa e o volume total de poros diminuíram aproximadamente pela metade, sem variação no tamanho de poro. O trabalho de Alves da Silva *et al.* (2016), que se utiliza de impregnação úmida de pequenas quantidades de CuO e de NiO em Nb₂O₅, aponta que a redução de área específica e de volume de poro indica que os óxidos foram incorporados dentro do poro sem ter ocorrido modificação na textura do suporte.

Observa-se que a constante C forneceu valores negativos, segundo os dados na Tabela 3, portanto o método BET não é indicado para cálculo da área específica. Apesar disso, este valor é utilizado para ser comparado com a literatura. Chan *et al.* (2017) obtiveram área específica, pelo método BET, de 65 m²/g para Nb₂O₅ obtido pela calcinação do ácido nióbio da CBMM a 500 °C. Assim, a área específica BET de 63 m²/g obtida para o NC1v é coerente. O catalisador CNN obtido mostra área específica de 31 m²/g e possui microporos e mesoporos, portanto possuindo tamanho de poros adequado para as moléculas envolvidas na reação em estudo.

A micrografia apresentada na Figura 16 mostra que o catalisador CNN possui partículas de formas e tamanhos variados.

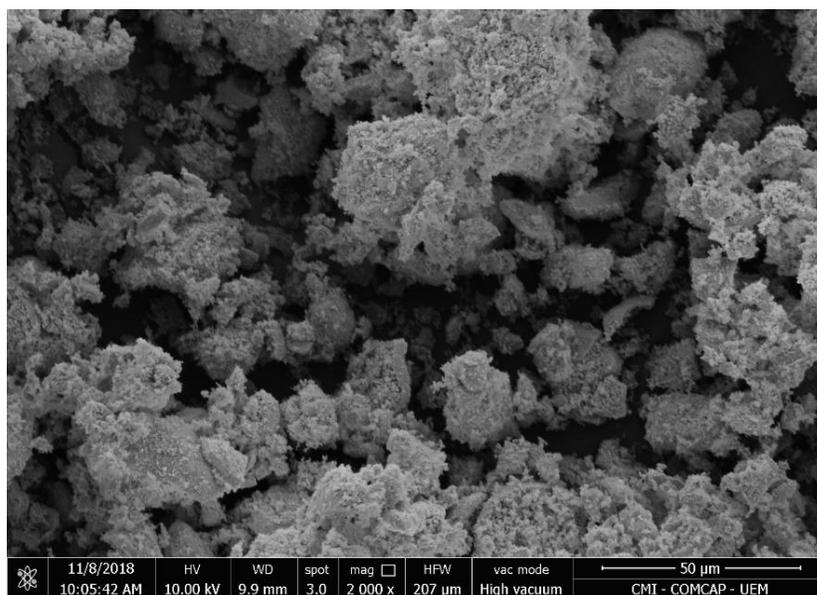


Figura 16 – Micrografia do catalisador CNN obtido por microscopia eletrônica de varredura (ampliação de 2000 vezes).

A análise de dessorção de amônia com temperatura programada (DTP-NH₃) para o nióbio calcinado duas vezes e o catalisador CNN é apresentada na Figura 17 e o cálculo de acidez correspondente, feito a partir dessa análise, se encontra na Tabela 4.

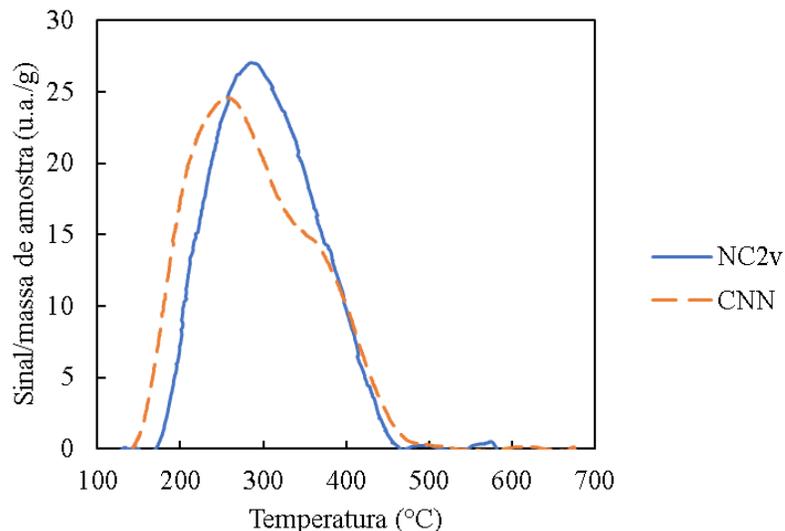


Figura 17 – Análise de DTP-NH₃ dos materiais NC2v e CNN.

A acidez do catalisador diminui levemente se comparada com a acidez do Nb₂O₅ calcinado duas vezes. Segundo Alonso *et al.* (2009), a acidez diminui com a impregnação possivelmente pela ocupação dos sítios ácidos do suporte. A acidez de 0,110 mmol de NH₃/g do catalisador está de acordo com o valor de 0,178 mmol de NH₃/g do Nb₂O₅ encontrado na literatura (ALONSO *et al.*, 2009).

Tabela 4 – Acidez obtida pela análise DTP-NH₃.

Amostra	acidez (mmol de NH ₃ /g)	Temperatura do pico (°C)
NC2v	0,154	291
CNN	0,110	259

O gráfico obtido da reação de redução com temperatura programada (RTP) do catalisador CNN é mostrada na Figura 18. Com a análise da reação RTP é possível identificar a temperatura de redução dos óxidos que compõe o catalisador.

O pico a 892 °C é atribuído à redução do suporte (ALONSO *et al.*, 2009; FURTADO *et al.*, 2009; DE SOUSA *et al.*, 2017). Já o pico em 275 °C é devido à redução do CuO, segundo trabalhos que se utilizaram de até 5 % em massa de Cu suportado em Nb₂O₅ (ALONSO *et al.*, 2009; FURTADO *et al.*, 2009, 2011). O pico a 453 °C se trata da redução de NiO (WOJCIESZAK

et al., 2006; FURTADO *et al.*, 2011). Não está clara a atribuição do pico a 641 °C. Mile e colaboradores (1988) identificaram duas espécies de NiO, separadas por aproximadamente 100 °C na análise de RTP. A espécie com pico em temperatura menor é mais fácil de reduzir e o outro pico em temperatura superior se trata de NiO mais difícil de reduzir, estando o óxido com maior interação com a superfície do suporte. Essa existência de forte interação metal-suporte, que dificulta a redução do NiO pelo hidrogênio, é abordada em outros trabalhos (LEWANDOWSKA *et al.*, 2002; CHARY *et al.*, 2004).

A análise de RTP também indica que a temperatura de 500 °C é adequada para reduzir boa parte do NiO presente no catalisador oxidado.

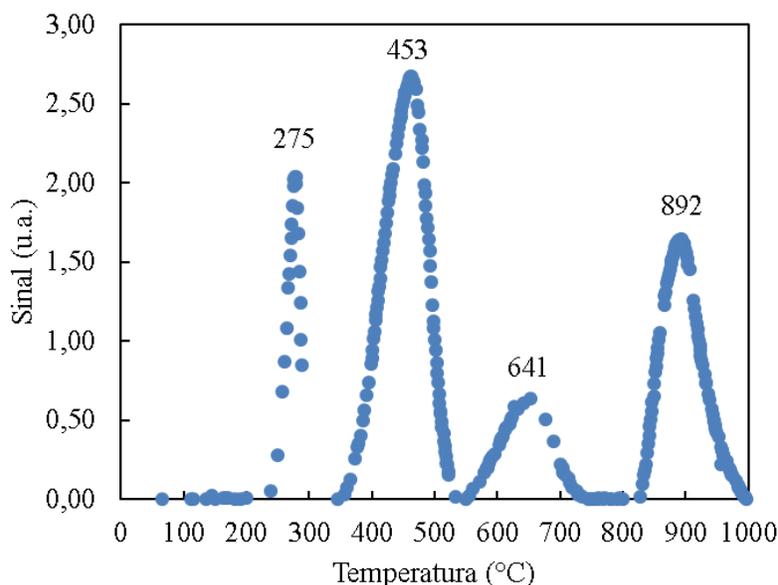


Figura 18 – Gráfico obtido pela reação RTP do catalisador CNN calcinado.

4.2 Estudo do catalisador durante e após a etapa 1 – Módulo reacional 2

A evolução dos componentes para a reação com catalisador fresco é mostrada na Figura 19. Para ilustrar, a seção anexos contém uma cromatografia de amostra gasosa durante uma ativação (Figura 47), uma cromatografia de amostra gasosa durante uma reação (Figura 48) e uma cromatografia de amostra de condensado durante uma reação (Figura 49).

Como a etapa durava 150 minutos e a coleta de amostras era feita a cada 20 minutos, as reações apresentam pontos coletados em tempo de reação um pouco diferentes. Por falha momentânea de equipamentos, houve impossibilidade de coletar o último ponto do ensaio 1. No entanto, realizou-se o ensaio 2. Apesar de os gráficos indicarem o último ponto próximo de 150 minutos, toda etapa 1 de todos os 13 ensaios foi feita até exatamente 150 minutos, já que o tempo foi escolhido como variável fixa para as reações em estudo.

Os ensaios posteriores indicaram que há um tempo necessário para a estabilização do sistema. Como a vazão de solução etanol-água utilizada é pequena e o módulo reacional é relativamente grande, existe um tempo de aproximadamente 50 minutos para que a solução adentre o leito reacional e a vazão do efluente se estabilize. A observação desse período de estabilização contribuiu para que as amostras fossem coletadas após 50 minutos do início da corrida reacional e após 150 minutos do início da corrida, com intervalos de 20 minutos.

A Figura 19 mostra que as vazões dos componentes são reprodutíveis. A razão Q_{N_2} mostra-se entre 2,0 e 2,5. A razão Q_{H_2} começa em 1,4 e após aproximadamente 75 min, mostra-se em torno 1,9.

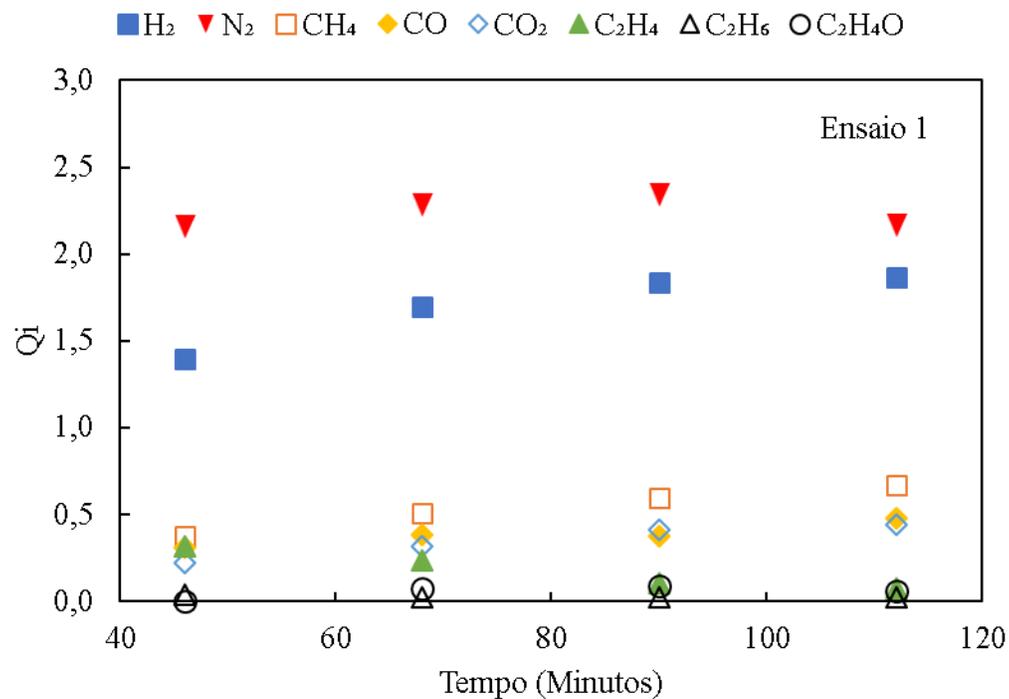
Os componentes CO e CO₂ apresentam quantidades muito próximas, indicando pouca reação de deslocamento gás-água, provavelmente devido à baixa quantidade de Cu no catalisador. As vazões de H₂, CH₄ e CO possuem mesma tendência de evolução, indicando decomposição do etanol (equação 7).

A razão $Q_{C_2H_6}$ é menor que 0,03 durante a etapa 1, podendo ser classificada como desprezível. Pode ser que o parte do etanol desidrate a éter etílico e o mesmo é hidrogenado a etano (equação 13).

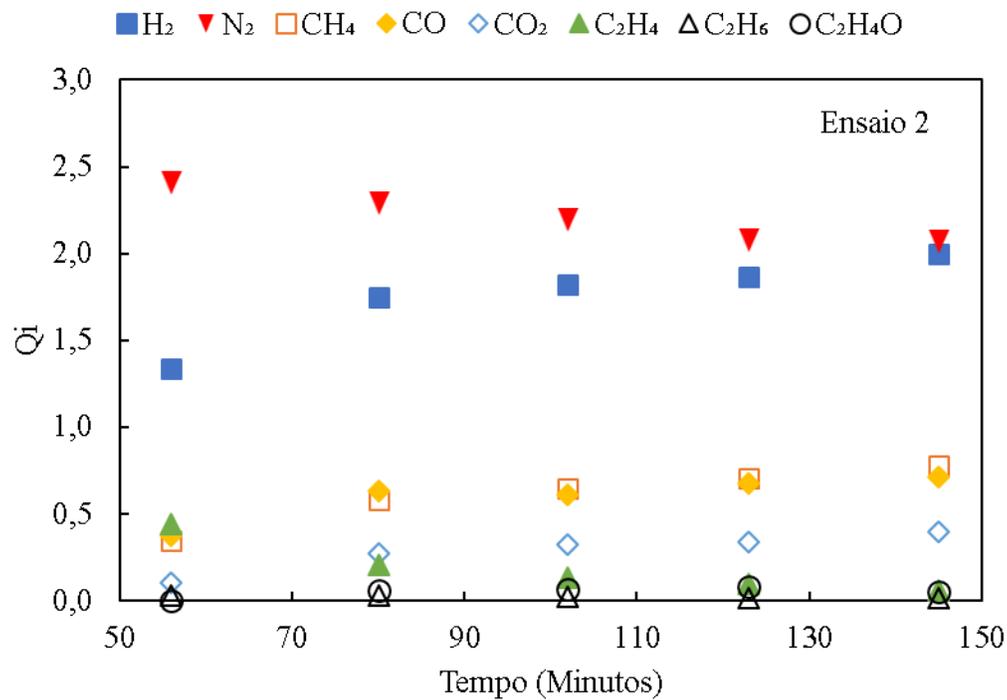
O eteno apresenta queda acentuada em poucos minutos. A quantidade do mesmo cai de 0,3 para 0,06 em 110 minutos. Isso é um indício de que a desativação dos sítios ácidos do pentóxido de nióbio ocorre nos primeiros minutos de reação. Esse resultado está de acordo com outro trabalho que utilizava Ni e Cu suportados em pentóxido de nióbio (FURTADO *et al.*, 2009).

Os anexos contêm a média de Q_i dos componentes dos 13 ensaios desta dissertação (Tabela 18), indicando a reprodutibilidade da etapa reacional com catalisador ativado. Além disso, os anexos contêm detalhes das ativações realizadas nos 13 ensaios (Tabela 17), mostrando que a ativação foi reprodutível nos ensaios.

Após observar a razão Q_i , que indica a evolução de cada componente, pode-se calcular a concentração molar de cada componente no efluente do reator. A concentração molar obtida nos ensaios 1 e 2 pode ser vista na Figura 20. Nota-se que a concentração de nitrogênio oscila entre 50 % e 30 % ao longo do ensaio. O hidrogênio estabelece-se como 30 % do efluente. Os outros produtos possuem composições inferiores a 15 %. Dentre eles, a composição do metano é expressiva, começando próxima de 10 % e apresentando-se em 13 % ao fim da etapa 1. A composição de etano e de acetaldeído são menores que 2 %. O efluente do reator é mais rico em eteno, aproximadamente 10 %, no início do ensaio e, em 150 minutos, a concentração é de até 2 %. Percebe-se que a concentração de CO₂ varia de 7 % para 6 % comparando os ensaios 1 e 2 enquanto para o CO esta mudança é de 7 % para 11 %. Essa diferença pode estar relacionada a erros de análise. O cromatógrafo utilizado para a análise do efluente gasoso do reator conta com uma peneira molecular que, quando saturada, tem dificuldade em separar CO e CH₄.

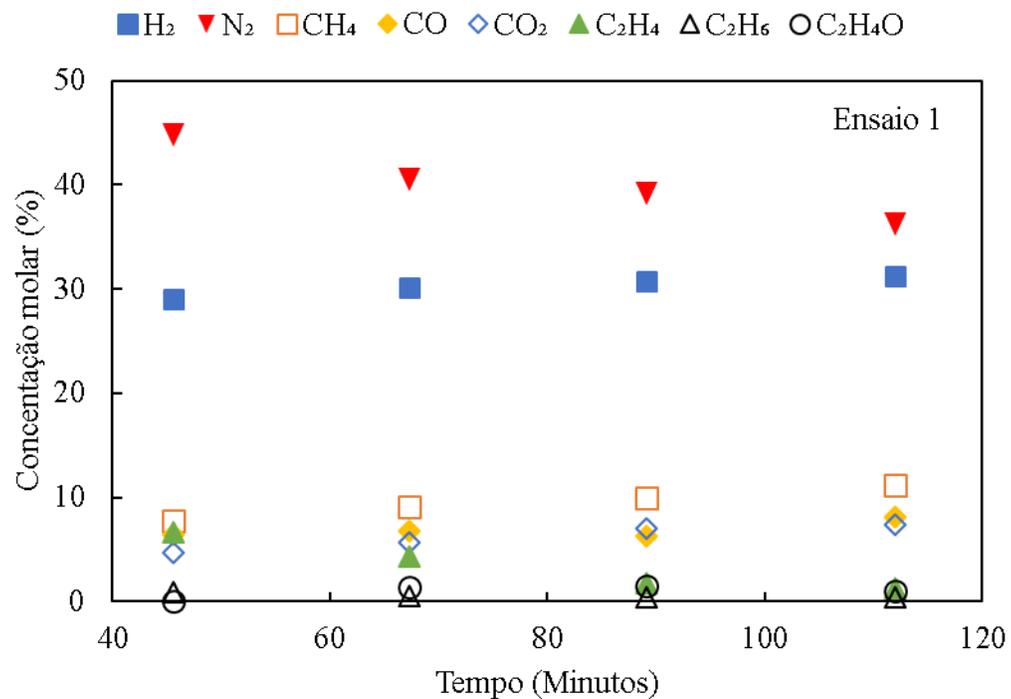


(a)

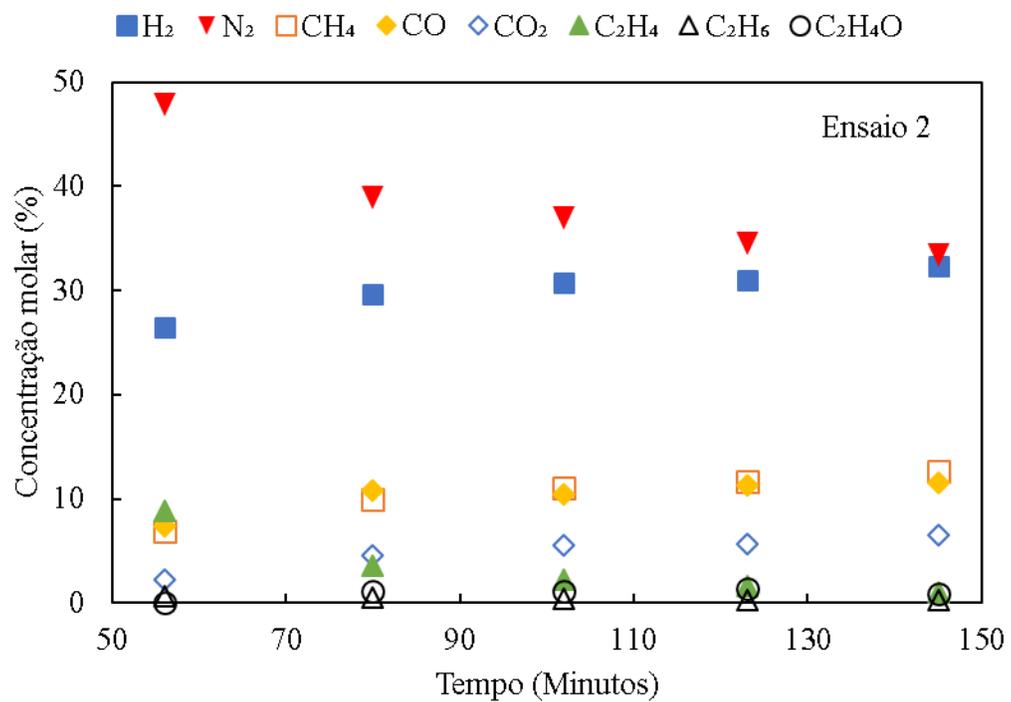


(b)

Figura 19 – Quantidade de componente na saída por quantidade de etanol na entrada para ensaio com catalisador fresco (a) ensaio 1 (b) ensaio 2.



(a)



(b)

Figura 20 – Concentração molar (a) no ensaio 1 e (b) no ensaio 2.

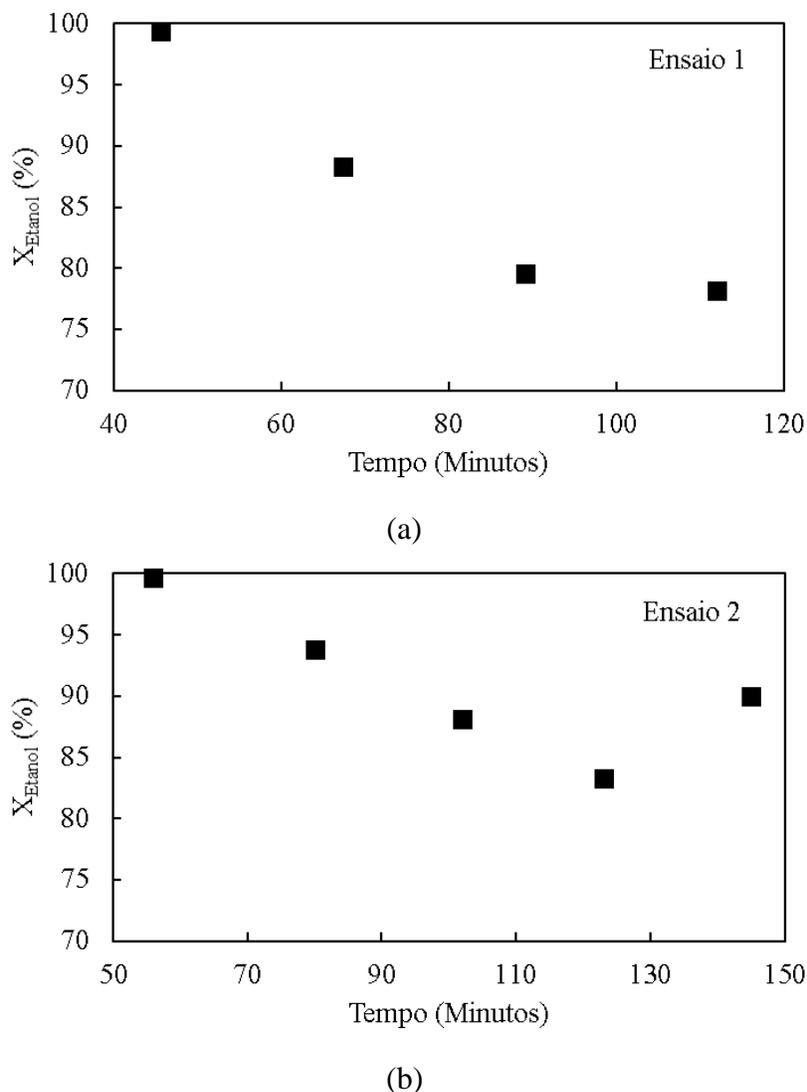


Figura 21 – Conversão de etanol (a) no ensaio 1 e (b) no ensaio 2.

No ensaio 1 a conversão caiu de 99 % para 78 % em 110 minutos e no ensaio 2 a queda foi de 99 % para 90 % em 145 minutos (Figura 21). O ensaio em que a conversão permaneceu mais elevada após 150 minutos na etapa 1 pode ser devido ao entupimento do sistema, que dificulta a passagem de solução pelas tubulações a montante do reator. Assim, o etanol não convertido tem dificuldade de atravessar o ponto de entupimento, aumentando o tempo de retenção, o que pode aumentar a conversão do etanol e/ou acumulá-lo nas tubulações do sistema. Isso acarreta menor concentração de etanol na saída do sistema, levando a maior conversão aparente.

A Figura 22 mostra a perda de carga no sistema durante os ensaios 1 e 2. Nota-se que no último ponto do ensaio 2 a perda de carga de 1,2 bar fez com que a conversão do último ponto se desviasse da tendência de diminuição observada nos pontos anteriores desse ensaio.

Com o entupimento do sistema, o líquido não consegue atravessar o sistema na mesma vazão de entrada. Dessa maneira, há falta de etanol na saída, que faz com que haja a aparência de alta conversão.

A observação do catalisador exausto confirma o problema do entupimento do sistema, sugerindo que coque filamentososo se formou na superfície catalítica (DJINOVIĆ *et al.*, 2012). O catalisador exausto após a etapa 1 grãos pulverizados, ao contrário do catalisador fresco, que possui grãos em uma faixa de tamanho conhecida. Pode ser que os grãos de pentóxido de nióbio não resistam mecanicamente às condições da reação. Outra hipótese é que os filamentos do material carbonáceo podem destruir as partículas de catalisador (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2015). O mesmo catalisador, com a mesma velocidade espacial e as mesmas razões molares $H_2O:C_2H_6O:N_2$, após 8 horas sob a reação apresenta coque do tipo filamentososo (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015). Tais autores também mostram, por microscopia eletrônica de transmissão, que o coque filamentososo consegue deslocar os cristalitos do suporte para a ponta e eles supõe que, para as condições utilizadas, possivelmente alguns filamentos com cristalitos sejam arrastados para fora do reator.

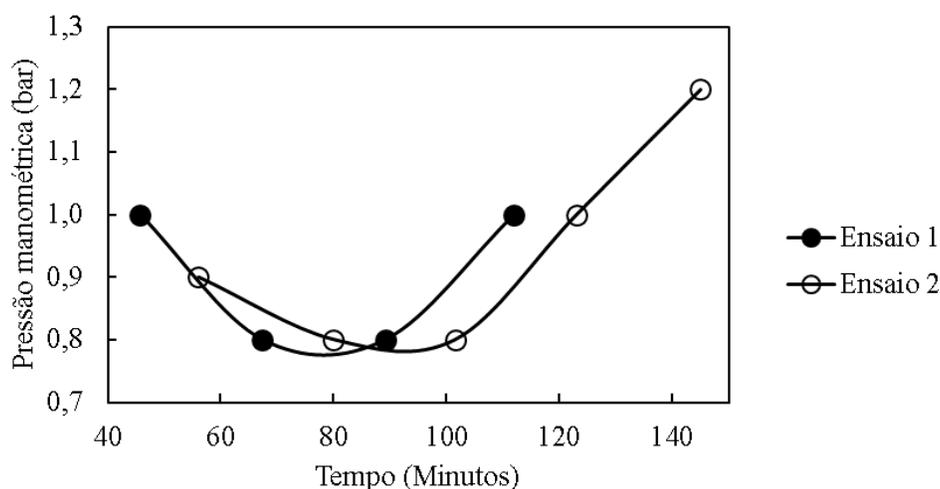


Figura 22 – Perda de carga no sistema reacional durante o ensaio 1 e ensaio 2.

O catalisador 1, que representa o catalisador CNN após a etapa 1 foi guardado para ser caracterizado. As caracterizações a seguir se referem a este material, também referido como catalisador exausto.

A análise por espectroscopia Raman do catalisador após 150 minutos de reação (Figura 23) comprova a formação de carbonáceos, devido à presença da linha D (1347 cm^{-1}) e da linha G (1581 cm^{-1}) no espectro Raman. A intensidade dos picos em cada leitura varia, visto que cada leitura foi feita em um ponto diferente da amostra. A intensidade relativa entre as bandas é de $I_D/I_G = 1,14$, empregando-se a média entre as quatro leituras realizadas.

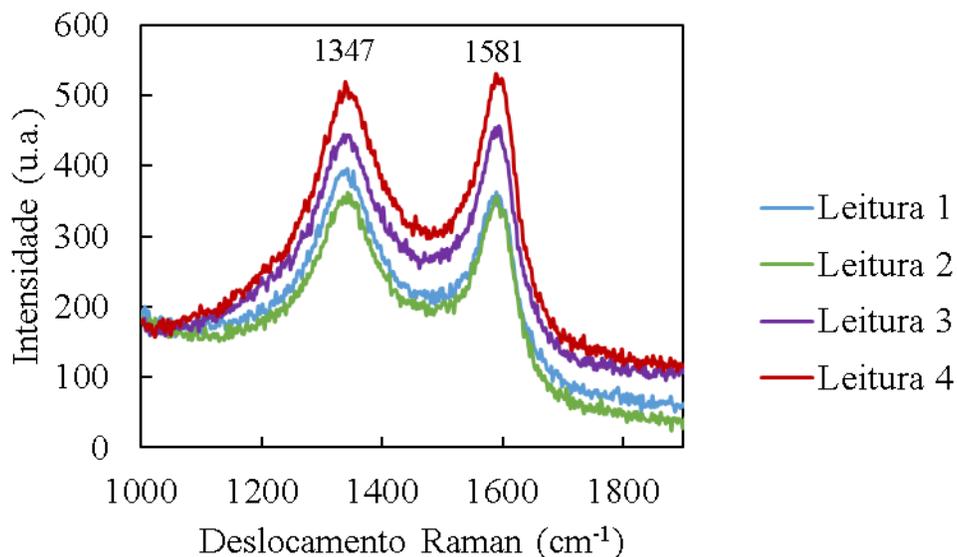


Figura 23 – Leituras de espectroscopia Raman do catalisador após ensaio 1.

Caracterizações como OTP (Figura 24) e RTP (Figura 25) foram feitas no catalisador após o ensaio 1 para identificar as faixas de temperatura de redução e oxidação do carbonáceo formado durante a etapa 1.

A análise da reação OTP indica a formação de 58 mg de C/g de amostra para o catalisador após a etapa 1. A OTP do catalisador usado apresenta duas regiões de oxidação, uma com pico a 357 °C e outra com pico a 518 °C, sendo que esta última região corresponde a 72 % do consumo de oxigênio.

A existência de mais de um pico na oxidação com temperatura programada é uma maneira de identificar a existência de dois carbonáceos diferentes no catalisador desativado (ABBAS e WAN DAUD, 2009). A literatura mostra que o coque amorfo oxida em temperaturas mais baixas enquanto que o coque mais estruturado é oxidado em temperaturas superiores (DJINOVIĆ *et al.*, 2012; MELCHOR-HERNÁNDEZ, GÓMEZ-CORTÉS e DÍAZ, 2013; VICENTE *et al.*, 2014; BEDNARCZUK, DE LA PISCINA e HOMS, 2016; ARREGI *et al.*, 2018).

Assim, o catalisador após 150 minutos na reação forma coque amorfo e filamentos. Segundo Vicente *et al.* (2014), o coque amorfo adsorve nos sítios ativos, causando desativação, enquanto os filamentos carbonáceos crescem no sentido de afastar o sítio metálico do suporte, não gerando desativação.

O pico em temperatura mais baixa está de acordo com outros trabalhos. Guo, Lou e Zheng (2007) identificaram o pico a aproximadamente 340 °C como oxidação de um tipo de carbonáceo por meio da análise da reação OTP de catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ coqueificado. Bednarczuk, de la

Piscina e Homs (2016) apresentam reações de OTP de catalisadores pós reação sendo que os catalisadores são compostos de Ni disperso em diversos suportes. Para todos os materiais há pelo menos um pico próximo de 370 °C na OTP, sendo que quando há mais de um pico, a localização é em de temperatura superior.

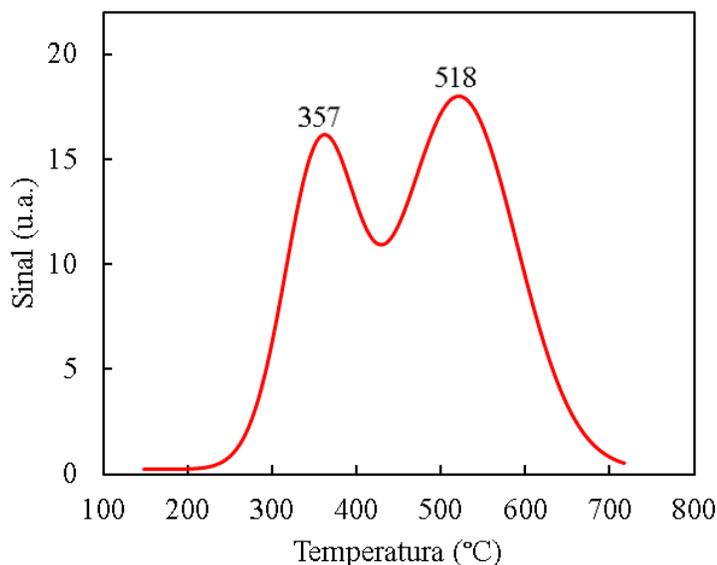


Figura 24 – Gráfico obtido pela reação OTP do catalisador CNN exausto.

O trabalho de Aranda *et al.* (1997) apresenta a reação de oxidação com temperatura programada de Pt suportada em Nb₂O₅, com pico em 377 °C. Segundo os autores, a baixa densidade de sítios ácidos e a estrutura dos sítios metálicos sob o estado de forte interação com o suporte levou a um coque mais leve e mais hydrogenado no Pt/Nb₂O₅ e, portanto, segundo o autor, mais fácil de oxidar. O benefício da existência de forte interação entre a fase ativa e o suporte e sítios ácidos fracos também é indicado por outros autores (HE *et al.*, 2012). Segundo tais autores, quando há esse tipo de interação, uma melhor atividade com menor formação de coque é obtida, já que os mesmos providenciam a desidratação do etanol, promovendo o eteno. A produção de eteno se relaciona com a desativação catalítica na reforma de etanol (MELCHOR-HERNÁNDEZ, GÓMEZ-CORTÉS e DÍAZ, 2013), devido à polimerização do eteno (equação 20), que gera coque do tipo encapsulador (VICENTE *et al.*, 2014). Outro tipo de depósito carbonáceo é atribuído à decomposição de espécies como C₂H₄ (equação 21) e CH₄ (equação 22) (MATTOS *et al.*, 2012).

A análise de RTP do catalisador fresco (Figura 21) indica a forte interação de sítios metálicos com o suporte, porém a análise de OTP do catalisador exausto indica pico de oxidação em temperatura superior a 500 °C. Dessa forma, nota-se que o coque formado durante a etapa 1 na superfície do catalisador CNN não é facilmente oxidável como o reportado por Aranda *et al.* (1997).

Observa-se nas Figuras 24 e 25 que a RTP do catalisador usado possui picos a temperaturas maiores em comparação com a OTP do catalisador usado. A RTP do catalisador CNN exausto indica pico em 563 °C e 686 °C. Estudos anteriores indicam a redução de espécies carbonáceas em temperaturas entre 500 °C e 700 °C para catalisadores de Ni em óxido de Zircônia e Céria (CHIOU *et al.*, 2014) e de Co/ZnO (LLORCA *et al.*, 2002). O trabalho de Llorca *et al.* (2002) mostra que durante a redução com temperatura programada do catalisador Co/ZnO usado, a única espécie que evolui significativamente é o metano, indicando a metanação de espécies carbonáceas.

Comparando-se as reações de RTP com catalisador fresco (Figura 21) e exausto (Figura 25), pode-se dizer que parte do sinal do pico a 686 °C na reação com catalisador exausto se deve à redução do NiO mais difícil de reduzir. Segundo a reação com catalisador fresco uma espécie de NiO reduz a 641 °C, portanto não é reduzida durante a ativação, feita a 500 °C.

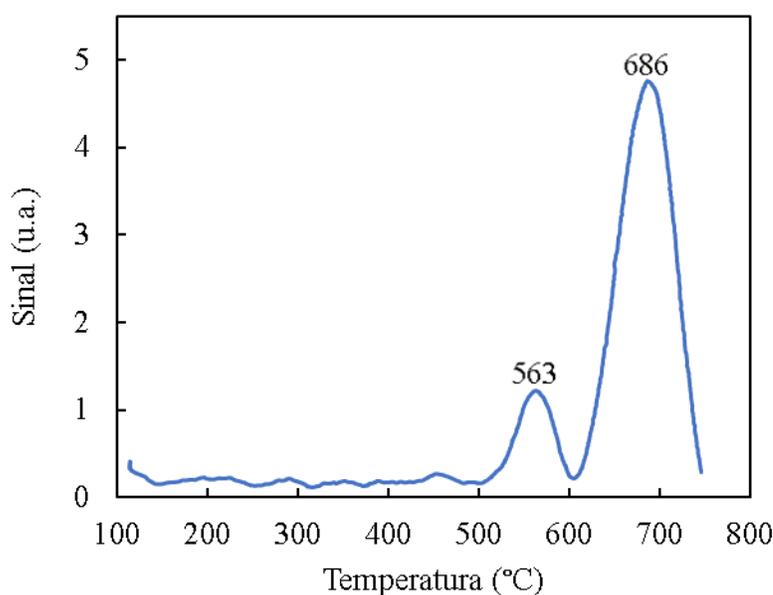


Figura 25 – Gráfico obtido pela reação RTP do catalisador CNN exausto.

Como a análise da reação OTP indica pico de oxidação com produção de gases próximo de 500 °C, pode-se tentar a etapa 2 na temperatura de tal pico. O tempo de gaseificação foi definido como 150 % do tempo necessário para total gaseificação considerando a velocidade da reação obtida das análises de OTP e RTP de sinal versus tempo, não mostradas aqui. No caso da OTP, a área do pico foi de 19816 cV.s e à temperatura de 500 °C, sendo o sinal de aproximadamente 12,5 cV. Portanto, o tempo de gaseificação é $1,5(19816/12,5) \approx 2380 \text{ s} \approx 40 \text{ min}$. Porém utilizou-se 45 min para os ensaios 9,10 e 13.

A análise da reação de RTP prova pico de redução a 686 °C, começando a cerca de 610 °C, porém com baixa velocidade antes de 650 °C. Essa foi a temperatura escolhida para realiza-se a

etapa 2, por limitações operacionais do módulo. No caso da RTP, a área total do pico foi de 2295 cV.s à temperatura de 650 °C, sendo o sinal de aproximadamente 2 cV, definindo o tempo de gaseificação como $1,5(2295/2) \approx 1721 \text{ s} \approx 28 \text{ min}$. Porém utilizou-se 30 min para o ensaio 7. Para fins de comparação, testou-se também a etapa 2 com hidrogênio a 500 °C, nos ensaios 8 e 12. Como o pico da análise de OTP é de aproximadamente 500 °C, indicando combustão de carbonáceos, dispensa-se fazer gaseificação com ar a 650 °C.

Como a unidade multipropósito é incompatível com o uso de vapor d'água para a realização de reação com OTP, não há como prever o comportamento do catalisador exausto com este agente gaseificante na reação com OTP. Todavia, as temperaturas de 450 °C e 500 °C foram utilizadas para a etapa 2, no rol de ensaios 3, 4, 5, 6 e 11, descritos na Tabela 1.

4.3 Ensaio 3

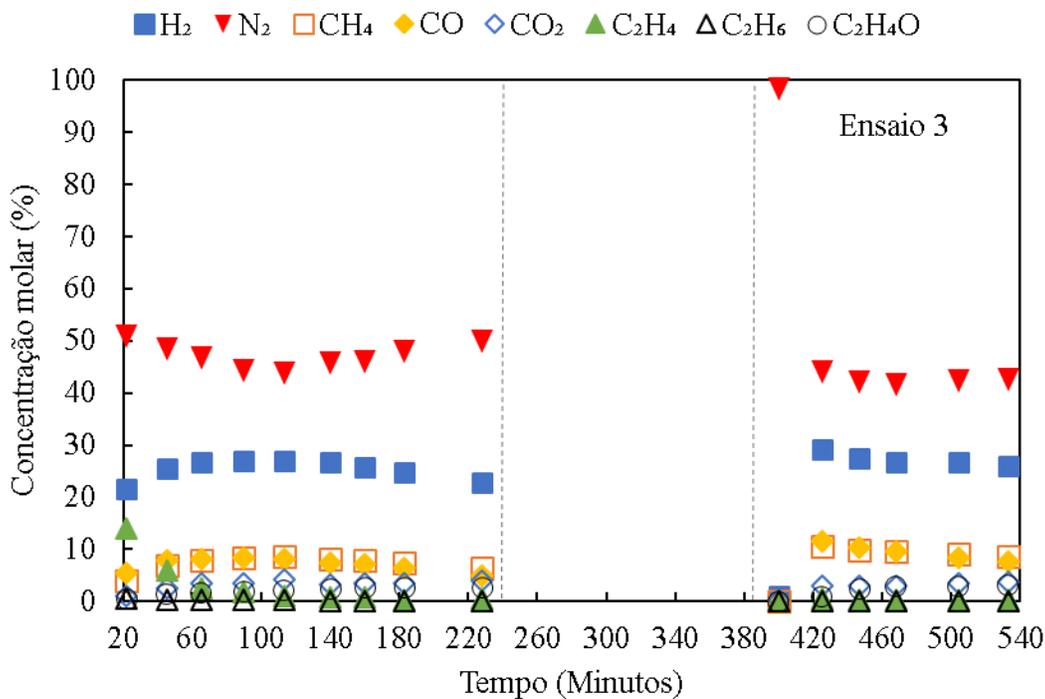
Com o objetivo de tentar remover o coque formado durante a etapa 1, tentou-se gaseificação com vapor d'água. Para tal, empregou-se vapor d'água a 500 °C por 150 min na etapa 2, realizando-se o ensaio 3. Esse foi um dos primeiros ensaios realizados, que serviu para verificar se o módulo reacional era capaz de realizar a operação periódica. Por isso a etapa 1 é mais longa do que os outros ensaios. Para os ensaios posteriores o tempo da corrida reacional foi fixado como 150 min. Esse ensaio é mostrado na Figura 26 e a seletividade dos compostos, na Tabela 5. Os traços verticais na Figura 26 ilustram aproximadamente o início e fim da etapa 2.

O primeiro ponto da etapa 3 indica produção quase nula de gases e composição de 98 % de nitrogênio. Esse ponto sugere que o início da reação ainda não havia se estabelecido.

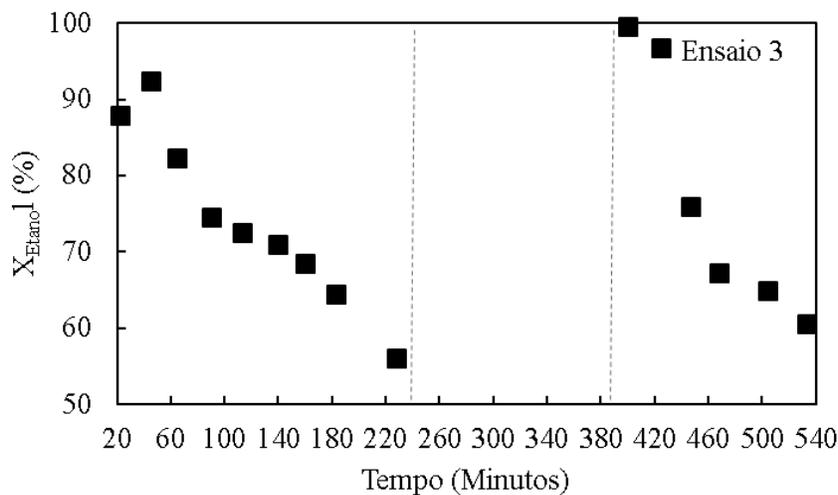
Comparando-se as duas etapas reacionais do ensaio 3, a etapa 3 tem seletividade muito parecida com a encontrada na etapa 1, indicando que os sítios metálicos estão ativos na reação. Observa-se que há manutenção da razão CO_2/CO entre as etapas 1 e 3, sugerindo que os sítios de Cu não foram afetados durante a etapa 2. Nota-se que não há produção significativa de eteno na etapa 3, indicando que não houve limpeza dos sítios ácidos do pentóxido de nióbio, em que carbonáceos adsorvem nos primeiros minutos da etapa reacional, como abordado anteriormente. Esse resultado mostra que após utilizar gaseificação com vapor d'água não é necessário reduzir o catalisador, se o almejado for realizar nova corrida catalítica. A partir do resultado desse ensaio, os ensaios descritos na Tabela 1 foram feitos sem redução antes da etapa 3, salvo a exceção, que está detalhada na tabela.

A conversão cai de aproximadamente 88 % para 56 % em 206 minutos na etapa 1 e a queda é de aproximadamente 99 % para 61 % em 133 minutos na etapa 3, indicando que há reestabelecimento da conversão no início da segunda corrida reacional.

As razões CH_4/H_2 , CO/H_2 , CO_2/CO e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$ se mantêm na etapa 3, comparando-se tempos aproximados com a etapa 1. O mesmo não ocorre com a razão $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$. Isso sugere que os sítios metálicos estão ativos na segunda corrida reacional enquanto não houve limpeza dos sítios ácidos.



(a)



(b)

Figura 26 – Ensaio 3, gaseificação com vapor d’água a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.

A Figura 27 mostra a evolução de componentes no efluente do reator durante a etapa 2 do ensaio 3. Essa figura mostra que após 20 min de gaseificação com vapor d’água há presença de H_2 , CO e CO_2 no efluente do reator, sugerindo oxidação de carbonáceos pelo vapor d’água (equações 29 e 30). Como no mesmo tempo também há presença de CH_4 , pode ser que haja

dessorção de espécies durante a etapa 2, apesar do reator ter sido purgado com fluxo de nitrogênio por vários minutos após a etapa 1. Após 60 minutos de gaseificação com vapor d'água, a vazão de hidrogênio se mantém estável, indicando que a etapa 2 não gera mais mudanças na superfície catalítica.

Tabela 5 – Seletividade no ensaio 3.

Etapa	Tempo na etapa (Minutos)	CH ₄ /H ₂	CO/H ₂	CO ₂ /H ₂	C ₂ H ₄ /H ₂	CO ₂ /CO	C ₂ H ₄ O/H ₂
1	22	0,18	0,25	0,05	0,64	0,18	0,02
	45	0,27	0,31	0,10	0,23	0,32	0,05
	65	0,30	0,31	0,13	0,09	0,41	0,06
	90	0,31	0,31	0,13	0,06	0,43	0,07
	113	0,31	0,30	0,16	0,04	0,53	0,08
	140	0,31	0,28	0,12	0,03	0,43	0,09
	160	0,31	0,28	0,14	0,03	0,50	0,10
	183	0,30	0,26	0,15	0,02	0,55	0,10
	228	0,29	0,22	0,17	0,03	0,80	0,11
3	22	0,09	0,09	0,27	0,00	3,00	0,00
	47	0,36	0,39	0,10	0,02	0,26	0,03
	69	0,36	0,38	0,11	0,01	0,28	0,09
	90	0,35	0,35	0,12	0,01	0,33	0,10
	126	0,34	0,31	0,13	0,01	0,42	0,11
	155	0,33	0,29	0,14	0,01	0,49	0,12

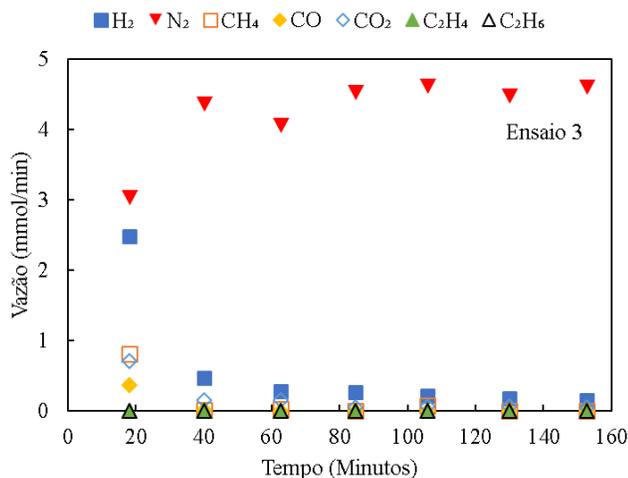


Figura 27 – Etapa 2 do ensaio 3.

4.4 Ensaio 4

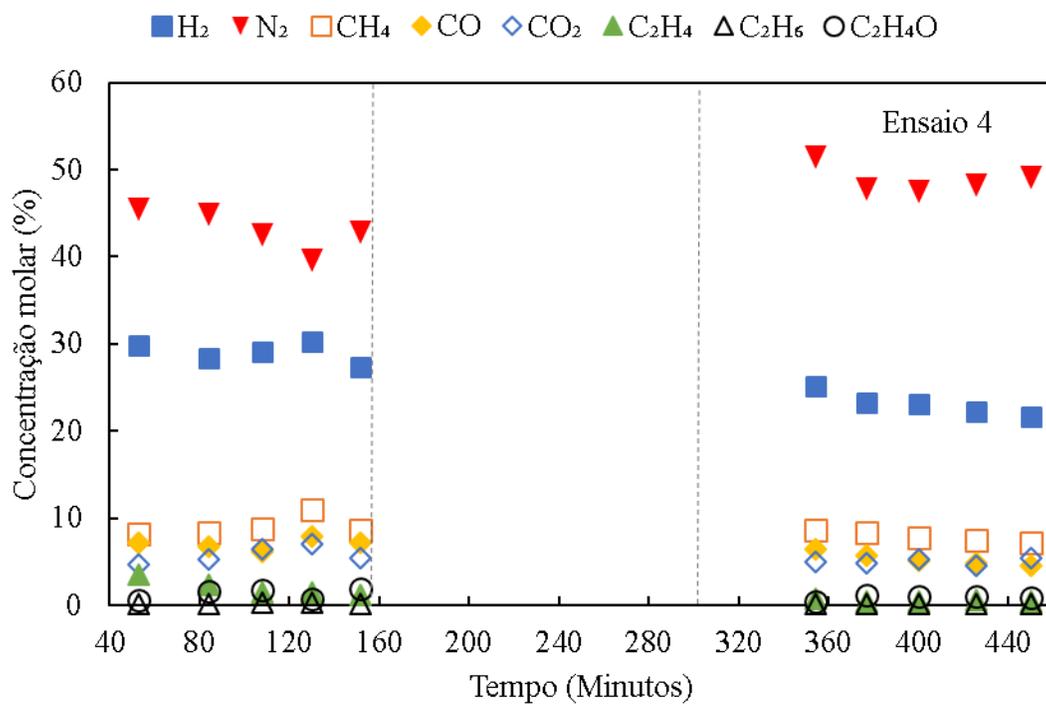
Empregou-se vapor d'água a 500 °C por 150 minutos na etapa 2, realizando-se o ensaio 4. Esse ensaio é mostrado na Figura 28 e a seletividade dos compostos, na Tabela 6. Nota-se que esse ensaio é uma repetição do ensaio 3, porém no ensaio 4 a etapa 1 é feita até 150 minutos de reação, como nos ensaios seguintes, para possibilitar uma posterior comparação entre os ensaios. A Figura 29 mostra a perda de carga ao longo da etapa 1 do ensaio 4.

Comparando-se ambas as etapas reacionais, a etapa 3 tem seletividade muito parecida com a encontrada na etapa 1, indicando que os sítios metálicos do catalisador estão ativos na reação. Observa-se que há manutenção da razão CO_2/CO entre as etapas 1 e 3, sugerindo que os sítios de Cu não foram afetados durante a etapa 2. Nota-se que não há produção significativa de eteno na etapa 3, indicando que não houve limpeza dos sítios ácidos do pentóxido de nióbio, em que carbonáceos adsorvem nos primeiros minutos da etapa reacional, como abordado anteriormente. Comparando-se o hidrogênio nas etapas 1 e 3, a concentração do mesmo é um pouco menor na etapa 3, porém isso está de acordo com a tendência de diminuição do mesmo ao longo do tempo.

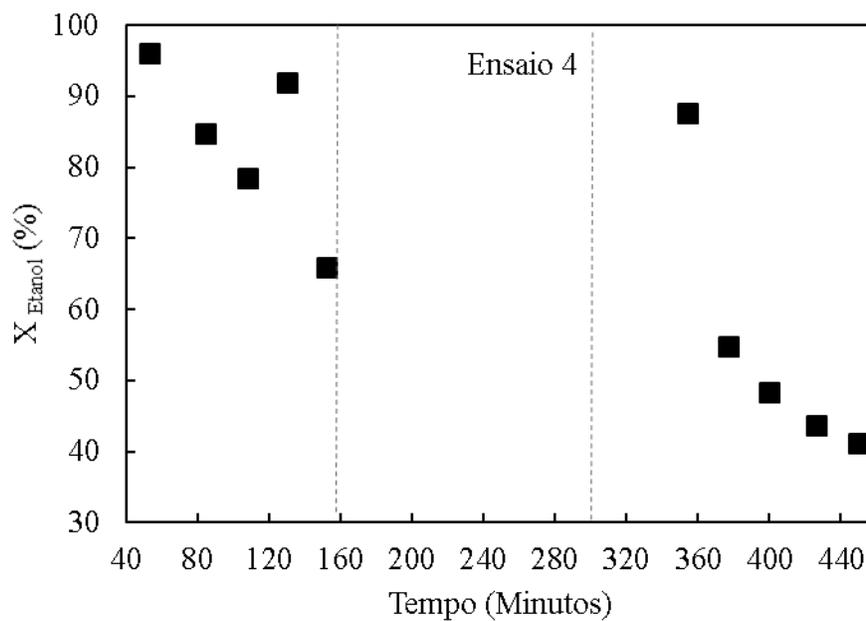
Comparando-se a conversão na etapa 1 (Figura 28b) e a perda de carga nessa etapa (Figura 29) para esse ensaio, nota-se que a conversão do terceiro ponto se desloca para longe da tendência de diminuição de conversão dos pontos anteriores. Assim, pode-se dizer que perda de carga causa um efeito, não imediato, na conversão de etanol. A causa desse efeito já foi abordada anteriormente.

A conversão cai de aproximadamente 96 % para 66 % em 99 minutos na etapa 1 e a queda é de aproximadamente 88 % para 41 % em 96 minutos na etapa 3, indicando que o início da etapa 3 possui conversão superior que o fim da etapa 1.

As razões CH_4/H_2 , CO/H_2 e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$ se mantém na etapa 3, comparando-se tempos aproximados com a etapa 1. A razão CO_2/CO aumenta entre as etapas, devido a uma leve diminuição da razão CO/H_2 entre as etapas. A razão $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ não é reestabelecida no início da etapa 3. Tais observações sugerem que os sítios metálicos estão ativos na segunda corrida reacional enquanto não houve limpeza dos sítios ácidos.



(a)



(b)

Figura 28 – Ensaio 4, gaseificação com vapor d'água a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.

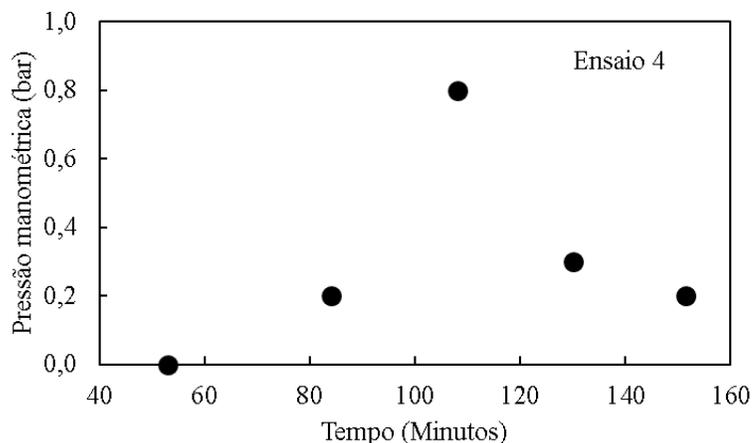


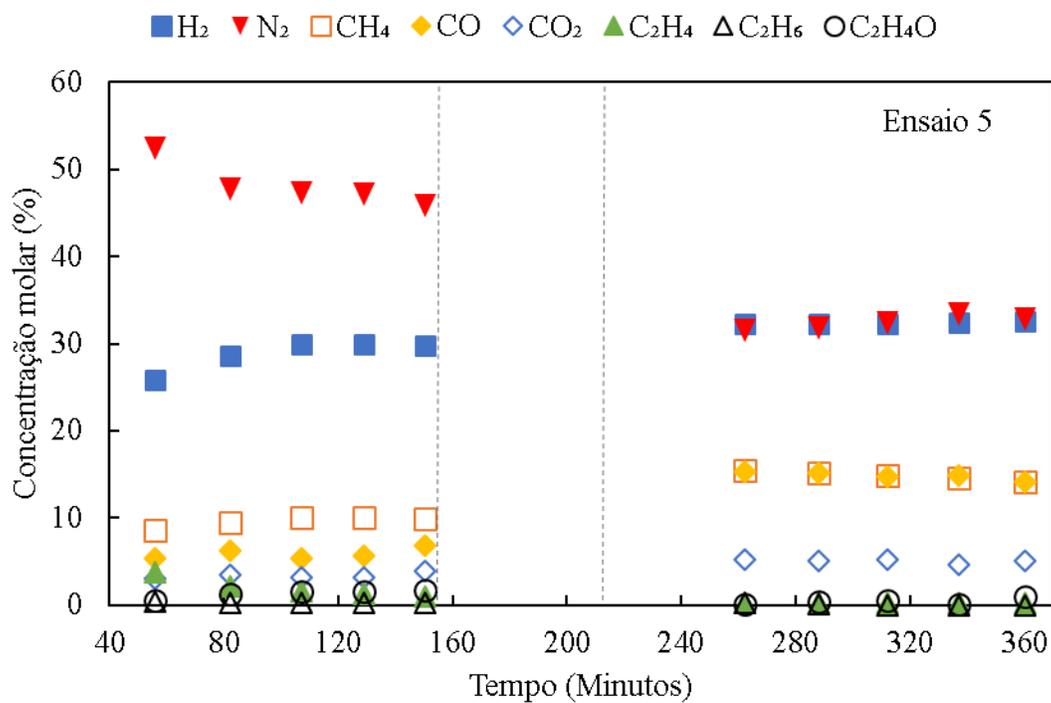
Figura 29 – Perda de carga na etapa 1 do ensaio 4.

Tabela 6 – Seletividade no ensaio 4.

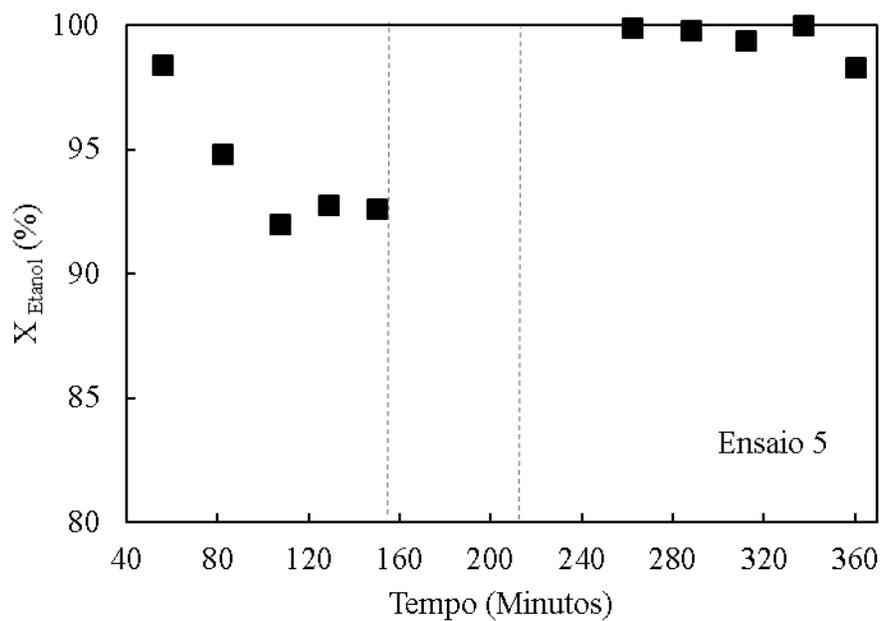
Etapa	Tempo na	CH ₄ /H ₂	CO/H ₂	CO ₂ /H ₂	C ₂ H ₄ /H ₂	CO ₂ /CO	C ₂ H ₄ O/H ₂
	etapa						
	(Minutos)						
1	53	0,28	0,24	0,16	0,12	0,65	0,02
	84	0,30	0,24	0,19	0,08	0,79	0,06
	108	0,30	0,21	0,22	0,05	1,03	0,06
	130	0,36	0,26	0,23	0,05	0,89	0,03
	152	0,31	0,26	0,20	0,04	0,75	0,07
3	52	0,34	0,25	0,20	0,03	0,78	0,02
	75	0,36	0,24	0,21	0,02	0,84	0,05
	98	0,33	0,22	0,23	0,02	1,04	0,04
	124	0,33	0,22	0,21	0,03	0,96	0,05
	148	0,33	0,21	0,25	0,02	1,20	0,04

4.5 Ensaio 5

Também se empregou a etapa 2 com gaseificação com vapor de água a 450 °C por 60 minutos. Esse tempo foi escolhido com base no resultado da Figura 27, que não mostra mudanças significativas nos produtos da gaseificação com vapor d'água após 60 minutos. Esse ensaio, chamado de ensaio 5, é descrito pela Figura 30 e pela Tabela 7.



(a)



(b)

Figura 30 – Ensaio 5, gaseificação com vapor d'água a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.

Comparando-se as duas etapas reacionais, ambas apresentam seletividades similares. Iso indica que os sítios metálicos estão ativos na reação. Há uma leve mudança entre a razão CO_2/CO , que diminui na etapa 3. O decréscimo da razão CO_2/CO não é interessante, já que indica reação de deslocamento gás-água menos favorecida. A produção de eteno não é reestabelecida no início da segunda etapa reacional, indicando que a etapa 2 não limpa os sítios ácidos do catalisador.

Na etapa 3 o enriquecimento do gás com CH_4 , CO e CO_2 deve-se à menor presença de nitrogênio no sistema, e não a uma maior produção desses gases.

A conversão cai de aproximadamente 98 % para 93 % em 94 minutos na etapa 1 e, na etapa 3 a mesma cai de 100 % para 98 % em 98 minutos. Esse resultado de conversão alta tanto na etapa 1 quanto na etapa 2 indica entupimento do sistema. Além disso, o fato de o nitrogênio diminuir entre as etapas 1 e 3 indica maior entupimento na etapa 3 do que na etapa 1.

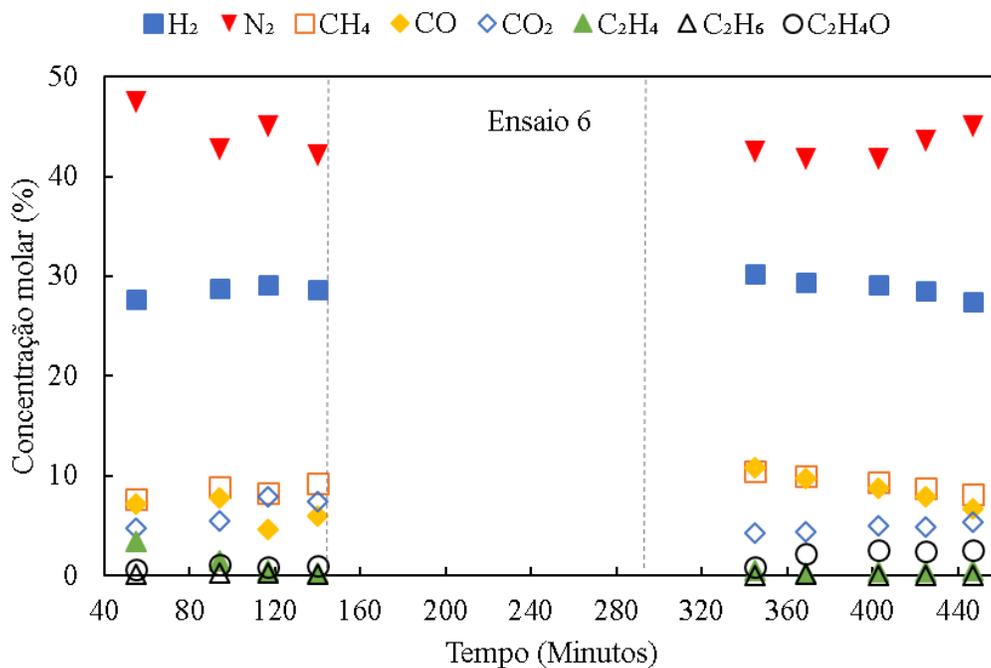
Tabela 7 – Seletividade no ensaio 5.

Etapa	Tempo na etapa (Minutos)	CH_4/H_2	CO/H_2	CO_2/H_2	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$	CO_2/CO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$
1	56	0,33	0,20	0,12	0,15	0,57	0,02
	82	0,33	0,22	0,12	0,08	0,56	0,04
	107	0,33	0,18	0,10	0,05	0,57	0,05
	129	0,33	0,19	0,11	0,04	0,57	0,05
	150	0,33	0,23	0,13	0,03	0,57	0,06
3	52	0,48	0,48	0,16	0,01	0,34	0,00
	78	0,47	0,47	0,15	0,01	0,33	0,01
	102	0,46	0,46	0,16	0,01	0,35	0,02
	127	0,45	0,46	0,14	0,01	0,31	0,00
	150	0,44	0,43	0,16	0,01	0,36	0,03

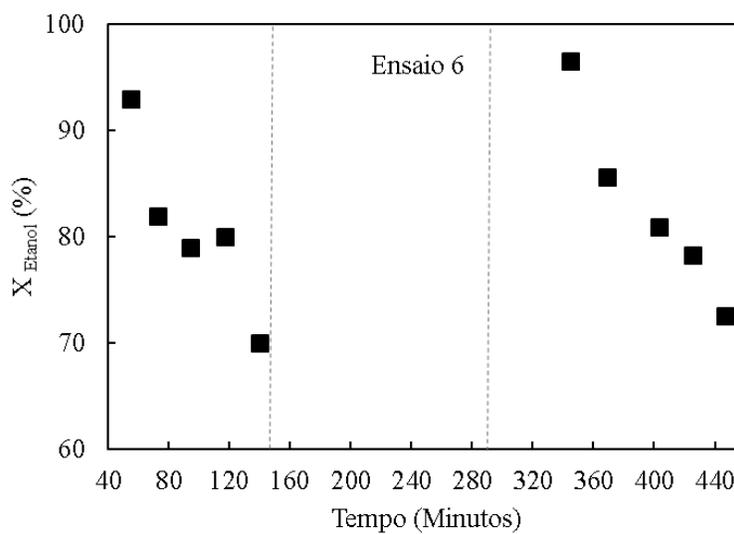
As razões CH_4/H_2 e CO/H_2 aumentam entre as etapas reacionais, sendo que a fração de CO/H_2 apresenta o aumento mais expressivo, de aproximadamente o dobro. Esse aumento provavelmente é da variação de nitrogênio que houve entre as etapas 1 e 3. A razão CO_2/CO decresce, sendo um indicativo de que a reação de deslocamento gás-água é desfavorecida. Isso sugere que a etapa 2 influencia negativamente os sítios de Cu do catalisador. Nota-se que a razão $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ não foi reestabelecida no início da etapa 3, indicando que os sítios ácidos do pentóxido de nióbio não foram limpos. Para o acetaldeído, a razão $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$ não muda significativamente entre as etapas.

4.6 Ensaio 6

A etapa 2 do ensaio 6 foi feita com gaseificação com vapor d'água a 450 °C por 150 minutos. Esse ensaio é mostrado na Figura 31 e na Tabela 8.



(a)



(b)

Figura 31 – Ensaio 6, gaseificação com vapor d'água a 450 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.

Comparando as etapas reacionais, a etapa 3 apresenta seletividade similar à seletividade da etapa 1. A razão CO_2/CO muda entre as etapas 1 e 3, sendo que na etapa 3 esta razão se inicia mais baixa e é aumentada ao longo do tempo. Isso pode indicar uma mudança nos sítios de Cu, que passam a favorecer mais a reação de deslocamento gás-água. A produção de acetaldeído aumenta na etapa 3, indicando que a reforma dele foi desfavorecida.

A conversão cai de aproximadamente 93 % para 70 % em 85 minutos na etapa 1 e, na etapa 3 a mesma cai de 97 % para 73 % em 102 minutos. Isso mostra que a conversão no início da segunda etapa reacional é superior à conversão na primeira etapa reacional.

Entre as etapas 1 e 3 há leve aumento da razão CO/H_2 . A razão CO_2/CO diminui entre os ensaios, indicando que a etapa 2 influenciou negativamente os sítios metálicos de Cu. A razão $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ não é reestabelecida no início da etapa 3, indicando que não houve limpeza dos sítios ácidos durante a etapa 2. A razão $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$ aumenta entre as etapas 1 e 3, indicando provavelmente menor decomposição do acetaldeído.

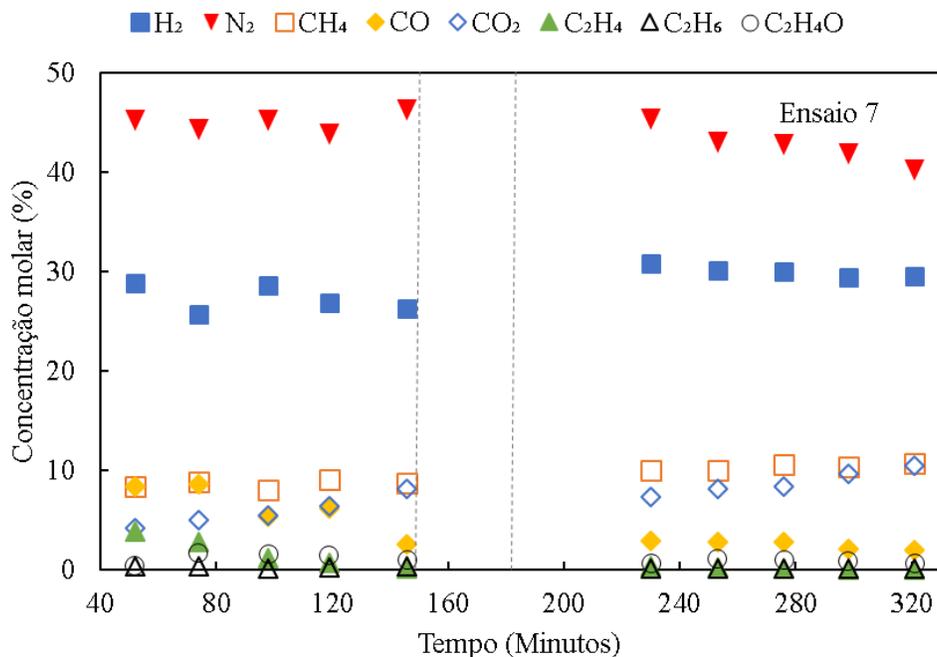
Tabela 8 – Seletividade no ensaio 6.

Etapa	Tempo na	CH_4/H_2	CO/H_2	CO_2/H_2	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$	CO_2/CO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$
	etapa (Minutos)						
1	55	0,27	0,26	0,17	0,12	0,65	0,02
	94	0,31	0,27	0,19	0,05	0,71	0,04
	117	0,28	0,16	0,27	0,02	1,72	0,03
	140	0,32	0,21	0,26	0,01	1,25	0,03
3	55	0,34	0,36	0,14	0,02	0,40	0,03
	79	0,34	0,33	0,15	0,01	0,45	0,07
	113	0,32	0,30	0,17	0,01	0,57	0,09
	135	0,31	0,28	0,17	0,01	0,61	0,08
	157	0,30	0,24	0,19	0,02	0,79	0,09

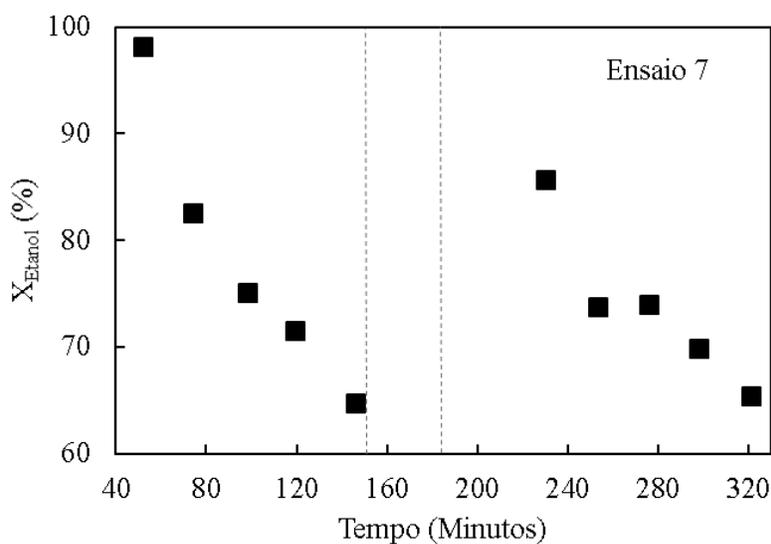
4.7 Ensaio 7

A etapa 2 do ensaio 7 foi feita com $\text{H}_2\text{-N}_2$ a 650 °C por 30 minutos. Esse ensaio é mostrado na Figura 32 e na Tabela 9.

Comparando-se as etapas reacionais, a etapa 3 tem seletividade similar à da etapa 1, indicando que os sítios metálicos se tornam mais ativos para a reação. Nota-se que na etapa 3 desse ensaio há aumento da proporção CO_2/CO devido à diminuição de produção de CO. Provavelmente o tratamento com mistura redutora afeta positivamente os sítios de Cu, o que resulta em favorecimento da reação de deslocamento gás-água.



(a)



(b)

Figura 32 – Ensaio 7, gaseificação com mistura H₂-N₂ a 650 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.

A conversão cai de aproximadamente 98 % para 65 % em 94 minutos na etapa 1 e a queda na etapa 3 é de aproximadamente 86 % para 65 % em 91 minutos, indicando que o início da etapa 3 tem conversão maior que o fim da etapa 1.

As razões CH_4/H_2 e CO_2/H_2 apresentam leve aumento entre as etapas 1 e 3 enquanto a razão CO/H_2 cai sutilmente. Provavelmente o tratamento com mistura redutora consegue reduzir uma maior quantidade de NiO, assim mais Ni fica disponível, desta forma há maior número de espécies quebrando ligações C-C e C-H na etapa 3 do que na etapa 1, etapa na qual a ativação foi feita a 500 °C. A razão CO_2/CO aumenta no ensaio 3, indicando que o tratamento afeta positivamente os sítios de Cu do catalisador. Entre as etapas 1 e 3, a razão $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$ parece não variar significativamente. A razão $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ não é reestabelecida no início da etapa 3, indicando que a etapa 2 não limpa os sítios ácidos do catalisador.

Tabela 9 – Seletividade no ensaio 7.

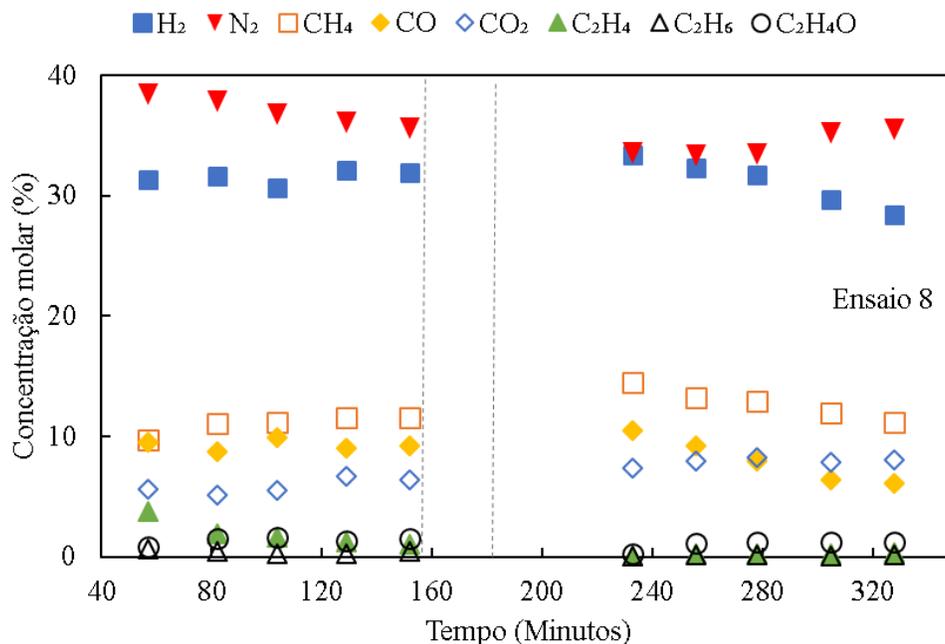
Etapa	Tempo na etapa (Minutos)	CH_4/H_2	CO/H_2	CO_2/H_2	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$	CO_2/CO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$
1	52	0,29	0,29	0,15	0,13	0,50	0,02
	74	0,35	0,34	0,19	0,11	0,57	0,07
	98	0,28	0,19	0,19	0,04	1,02	0,06
	119	0,34	0,23	0,24	0,03	1,03	0,06
	146	0,33	0,10	0,31	0,01	3,15	0,04
3	54	0,33	0,10	0,24	0,01	2,47	0,02
	77	0,33	0,09	0,27	0,01	2,93	0,04
	100	0,35	0,10	0,28	0,01	2,90	0,04
	122	0,35	0,07	0,33	0,00	4,41	0,03
	145	0,36	0,07	0,35	0,00	5,25	0,02

4.8 Ensaio 8

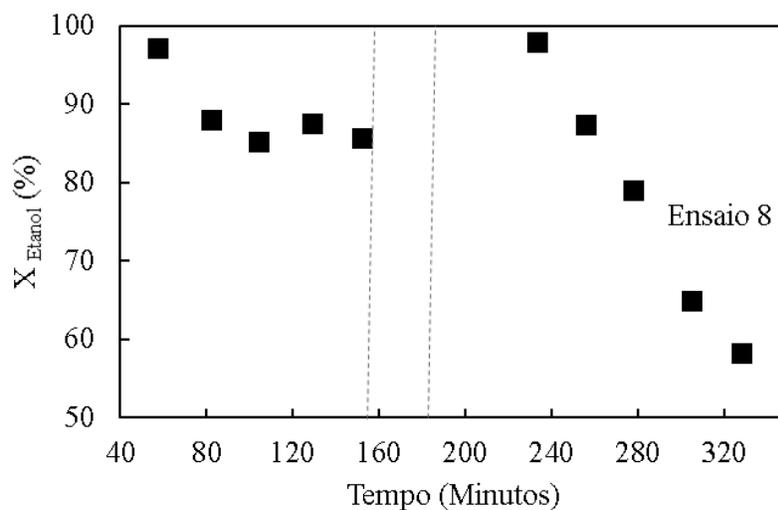
A etapa 2 do ensaio 8 foi feita com $\text{H}_2\text{-N}_2$ a 500 °C por 30 minutos. Esse ensaio é mostrado na Figura 33 e na Tabela 10.

Comparando-se as etapas reacionais, a etapa 3 tem seletividade similar à seletividade da etapa 1, indicando que os sítios metálicos estão ativos na reação. Nos últimos pontos da etapa 3 desse ensaio há leve diminuição de CH_4 , H_2 e CO e simultaneamente há queda significativa de conversão de etanol, provavelmente devido à diminuição da atividade dos sítios metálicos.

A conversão cai de aproximadamente 97 % para 86 % em 95 minutos na etapa 1 e, na etapa 3, a queda da mesma é de aproximadamente 98 % para 58 % em 95 minutos, indicando que o início da etapa 3 tem conversão maior que o fim da etapa 1.



(a)



(b)

Figura 33 – Ensaio 8, gaseificação com mistura H_2-N_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.

As razões CH_4/H_2 e CO_2/H_2 apresentam leve aumento enquanto a razão CO/H_2 cai levemente entre as etapas 1 e 3, indicando melhora na performance dos sítios metálicos. A razão CO_2/CO aumenta, indicando que o tratamento com mistura redutora impacta positivamente nos sítios de Cu. As razões C_2H_4/H_2 não é reestabelecida na etapa 3, indicando que a etapa 2 não limpa os sítios ácidos. A razão C_2H_4O/H_2 parece não variar significativamente entre as etapas 1 e 3.

Tabela 10 – Seletividade no ensaio 8.

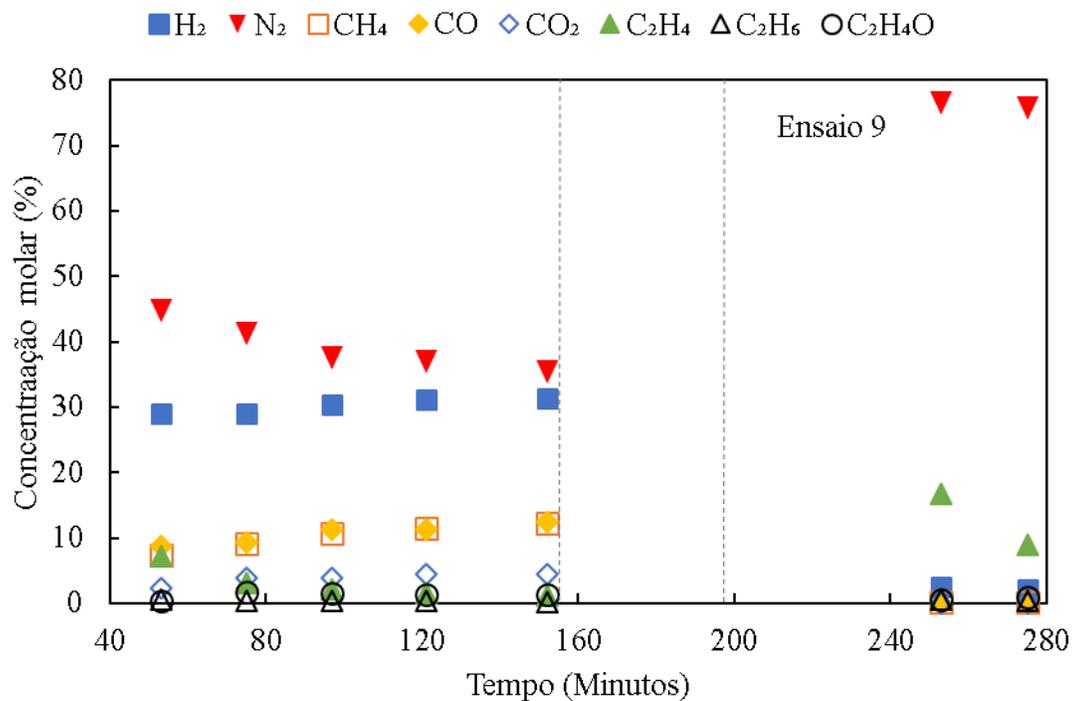
Etapa	Tempo na etapa (Minutos)	CH₄/H₂	CO/H₂	CO₂/H₂	C₂H₄/H₂	CO₂/CO	C₂H₄O/H₂
1	57	0,31	0,30	0,18	0,12	0,59	0,03
	82	0,35	0,28	0,16	0,06	0,59	0,05
	104	0,36	0,32	0,18	0,05	0,56	0,05
	129	0,36	0,28	0,21	0,04	0,74	0,04
	152	0,36	0,29	0,20	0,03	0,70	0,05
3	51	0,43	0,31	0,22	0,00	0,70	0,01
	74	0,41	0,28	0,25	0,01	0,87	0,03
	96	0,41	0,25	0,26	0,01	1,03	0,04
	123	0,40	0,22	0,27	0,01	1,23	0,04
	146	0,39	0,21	0,29	0,01	1,33	0,04

4.9 Ensaio 9

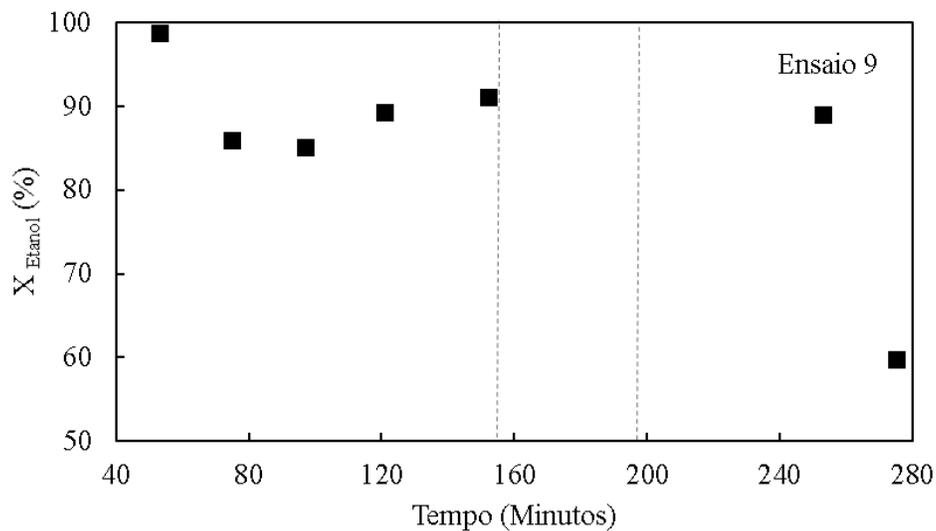
A etapa 2 do ensaio 9 foi feita com ar sintético a 500 °C por 45 minutos seguida de mistura H₂-N₂ a 500 °C por 30 minutos. Esse ensaio é mostrado na Figura 34 e Tabela 11. Na Figura 34 os traços verticais representam, aproximadamente, apenas o intervalo da gaseificação com ar sintético, não representando o tempo de gaseificação aliado ao tempo sob mistura redutora.

A etapa 3 indica que o tratamento com ar sintético seguido de fluxo com mistura redutora não reestabeleceu a produção de H₂, CH₄, CO e CO₂ do catalisador CNN, mas reestabeleceu a produção de eteno. Isso indica que houve limpeza dos sítios ácidos do pentóxido de nióbio e também que o NiO e o CuO formados durante o tratamento não conseguiram ser reduzidos a Ni e a Cu durante 30 minutos sob fluxo de mistura redutora e nem com o hidrogênio produzido na etapa 3.

Para esse ensaio, a conversão de etanol na etapa 1 cai de 99 % para 91 % em 99 minutos, enquanto na etapa 3, a queda é de 89 % para 60 % em apenas 22 minutos, indicando que o tratamento piorou a atividade do catalisador para a reação de reforma de etanol com vapor d'água. A conversão inicial do segundo teste catalítico não deve ser considerada quantitativamente, já que há erro no balanço de massa, devido ao entupimento do sistema. Todavia, pode-se extrair a informação de conversão de etanol em patamares baixos após essa abordagem regenerativa.



(a)



(b)

Figura 34 – Ensaio 9, gaseificação com ar sintético a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.

As razões C₂H₄/H₂ e C₂H₄O/H₂ apresentam grande aumento entre as etapas 1 e 3. As razões CO₂/H₂ e CO/H₂ cessam na etapa 3 enquanto a razão CH₄/H₂ sofre grande queda, devido à oxidação do Ni e do Cu. Esse resultado está de acordo com Pereira *et al.* (2008), que demonstraram que o tratamento oxidativo é eficiente apenas para metais nobres. No trabalho dos autores, na etapa 3

após tratamento com ar, o CoO não consegue ser reduzido com o hidrogênio produzido pela própria reação. Por outro lado, catalisadores à base de níquel já conseguiram ser regenerados após tratamento com ar seguido de reativação com mistura H₂-N₂ (MONTERO *et al.*, 2016; ARREGI *et al.*, 2018; REGO DE VASCONCELOS *et al.*, 2018). Assim, para tentar regenerar com ar o catalisador CNN exausto, é necessário realizar mais testes com fluxo de H₂-N₂ por mais tempo após o tratamento com ar. Por isso o teste 10, apresentado na sequência, foi realizado.

Tabela 11 – Seletividade no Ensaio 9.

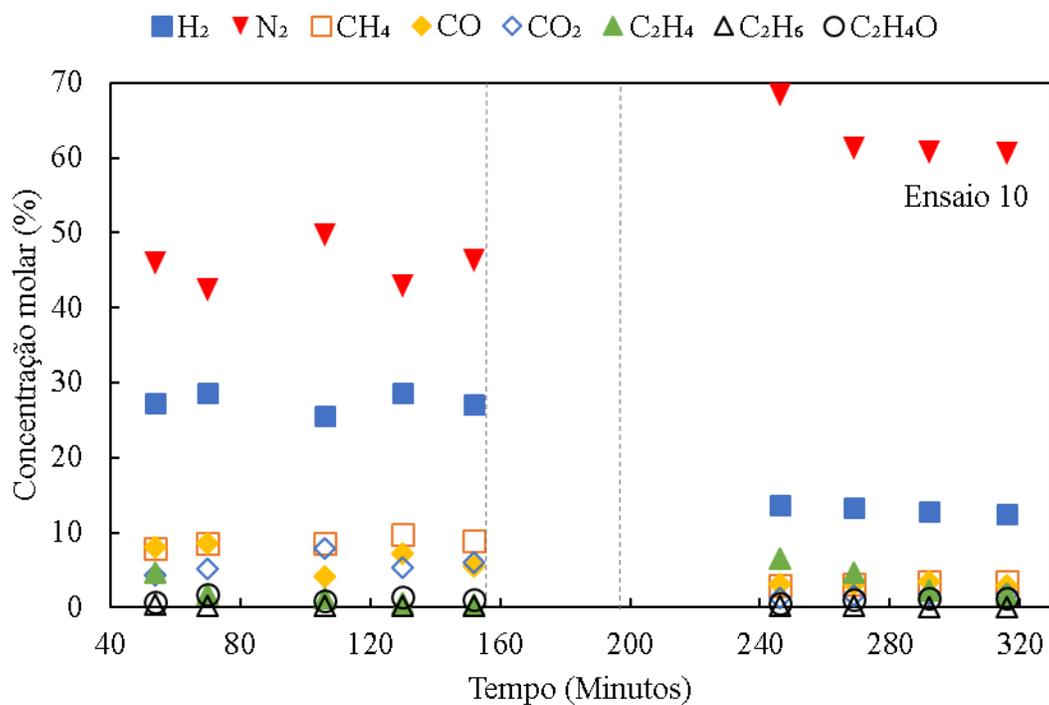
Etapa	Tempo na	CH ₄ /H ₂	CO/H ₂	CO ₂ /H ₂	C ₂ H ₄ /H ₂	CO ₂ /CO	C ₂ H ₄ O/H ₂
	etapa						
		(Minutos)					
1	53	0,25	0,30	0,08	0,24	0,27	0,01
	75	0,31	0,32	0,13	0,10	0,40	0,06
	97	0,35	0,37	0,13	0,07	0,34	0,05
	121	0,37	0,36	0,14	0,05	0,39	0,05
	152	0,39	0,40	0,14	0,04	0,36	0,04
3	56	0,04	0,00	0,00	6,68	-	0,24
	78	0,05	0,00	0,00	4,05	-	0,41

4.10 Ensaio 10

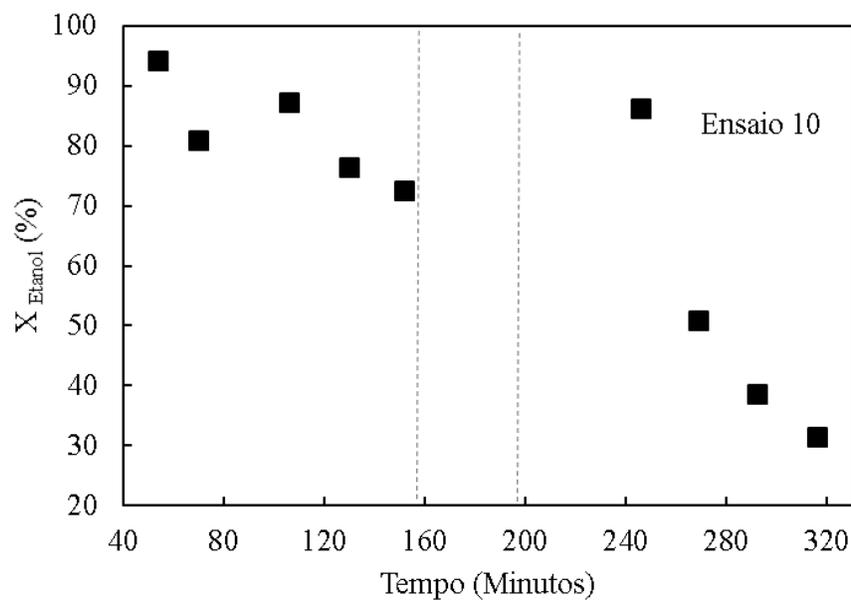
A etapa 2 do ensaio 10 foi feita com ar sintético a 500 °C por 45 minutos seguida de fluxo de mistura H₂-N₂ a 500 °C por 480 minutos – esse fluxo de mistura redutora foi feito igual a etapa de ativação. Este ensaio é mostrado na Figura 35 e Tabela 12. Na Figura 35 os traços verticais representam, aproximadamente, apenas o intervalo da gaseificação com ar sintético, não representando o tempo de gaseificação aliado ao tempo de reativação.

A etapa 3 indica que o tratamento com ar sintético seguido de ativação providencia a produção de H₂, CH₄, CO e CO₂ em níveis mais baixos do que a produção dos mesmos na etapa 1 enquanto o perfil de eteno é similar nessas duas etapas reacionais. Essas observações indicam que houve limpeza dos sítios ácidos do pentóxido de nióbio e que o NiO e o CuO formados durante o tratamento com ar sintético conseguiram ser reduzidos a Ni e a Cu durante a reativação.

Para esse ensaio, a conversão de etanol na etapa 1 cai de 94 % para 73 % em 98 minutos, enquanto na etapa 3, a queda é de 86 % para 32 % em 99 minutos, indicando que o tratamento utilizado providenciou uma maior queda de conversão na segunda etapa reacional.



(a)



(b)

Figura 35 – Ensaio 10, gaseificação com ar sintético a 500 °C: (a) concentração molar e (b) conversão de etanol.

A razão CO_2/H_2 diminui e a razão CO/H_2 aumenta entre as etapas 1 e 3, fazendo com que a razão CO_2/CO diminua entre as etapas 1 e 3. A diminuição da razão CO_2/CO sugere uma

mudança negativa nos sítios de Cu do catalisador CNN. A diminuição das razões CH_4/H_2 e CO_2/H_2 indicam uma queda na performance do catalisador CNN para a reformado etanol, sugerindo sinterização durante o tratamento com ar sintético. As razões $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$ aumentam devido à menor produção dos outros componentes.

Tabela 12 – Seletividade no ensaio 10.

Etapa	Tempo na etapa (Minutos)	CH_4/H_2	CO/H_2	CO_2/H_2	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$	CO_2/CO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$
1	54	0,29	0,29	0,16	0,17	0,54	0,03
	70	0,30	0,30	0,18	0,06	0,59	0,06
	106	0,33	0,16	0,31	0,05	1,88	0,04
	130	0,34	0,25	0,19	0,02	0,75	0,05
	152	0,33	0,20	0,22	0,01	1,09	0,04
3	49	0,21	0,23	0,10	0,48	0,42	0,04
	72	0,24	0,24	0,12	0,35	0,50	0,08
	95	0,26	0,26	0,14	0,17	0,53	0,09
	119	0,27	0,24	0,14	0,14	0,57	0,10
	148	0,28	0,24	0,15	0,10	0,63	0,08

4.11 Ensaios 11, 12 e 13

Os catalisadores após os ensaios 11,12 e 13 foram guardados para serem caracterizados. Esses ensaios simulam a história do catalisador no leito após ele passar por uma etapa reacional e uma etapa de gaseificação. A Tabela 13 mostra as vazões obtidas na etapa 2 de cada um desses ensaios.

Nota-se que em 20 minutos de gaseificação com vapor d'água há aproximadamente 1 mmol de hidrogênio e 0,4 mmol de dióxido de carbono. Depois a quantidade detectada é muito pequena. Possivelmente ocorre um pouco de reação entre o vapor d'água com carbonáceos (equações 29 e 30) presentes na superfície catalítica.

Para 9 minutos de gaseificação com hidrogênio há aproximadamente 0,01 mmol de metano. Essa quantidade é muito pequena para afirmar que houve reação entre o hidrogênio com carbonáceos presentes na superfície catalítica (equação 31).

Aos 14 minutos de gaseificação com ar há aproximadamente 1,30 mmol de CO_2 e depois a quantidade que evolui é muito pequena. Esse resultado está de acordo com o Moeller e Bartholomew (1982), que analisaram o efluente do reator por cromatografia durante regeneração com oxigênio diluído em nitrogênio para catalisadores destinados à metanação. Os autores

observaram que após 30 minutos a concentração de CO_2 era negligenciável, indicando que a gaseificação de carbonáceos com oxigênio (equações 27 e 28) é um processo rápido.

A análise por espectroscopia Raman dos catalisadores após os ensaios 11, 12 e 13 é mostrada na Figura 36 e na Tabela 13.

Tabela 13 – Vazões na etapa 2 dos ensaios 11, 12 e 13.

Ensaio	Etapa 2	Tempo (Minutos)	Vazão (mmol/min)				
			H_2	N_2	CH_4	CO	CO_2
11	H_2O 500 °C	20	1,148	4,585	0,136	0,054	0,352
		78	0,289	4,886	0,001	0,002	0,105
		133	0,176	5,055	0,000	0,000	0,063
12	H_2 500 °C	9	1,571	3,312	0,012	0,000	0,000
		31	1,491	3,389	0,011	0,000	0,000
13	ar 500 °C	14	0,006	4,967	0,003	0,000	1,302
		37	0,000	6,046	0,000	0,000	0,256

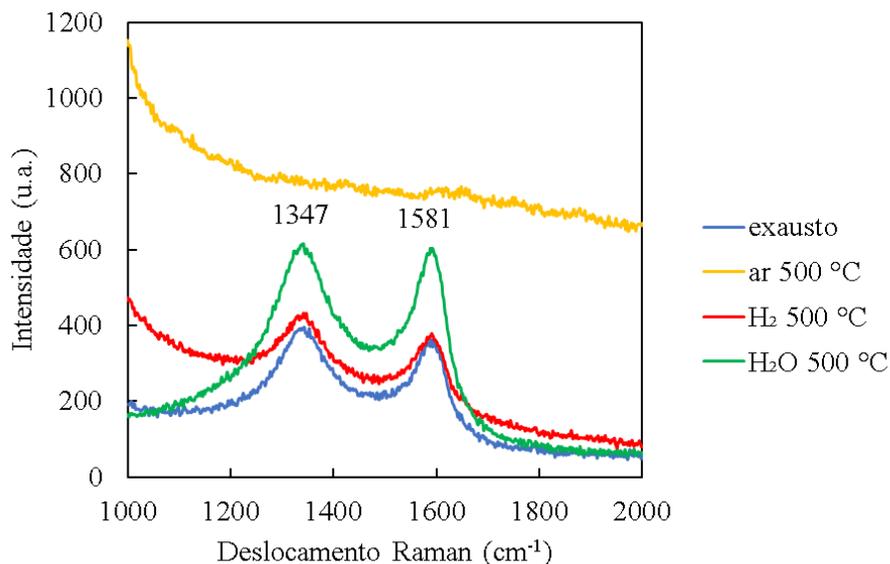


Figura 36 – Gráfico obtido por espectroscopia Raman dos catalisadores após ensaios 1 (exausto) 11 (H_2O 500 °C), 12 (H_2 500 °C), 13 (ar 500 °C).

Tabela 14 – I_D/I_G dos catalisadores após ensaios 1, 11, 12 e 13 obtida pela análise de espectroscopia Raman.

Ensaio	Etapa 2	I_D/I_G
1	-	1,01
11	H ₂ O 500 °C	1,05
12	H ₂ 500 °C	1,13
13	ar 500 °C	-

O espectro Raman dos catalisadores após a etapa 2 mostra que apenas a abordagem de ar sintético (ensaio 13) remove totalmente os carbonáceos da superfície do catalisador exausto. Por outro lado, as técnicas de gaseificação com hidrogênio (ensaio 12) ou vapor d'água (ensaio 11) não permitem a total remoção de carbonáceos. Isso é comprovado pela existência das bandas G (1357 cm^{-1}) e D (1581 cm^{-1}) no espectro Raman. Para os ensaios que apresentaram coque, a intensidade entre as bandas D e G é próxima de 1, sendo que as gaseificações não alteraram a proporção entre elas.

A Tabela 15 mostra a análise textural dos catalisadores após os ensaios 1, 11, 12 e 13.

Tabela 15 – Análise textural dos catalisadores após ensaios 1, 11, 12 e 13.

Material	Ensaio	C *	Área (m^2/g)			Volume de poros (cm^3/g)			Diâmetro de poro (nm) †
			específica *	microporosa **	mesoporosa †	total ††	microporoso **	mesoporoso †	
CNN	-	-80	31	15	19	0,065	0,008	0,059	12
E1	1	-30	46	62	18	0,103	0,032	0,094	12
E2 H ₂ O 500 °C	11	-158	79	33	36	0,145	0,016	0,121	7,7
E2 H ₂ 500 °C	12	-88	89	52	29	0,142	0,026	0,111	12
E2 ar 500 °C	13	-61	12	7	5	0,028	0,004	0,025	12

* Método BET

** Método t-plot

† Método BJH

†† Medido o volume adsorvido em $P/P_0 \approx 0,98$

Comparando-se o catalisador fresco e exausto nota-se que a etapa 1 não diminui a área mesoporosa de forma significativa, porém há aumento substancial na área microporosa. Provavelmente o coque formado é microporoso e se forma sobre mesoporos.

Comparando-se o catalisador exausto e o catalisador após o ensaio 13 há diminuição de ambas as áreas, micro e mesoporosa, assim como há diminuição do volume de microporos e de mesoporos. Isso indica que pode ter havido sinterização, sendo que, de acordo com a análise de espectrometria Raman, não há mais coque na superfície do catalisador. Essa sinterização pode ter

ocorrido devido à etapa 1, mas também pode estar relacionada à gaseificação com oxigênio que favorece reações exotérmicas e conseqüentemente pontos quentes no leito.

Comparando-se o catalisador exausto e o catalisador após os ensaios 11 e 12 há aumento da área mesoporosa e aumento do volume de mesoporos.

4.12 Comparação entre os ensaios

A etapa 1 e a etapa 3 de cada ensaio foram comparadas, utilizando-se tempo na etapa o mais próximo possível entre as etapas 1 e 3 de cada ensaio. Para tal, empregou-se a razão entre os produtos. Esses dados estão organizados na Tabela 16 e as figuras construídas a partir desta tabela são as Figuras 37 a 41.

Tabela 16 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 para os ensaios 4, 6, 7, 8 e 10.

Gaseificação	Ensaio	Tempo na		CH ₄ /H ₂	CO/H ₂	CO ₂ /H ₂	C ₂ H ₄ /H ₂	CO ₂ /CO	C ₂ H ₄ O/H ₂
		etapa	Etapa						
H ₂ O 500°C	4	152	1	0,31	0,26	0,20	0,04	0,75	0,07
		148	3	0,33	0,21	0,25	0,02	1,20	0,04
H ₂ O 450°C	6	140	1	0,32	0,21	0,26	0,01	1,25	0,03
		157	3	0,30	0,24	0,19	0,02	0,79	0,09
H ₂ 650°C	7	146	1	0,33	0,10	0,31	0,01	3,15	0,04
		145	3	0,36	0,07	0,35	0,00	5,25	0,02
H ₂ 500°C	8	152	1	0,36	0,29	0,20	0,03	0,70	0,05
		146	3	0,39	0,21	0,29	0,01	1,33	0,04
ar 500°C	10	152	1	0,33	0,20	0,22	0,01	1,09	0,04
		148	3	0,28	0,24	0,15	0,10	0,63	0,08

A produção de C₂H₄ não é reestabelecida na etapa 3 dos ensaios 4 e 6, indicando que a gaseificação com vapor d'água não limpou os sítios ácidos do catalisador (Figuras 37 e 38). Isso ata-se com a espectroscopia Raman após o catalisador CNN passar pela gaseificação com vapor d'água a 500 °C (Figura 36), que revela que este tratamento não remove todo o carbonáceo. No entanto, a produção de gases de reforma (H₂, CH₄, CO e CO₂) não cessa na etapa 3, assim como a produção do subproduto acetaldeído. Segundo Bichon *et al.* (2008), citados por Mattos *et al.* (2012), o Ni continua ativo durante a reação mesmo com a presença de coque, já que a parte da partícula ainda fica exposta ao fluxo gasoso. O fato do coque filamentosos não levar à desativação na reação de etanol com vapor d'água é exposto em outros trabalhos (DJINOVIĆ *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2013) e provou-se que o uso desse catalisador nas mesmas condições aqui utilizadas forma filamentos de carbonáceos (DANCINI-PONTES *et al.*, 2015).

Comparando-se a gaseificação com vapor d'água feita a 450 °C e a 500 °C (Figuras 37 e 38), é preferível a feita a 500 °C, por não haver variação muito grande da razão CO_2/CO entre as etapas reacionais e porque a produção de acetaldeído aumenta menos na etapa 3.

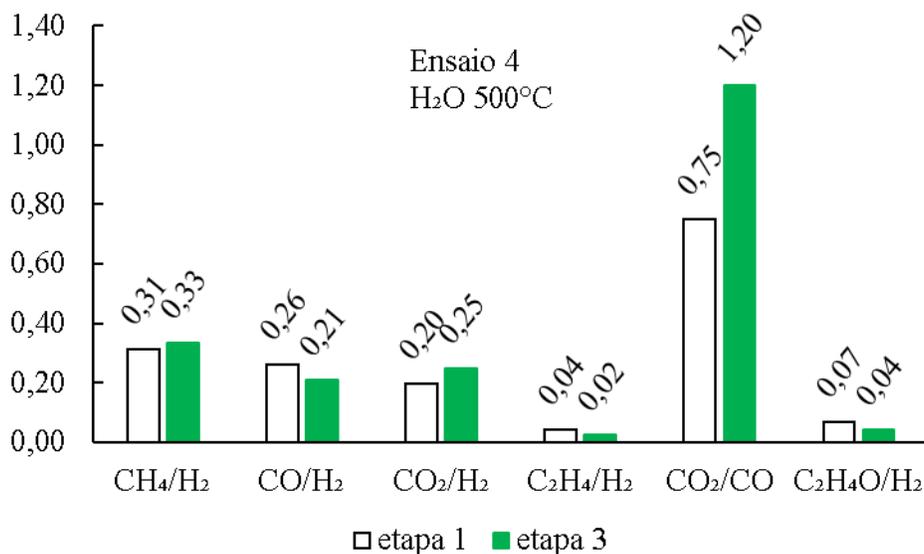


Figura 37 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 no ensaio 4.

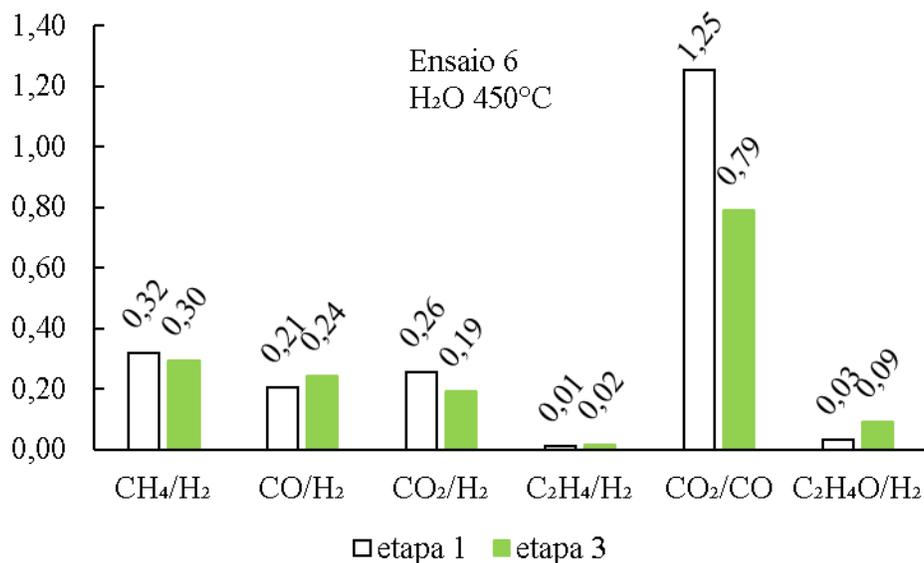


Figura 38 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 no ensaio 6.

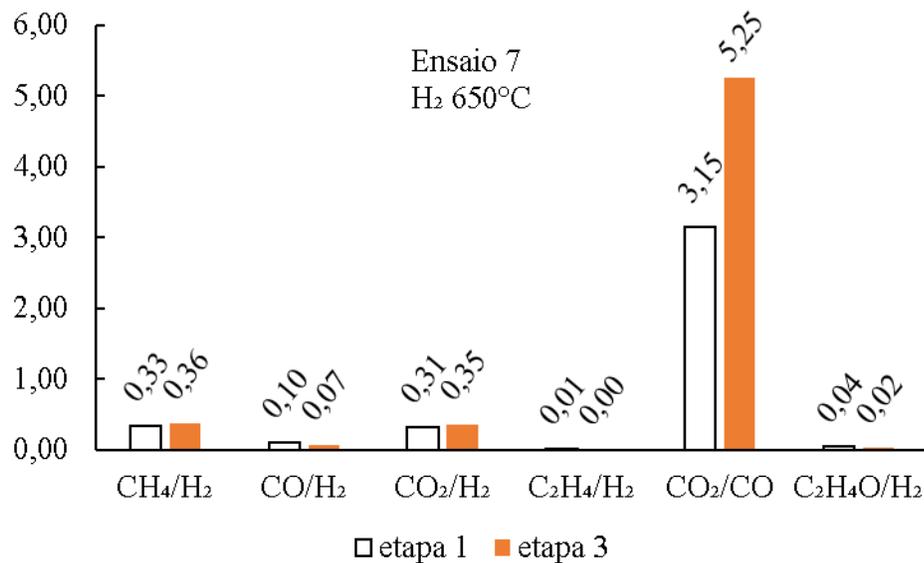


Figura 39 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 no ensaio 7.

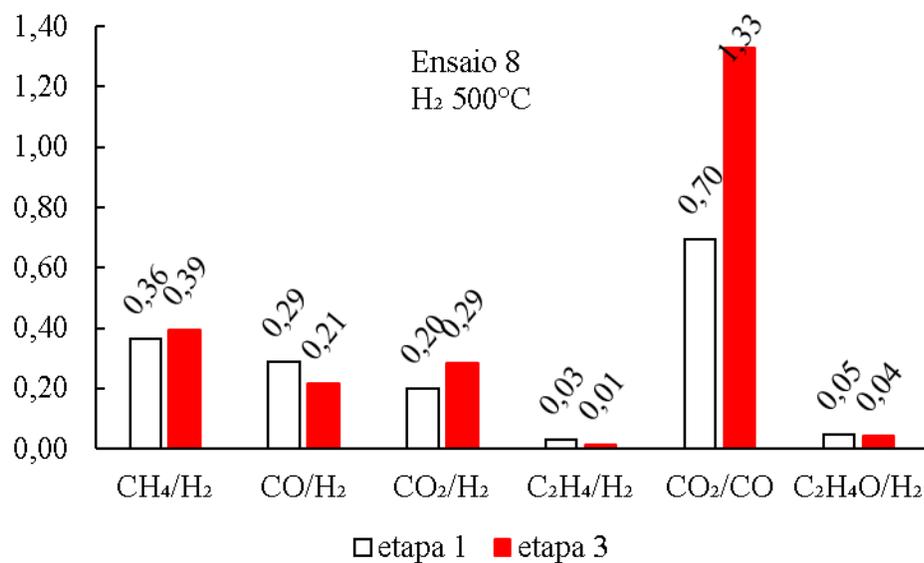


Figura 40 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 no ensaio 8.

A produção de C₂H₄ não é reestabelecida na etapa 3 dos ensaios 7 e 8 (Figura 39 e 40), indicando que a gaseificação com mistura redutora não limpou os sítios ácidos do catalisador. Isso se acopla com a espectroscopia Raman após o CNN passar pela gaseificação com H₂-N₂ 500 °C (Figura 36), que prova que esse tratamento não remove totalmente os carbonáceos formados

durante a etapa 1. Esse resultado era esperado, já que a reação RTP do catalisador exausto (Figura 25) indica pico com formação de gases a 686 °C. Após ambas as gaseificações, há manutenção da produção de gases de reforma e de acetaldeído. Isso indica que, apesar do coque, os sítios metálicos continuam ativos. Além disso nota-se para ambos os ensaios que após a etapa 2 há aumento significativo da razão CO_2/CO , indicando favorecimento da reação deslocamento gás-água.

Comparando-se as gaseificações feitas com $\text{H}_2\text{-N}_2$ a 650 °C e a 500 °C, a primeira é mais vantajosa pelo fato da etapa 3 ter a reação deslocamento gás-água mais pronunciada. Todavia, o módulo reacional disponível não é adequado para operações a 650 °C.

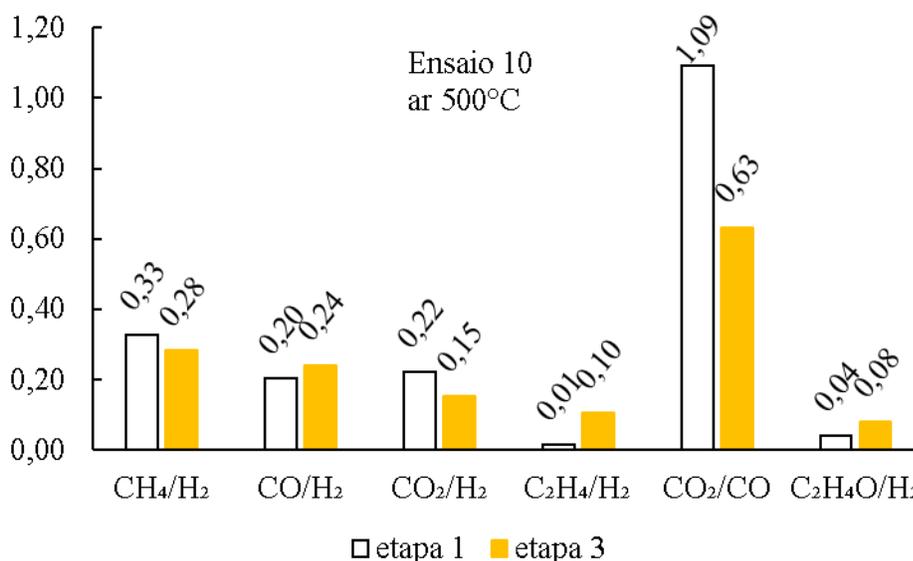


Figura 41 – Seletividade ao final das etapas 1 e 3 no ensaio 10.

A etapa 2 feita com fluxo de ar sintético seguido de reativação (Figura 41) reestabelece a produção de eteno, indicando que esse tratamento reativou os sítios ácidos do pentóxido de nióbio. Isso está de acordo com a espectroscopia Raman (Figura 36), que mostra ausência de carbonáceos. Esse resultado também se relaciona com a reação OTP do catalisador exausto (Figura 24), que indica pico de oxidação a 518 °C. A Figura 41 mostra que as razões CH_4/H_2 e CO_2/H_2 diminuem enquanto as razões CO/H_2 , $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}/\text{H}_2$ aumentam entre as etapas 1 e 3 e a Figura 35 mostra que as produções de H_2 , CH_4 , CO e CO_2 caem significativamente na etapa 3. Essa observação sugere decomposição do etanol, decomposição do acetaldeído e reação de deslocamento gás água bem menos favorecidas na etapa 3. A etapa 2 do ensaio 10 influencia negativamente os sítios metálicos do catalisador. O resultado da Tabela 15 indica que o tratamento com ar sintético reduz para menos da metade a área mesoporosa do catalisador no leito, sugerindo sinterização.

A etapa 3 tanto no ensaios 4 (Figura 28) quanto no ensaio 8 (Figura 33) mostra-se com produções de H₂, CH₄, CO e CO₂ em níveis muito próximos dos níveis de produção encontrados durante a etapa 1 desses ensaios. Como já foi abordado anteriormente, a produção de H₂ cai bruscamente na etapa 3 do ensaio 10 (Figura 35). Assim, comparando-se os ensaios realizados com gaseificação a 500 °C: ensaios 4, 8 e 10, onde se empregou respectivamente vapor d'água, H₂ e ar sintético, pode-se dizer que tanto a gaseificação com vapor d'água quanto a com hidrogênio apresentam resultados interessantes para as condições estudadas nesta dissertação.

5 CONCLUSÃO

Foi possível efetuar a operação periódica com três etapas (reação, gaseificação e reação) no mesmo módulo reacional. Empregou-se reação de reforma de etanol com vapor d'água em um leito fixo. O catalisador Cu-Ni (1 % e 5 % em massa)/Nb₂O₅ (0,1 % em massa de Na₂O), chamado de CNN foi adotado.

A etapa 3, que se refere à segunda etapa reacional, apresenta diferenças relacionadas ao tipo de gaseificação utilizada na etapa 2. A análise de espectroscopia Raman comprovou que apenas o tratamento oxidativo remove totalmente os carbonáceos que são formados durante a etapa reacional. As análises térmicas feitas no catalisador após a etapa 1 mostram que a oxidação de espécies carbonáceas ocorre a 518 °C e que a redução das espécies carbonáceas ocorre a 686 °C. Por isso foi possível remover os carbonáceos utilizando-se ar sintético a 500 °C e não se esperava o mesmo ao empregar-se mistura H₂-N₂ ou vapor d'água na mesma temperatura, pelo fato da metanação ocorrer em temperatura superior e pelo fato de a água ser um oxidante mais fraco que o oxigênio.

Quando se compara o ensaio feito com gaseificação com vapor d'água a 450 °C e a 500 °C este último foi o que apresentou melhores resultados, pela menor presença de acetaldeído e pela maior razão CO₂/CO na comparação entre a etapas 1 e 3. A gaseificação com vapor d'água não remove todo o carbonáceo formado durante a etapa 1 porém a etapa 3 mostra produção de gases de reforma em níveis similares ao da etapa 1. Provavelmente isso ocorre pela presença de coque filamentosos, que não providencia desativação, já que o metal na ponta do filamento continua exposto ao vapor reacional.

As gaseificações com mistura redutora, testadas a 650 °C e a 500 °C apresentaram aumento significativo na razão CO₂/CO na etapa 3, indicando que esse tratamento influenciou o Cu, responsável pela reação de deslocamento gás-água. A razão CO₂/CO é superior no ensaio feito com etapa 2 a 650 °C, todavia esta temperatura não é compatível com o módulo experimental utilizado. A gaseificação com mistura redutora não remove todo o carbonáceo formado durante a etapa 1, porém, a etapa 3 mostra-se com seletividade similar à seletividade da etapa 1.

Após a gaseificação com ar tentou-se a reativação em um ensaio e no outro, fluxo de H₂-N₂ a 500 °C por 30 minutos. Nesse último caso a etapa 3 não apresentou bons resultados, já que os 30 minutos de fluxo de mistura redutora não foram suficientes para reduzir o NiO e CuO formados durante a oxidação. Para o caso que se utilizou reativação após a gaseificação, o resultado foi melhor. Nessa circunstância, a etapa 3 apresenta produção de gases de reforma, porém em quantidades inferiores às quantidades observadas na etapa 1.

Pode-se dizer que os melhores resultados para o sistema reacional foram obtidos utilizando 500 °C com mistura redutora e 500 °C com vapor d'água. Os ensaios realizados indicam que a etapa 2 feita com mistura H₂-N₂ a 500 °C e a etapa 2 feita com vapor d'água a 500 °C geram etapa 3 com níveis de produção similares aos encontrados na etapa 1. Apesar de haver consumo energético para vaporizar a água e gasto com hidrogênio puro para ser utilizado no processo, a

Conclusão

operação periódica aproveita o catalisador em mais de um ensaio reacional, ao invés de descartá-lo após uma corrida reacional.

Portanto, levando em conta o estudo feito nesta dissertação, pode-se dizer que a operação periódica em um mesmo módulo reacional é possível. Esse tipo de operação, que permite reutilizar o catalisador, e o estudo da remoção do coque são táticas para a evolução da reforma de etanol com vapor d'água. Essa abordagem se relaciona à diminuição de custos do processo e a operações ecologicamente amigáveis.

6 REFERÊNCIAS

ABÁNADES, A.; RUBBIA, C.; SALMIERI, D. Thermal cracking of methane into Hydrogen for a CO₂-free utilization of natural gas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 20, p. 8491–8496, 2013.

ABBAS, H. F.; WAN DAUD, W. M. A. Thermocatalytic decomposition of methane for hydrogen production using activated carbon catalyst: Regeneration and characterization studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 19, p. 8034–8045, 2009.

AIELLO, R.; FISCUS, J. E.; ZUR LOYE, H.-C.; AMIRIDIS, M. D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration. **Applied Catalysis A: General**, v. 192, n. 2, p. 227–234, 2000.

ALONSO, C. G.; FURTADO, A. C.; CANTÃO, M. P.; ANDREO DOS SANTOS, O. A.; CAMARGO FERNANDES-MACHADO, N. R. Reactions over Cu/Nb₂O₅ catalysts promoted with Pd and Ru during hydrogen production from ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 8, p. 3333–3341, 2009.

ALVES DA SILVA, F.; PONTES, I. D.; WURZLER, G. T.; ALONSO, C. G.; NETO, A. M.; SCALIANTE, M. H. N. O.; DESOUSA, M.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Production of hydrogen from bioethanol in Cu-Ni/Nb_xO_y catalysts obtained by different preparation methods. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 19, p. 8111–8119, 2016.

ANDERSON, J. R.; PRATT, K. C. **Introduction to Characterization and Testing Catalysts**. Centrecourt: Academic Press Australia, 1985.

ARANDA, D. A. G.; ALFONSO, J. C.; FRETU, R.; SCHMAL, M. Temperature Programmed Oxidation of Deactivated Pd/Nb₂O₅ Catalysts. **Catalyst Deactivation**, p. 335–342, 1997.

ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**, v. 5, p. 145–269, 2015.

ARREGI, A.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BARBARIAS, I.; SANTAMARIA, L.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Regenerability of a Ni catalyst in the catalytic steam reforming of biomass pyrolysis volatiles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 68, p. 69–78, 2018.

BARTHOLOMEW, C. H. Carbon deposition in steam reforming and methanation. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 24, n. 1, p. 67–112, 1982.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 17–60, abr. 2001.

BEDNARCZUK, L.; DE LA PISCINA, P. R.; HOMS, N. H₂-production from CO₂-assisted ethanol steam reforming: The regeneration of Ni-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 5256–5263, 2015.

- BEDNARCZUK, L.; DE LA PISCINA, P. R.; HOMES, N. Efficient CO₂-regeneration of Ni/Y₂O₃-La₂O₃-ZrO₂ systems used in the ethanol steam reforming for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 19509–19517, 2016.
- BERTIN, E. P. **Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis**. New York: Plenum, 1975.
- BICHON, P.; HAUGOM, G.; VENVIK, H. J.; HOLMEN, A.; BLEKKAN, E. A. Steam reforming of ethanol over supported Co and Ni catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 49, n. 1–2, p. 38–45, 2008.
- BUTT, J. B.; PETERSEN, E. E. **Activation, Deactivation, and Poisoning of Catalysts**. San Diego: Academic Press Inc., 1988.
- CHAN, X.; PU, T.; CHEN, X.; JAMES, A.; LEE, J.; PARISE, J. B.; KIM, D. H.; KIM, T. Effect of niobium oxide phase on the furfuryl alcohol dehydration. **Catalysis Communications**, v. 97, p. 65–69, 2017.
- CHARY, K. V. R.; LAKSHMI, K. S.; RAO, P. V. R.; RAO, K. S. R.; PAPADAKI, M. Characterization and catalytic properties of niobia supported nickel catalysts in the hydrodechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 223, n. 1–2, p. 353–361, 2004.
- CHIOU, J. Y. Z.; LAI, C. L.; YU, S.; HUANG, H.; CHUANG, C.; WANG, C. Effect of Co, Fe and Rh addition on coke deposition over Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts for steam reforming of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 35, p. 20689–20699, 2014.
- CHIOU, J. Y. Z.; SIANG, J.-Y.; YANG, S.-Y.; HO, K.-F.; LEE, C.-L.; YEH, C.-T.; WANG, C.-B. Pathways of ethanol steam reforming over ceria-supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 18, p. 13667–13673, 2012.
- CONTRERAS, J. L.; SALMONES, J.; COLÍN-LUNA, J. A.; NUÑO, L.; QUINTANA, B.; CÓRDOVA, I.; ZEIFERT, B.; TAPIA, C.; FUENTES, G. A. Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming (a review). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 33, p. 18835–18853, 2014.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Reading: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- CZERNIK, S.; FRENCH, R.; FEIK, C.; CHORNET, E. Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid Byproducts from Biomass Thermoconversion Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4209–4215, 2002.
- DA SILVA, A. L. M.; DEN BREEJEN, J. P.; MATTOS, L. V.; BITTER, J. H.; DE JONG, K. P.; NORONHA, F. B. Cobalt particle size effects on catalytic performance for ethanol steam reforming - Smaller is better. **Journal of Catalysis**, v. 318, p. 67–74, 2014.
- DAI, R.; ZHENG, Z.; SUN, C.; LI, X.; WANG, S.; WU, X.; AN, X.; XIE, X. Pt nanoparticles encapsulated in a hollow zeolite microreactor as a highly active and stable catalyst for low-

temperature ethanol steam reforming. **Fuel**, v. 214, p. 88–97, 2018.

DANCINI-PONTES, I. **Influência de parâmetros no mecanismo das reações de Reforma com vapor d'água e Reforma oxidativa do etanol**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 201. 2017.

DANCINI-PONTES, I.; DE SOUZA, M.; SILVA, F. A.; SCALIANTE, M. H. N. O.; ALONSO, C. G.; BIANCHI, G. S.; MEDINA NETO, A.; PEREIRA, G. M.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Influence of the CeO₂ and Nb₂O₅ supports and the inert gas in ethanol steam reforming for H₂ production. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 66–74, 2015.

DE SOUSA, L. F.; TONIOLO, F. S.; LANDI, S. M.; SCHMAL, M. Investigation of structures and metallic environment of the Ni/Nb₂O₅ by different in situ treatments – Effect on the partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 537, p. 100–110, 2017.

DEAN, J. R. **Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy**. 2. ed. Baffins Lane: John Wiley & Sons, Inc., 1997.

DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. **Journal of Gas Chromatography**, v. 5, p. 68–71, 1967.

DJINOVIĆ, P.; ČRNIVEC, I. G. O.; ERJAVEC, B.; PINTAR, A. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni – Co bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 259–270, 2012.

DUCKETT, S.; GILBERT, B. **Foundations of Spectroscopy**. Oxford: Oxford University Press, 2000.

ERDOHELYI, A.; RASKÓ, J.; KECSKÉS, T.; TÓTH, M.; DÖMÖK, M.; BAÁN, K. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts. **Catalysis Today**, v. 116, n. 3, p. 367–376, 2006.

FAUNGNAWAKIJ, K.; FUKUNAGA, T.; KIKUCHI, R.; EGUCHI, K. Deactivation and regeneration behaviors of copper spinel-alumina composite catalysts in steam reforming of dimethyl ether. **Journal of Catalysis**, v. 256, n. 1, p. 37–44, 2008.

FIERRO, V.; AKDIM, O.; MIRODATOS, C. On-board hydrogen production in a hybrid electric vehicle by bio-ethanol oxidative steam reforming over Ni and noble metal based catalysts. **Green Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 20–24, 2003.

FIGUEIREDO, J. L. Carbon Formation and Gasification on Nickel. In: FIGUEIREDO, J. L. (Ed.). **Progress in Catalyst Deactivation, Serie E: Applied Sciences - n. 54**. Algarve, Portugal: Martinus Nijhoff Publishers, 1982. p. 45–64.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ:

LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; DONATO, S.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂ Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 15, p. 2193–2199, 2006.

FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Bimetallic catalysts performance during ethanol steam reforming: Influence of support materials. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 17, p. 7189–7196, 2009.

FURTADO, A. C.; ALONSO, C. G.; CANTÃO, M. P.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Support influence on Ni–Cu catalysts behavior under ethanol oxidative reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 16, p. 9653–9662, 2011.

GUO, J.; LOU, H.; ZHENG, X. The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst. **Carbon**, v. 45, n. 6, p. 1314–1321, 2007.

HAGHLESAN, A.; ALIZADEH, R. Reactivation of an industrial spent catalyst as an environmental waste by ultrasound assisted technique for using in styrene production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 110, p. 64–72, 2016.

HANNAKER, P.; HAUKKA, M.; SEN, S. K. Comparative Study of ICP-MS and XRF analysis of major and minor constituents on geological materials. **Chemical Geology**, v. 42, p. 319–324, 1984.

HE, Z.; YANG, M.; WANG, X.; ZHAO, Z.; DUAN, A. Effect of the transition metal oxide supports on hydrogen production from bio-ethanol reforming. **Catalysis Today**, v. 194, n. 1, p. 2–8, 2012.

HOLLADAY, J. D.; HU, J.; KING, D. L.; WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, v. 139, n. 4, p. 244–260, 2009.

HOSSEINI, S. E.; WAHID, M. A. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 850–866, 2016.

HOTZA, D.; DINIZ DA COSTA, J. C. Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 19, p. 4915–4935, 2008.

IDRISS, H.; DIAGNE, C.; HINDERMANN, J. P.; KIENNEMANN, A.; BARTEAU, M. A. Reactions of Acetaldehyde on CeO₂ and CeO₂-Supported Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 155, n. 2, p. 219–237, 1995.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Explanatória Diferencial**. Araraquara: Giz Editorial, 2004.

JEHNG, J.-M.; WACHS, I. E. Niobium Oxide Solution Chemistry. **Journal of Raman**

Spectroscopy, v. 22, p. 83–89, 1991.

JOYNER, L. G.; BARRETT, E. P.; SKOLD, R. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 7, p. 3155–3158, 1951.

LEWANDOWSKA, A.; MONTEVERDI, S.; BETTAHAR, M.; ZIOLEK, M. MCM-41 mesoporous molecular sieves supported nickel—physico-chemical properties and catalytic activity in hydrogenation of benzene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 188, p. 85–95, 2002.

LINDSTRÖM, B.; PETTERSSON, L. J. Hydrogen generation by steam reforming of methanol over copper-based catalysts for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 9, p. 923–933, 2001.

LIU, Q.; LIU, Z.; ZHOU, X.; LI, C.; DING, J. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over copper doped Ni/CeO₂ catalysts. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 9, p. 872–877, 2011.

LLORCA, J.; HOMS, N.; SALES, J.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 2, p. 306–317, 2002.

MAPA. **Produção Brasileira de Etanol**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-producao/004PRODUOBRASILEIRADEETANOL.pdf>>. Acesso em: 6 fev. 2019.

MARSCHALL, K.-J.; MLECZKO, L. Short-Contact-Time Reactor for Catalytic Partial Oxidation of Methane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 5, p. 1813–1821, 1999.

MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 7, p. 4094–4123, 2012.

MELCHOR-HERNÁNDEZ, C.; GÓMEZ-CORTÉS, A.; DÍAZ, G. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over nickel supported on La-modified alumina catalysts prepared by sol–gel. **Fuel**, v. 107, p. 828–835, 2013.

MILE, B.; STIRLING, D.; ZAMMITT, M. A.; LOVELL, A.; WEBB, M. The location of Nickel Oxide and Nickel in Silica-Supported Catalysts: Two Forms of “NiO” and the Assignment of Temperature-Programmed Reduction Profiles. **Journal of Catalysis**, v. 114, n. 2, p. 217–229, 1988.

MOELLER, A. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Deactivation by Carbon of Nickel, Nickel-Ruthenium, and Nickel-Molybdenum Methanation Catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 21, n. 3, p. 390–397, 1982.

MONTERO, C.; OCHOA, A.; CASTAÑO, P.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Monitoring NiO

and coke evolution during the deactivation of a Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed. **Journal of Catalysis**, v. 331, p. 181–192, 2015.

MONTERO, C.; REMIRO, A.; ARANDIA, A.; LUIS, P.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Reproducible performance of a Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming under reaction–regeneration cycles. **Fuel Processing Technology**, v. 152, p. 215–222, 2016.

MONTERO, C.; VALLE, B.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Analysis of Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ Catalyst Deactivation by Coke Deposition in the Ethanol Steam Reforming. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, n. 2, p. 481–486, 2014.

MORAES, T. S.; BORGES, L. E. P.; FARRAUTO, R.; NORONHA, F. B. Steam reforming of ethanol on Rh/SiCeO₂ washcoated monolith catalyst: Stable catalyst performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 1, p. 115–126, 2018.

NGUYEN, C.; DO, D. D. A new method for the characterization of porous materials. **Langmuir**, v. 15, n. 10, p. 3608–3615, 1999.

NICHELE, V.; SIGNORETTO, M.; PINNA, F.; GHEDINI, E.; COMPAGNONI, M.; ROSSETTI, I.; CRUCIANI, G.; DI MICHELE, A. Bimetallic Ni-Cu Catalysts for the Low-Temperature Ethanol Steam Reforming: Importance of Metal-Support Interactions. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 2, p. 549–558, 2015.

NUFFIELD, E. W. **X-Ray Diffraction Methods**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1966.

OECD/FAO. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2015**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://www.oecd-ilibrary.org/agriculture-and-food/oecd-fao-agricultural-outlook-2016_agr_outlook-2016-en>.

OECD/FAO. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2017-2026**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1787/agr_outlook-2017-en>.

OECD/IEA. **International Energy Agency - World Energy Outlook 2009**. [s.l: s.n.].

PEREIRA, E. B.; HOMES, N.; MARTÍ, S.; FIERRO, J. L. G.; RAMÍREZ DE LA PISCINA, P. Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 206–214, 2008.

PIMENTA, J. L. C. W. **Síntese e avaliação de catalisador não convencional na produção de hidrocarbonetos a partir do óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá. Maringá, p. 131. 2018.

REGO DE VASCONCELOS, B.; PHAM MINH, D.; SHARROCK, P.; NZIHO, A. Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. **Catalysis Today**, v. 310, p. 107–115, 2018.

ROH, H. S.; PLATON, A.; WANG, Y.; KING, D. L. Catalyst deactivation and regeneration in

low temperature ethanol steam reforming with Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts. **Catalysis Letters**, v. 110, n. 1–2, p. 1–6, 2006.

SANCHEZ, E. A.; COMELLI, R. A. Hydrogen by glycerol steam reforming on a nickel-alumina catalyst: Deactivation processes and regeneration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 14740–14746, 2012.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Practice**. [s.l.] McGraw-Hill, 1980.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: Synergia Editora, 2011.

SHARMA, Y. C.; KUMAR, A.; PRASAD, R.; UPADHYAY, S. N. Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. 2017.

SING, K.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SINGH, B. Treatment of spent catalyst from the nitrogenous fertilizer industry-A review of the available methods of regeneration, recovery and disposal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 24–37, 2009.

SKOOG, D. A. **Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. São Paulo: Editora Bookman, 2002.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 174, n. 1–2, p. 137–146, 1998.

SUN, B.; ZHAO, X.; XIN, Y.; ZHU, X. Large capacity hydrogen production by microwave discharge plasma in liquid fuels ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 38, p. 24047–24054, 2017.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TONELLI, F.; GORRIZ, O.; TARDITI, A.; CORNAGLIA, L.; ABELLO, M. C.; ARRU, L. Activity and stability of a CuO/CeO₂ catalyst for methanol steam reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 13379–13387, 2015.

TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.

VERAS, T. da S.; MOZER, T. S.; DOS SANTOS, D. da C. R. M.; CÉSAR, A. da S. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 4, p. 2018–2033, 2017.

VICENTE, J.; MONTERO, C.; EREÑA, J.; AZKOITI, M. J.; BILBAO, J.; GAYUBO, A. G. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 24, p. 12586–12596, 2014.

WACHS, I. E. **Characterization of Catalytic Materials**. Boston: Butter Worth-Heinemann, 1992.

WOJCIESZAK, R.; JASIK, A.; MONTEVERDI, S.; ZIOLEK, M.; BETTAHAR, M. M. Nickel niobia interaction in non-classical Ni/Nb₂O₅ catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 256, n. 1–2, p. 225–233, 2006.

XU, W.; LIU, Z.; JOHNSTON-PECK, A. C.; SENANAYAKE, S. D.; ZHOU, G.; STACCHIOLA, D.; STACH, E. A.; RODRIGUEZ, J. A. Steam Reforming of Ethanol on Ni/CeO₂: Reaction Pathway and Interaction between Ni and the CeO₂ Support. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 5, p. 975–984, 2013.

ZHANG, T.; AMIRIDIS, M. D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 167, n. 2, p. 161–172, 1998.

ZHANG, Z.; WANG, S.; SONG, R.; CAO, T.; LUO, L.; CHEN, X.; GAO, Y.; LU, J.; LI, W.-X.; HUANG, W. The most active Cu facet for low-temperature water gas shift reaction. **Nature Communications**, v. 488, n. 8, p. 1–10, 2017.

ZHAO, X.; LU, G. Improving catalytic activity and stability by in-situ regeneration of Ni-based catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming via controlling of active species dispersion. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 32, p. 13993–14002, 2016.

ZHOU, G.; GORTE, R. J. Thermodynamic Investigation of the Redox Properties of Ceria-Hafnia, Ceria-Terbia, and Ceria-Praseodymia Solid Solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 32, p. 9869–9874, 2008.

7 ANEXOS

7.1 Módulo Reacional 1

Essa unidade de reforma disponível contava com dois saturadores, recipientes contendo os reagentes líquidos. Um saturador continha água e o outro, etanol. Cada saturador era mantido em uma temperatura específica por meio de água refrigerada ou aquecida, proveniente de dois banhos termostáticos. Várias adaptações foram feitas nesta unidade: extinção do sistema de saturadores, criação de um sistema de condensação e separação a jusante do reator, modificação do reator, substituição da resistência do forno, adaptação de isolamento para a resistência do forno e sintonia dos parâmetros PID do controlador do forno. O módulo adaptado será referido como módulo reacional 1.

De forma resumida, o reator consegue ser alimentado com três correntes diferentes no módulo reacional 1: vapor formado a partir de uma mistura líquida e dois gases (Figura 42). O fluxo de gases no reator é descendente e abaixo do mesmo há a linha que leva ao sistema de condensação. É possível aferir a vazão de gases efluentes e a vazão do condensado.

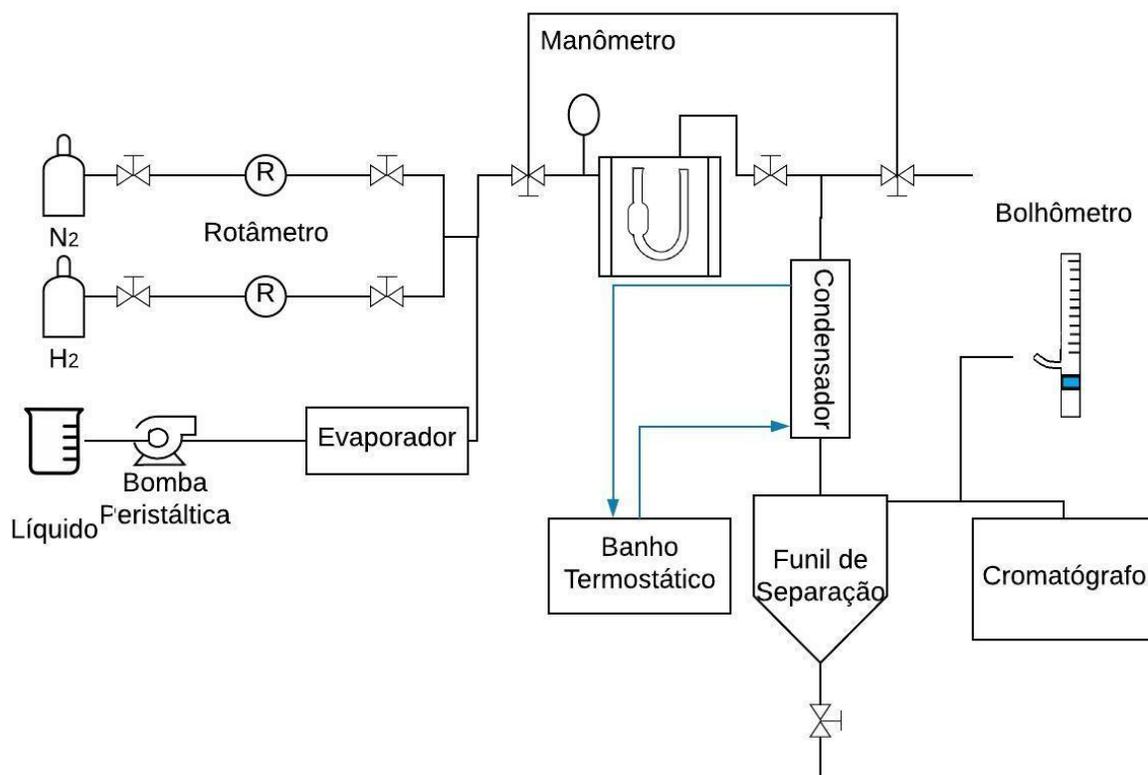


Figura 42 – Fluxograma do módulo reacional 1.

Os materiais utilizados nos testes catalíticos foram:

- H₂ da White Martins
- N₂ da White Martins
- Etanol PA da Anidrol
- Água de osmose inversa

O nitrogênio e o hidrogênio têm suas vazões ajustadas por meio de válvulas reguladoras manuais, tipo agulha.

A mistura líquida de etanol e água previamente preparada é armazenada sob refrigeração e utiliza-se bomba peristáltica da Gilson para o bombeamento da mesma. A solução passa por uma mangueira de borracha presa com presilha.

No evaporador a solução líquida adentra um tubo que fica posicionado sob uma resistência aletada. O termopar fica junto à resistência. A solução líquida vaporizada se encontra com os gases em uma conexão tipo T e em seguida há uma válvula abre/fecha e um manômetro.

O forno contém uma resistência tipo coleira e isolamento de lã de vidro, sendo móvel. Quando o forno é erguido, o reator fica envolto na coleira. O termopar do forno fica em uma das pernas do reator tipo U. Inicialmente havia dois reatores em U. Um dos reatores foi adaptado e utilizou-se um leito de diâmetro maior com uma tela de inox na base (Figura 43).



Figura 43 – Reatores disponíveis para o módulo reacional 1.

A resistência tipo coleira queimou e ela foi substituída por um fio de resistência envolto em miçangas cerâmicas (Figura 44). O fio foi enrolado em uma chapa de inox envolvida por isolamento térmico. Além disso, foi necessário utilizar blocos refratários sobre a resistência nova.



Figura 44 – Resistência improvisada para o módulo reacional 1.

Na tubulação após o reator há duas válvulas abre/fecha. A mais próxima do reator envia o gás efluente para o condensador. A outra válvula, que inicialmente já fazia parte do módulo, permanece fechada.

O condensador é um tubo de vidro reto encamisado de 30 cm, no qual, na camisa, há passagem de água refrigerada a 7 °C. Para tal, utiliza-se circulação de água da torneira a 7 °C, providenciada por banho termostático TE-184 da Tecnal.

O separador de fases é um funil de separação de 250 mL com uma rolha perfurada. Assim, coleta-se o condensado abrindo-se a torneira do funil e o gás é direcionado de um tubo contido na rolha ora para o bolhômetro ora para o cromatógrafo a gás.

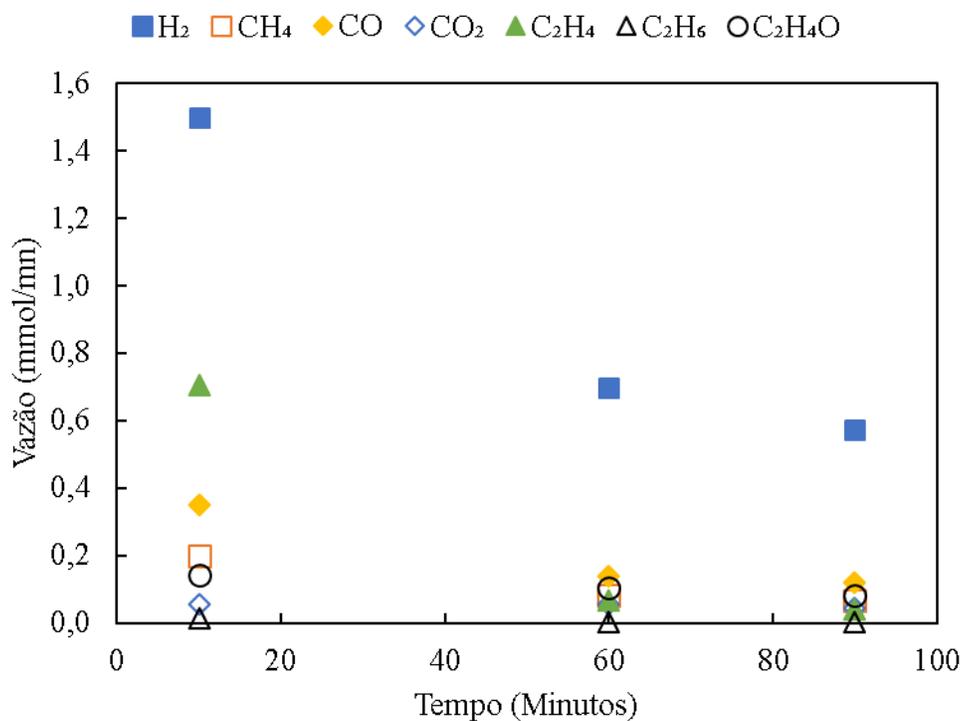
O gás efluente foi analisado em linha no cromatógrafo a gás 7890A da Agilent. O condensado foi armazenado em geladeira e analisado no cromatógrafo a gás 3300 da Varian alguns dias após a coleta.

Devido aos diversos problemas encontrados durante o uso do módulo reacional 1, optou-se pela realização dos ensaios em outro sistema, o módulo reacional 2.

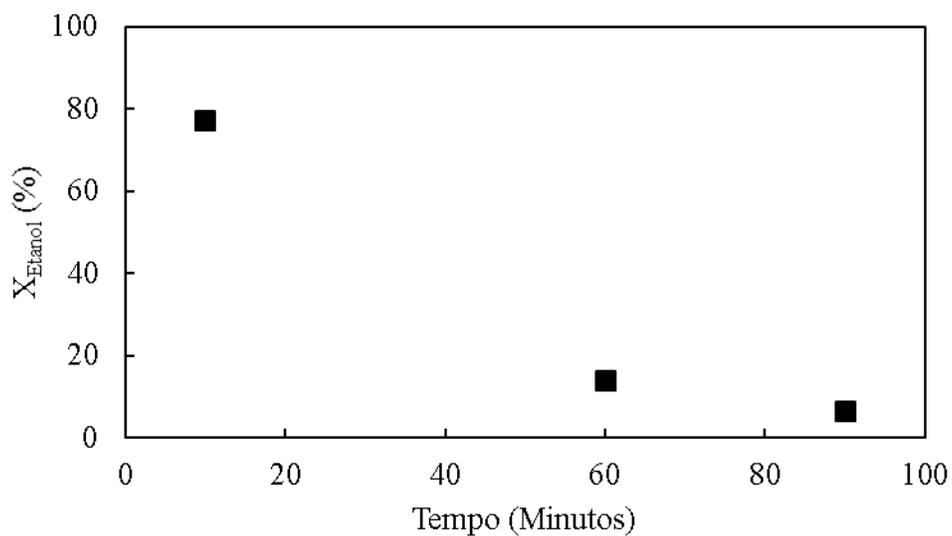
7.2 Teste no Módulo Reacional 1

Os testes realizados no módulo reacional 1 foram feitos com 1 g de catalisador CNN ($0,30 \text{ mm} < d_p < 0,60 \text{ mm}$) diluído em 1 g de SiO_2 ($0,30 \text{ mm} < d_p < 0,60 \text{ mm}$), solução etanol-água com razão molar 1:10, temperatura de 450 °C e velocidade espacial de 185 $\text{dm}^3/\text{h.g}$. A ativação era feita a 650 °C com 100 mL/min de mistura $\text{H}_2\text{-N}_2$ (40 % em volume de H_2). A temperatura de ativação foi escolhida para posteriormente tentar a gaseificação com mistura $\text{H}_2\text{-N}_2$, e a mesma foi

escolhida com base no resultado da reação RTP do catalisador exausto. A Figura 45 ilustra um ensaio feito nesse módulo.



(a)



(b)

Figura 45 – Teste no módulo reacional 1: reação a 450 °C, etanol-água com razão molar 1:10 e velocidade espacial de 185 dm³/h.g (a) Vazões e (b) Conversão de etanol.

A Figura 45 mostra que a velocidade espacial utilizada ($185 \text{ dm}^3/\text{g.h}$) acarreta uma rápida desativação do catalisador, sendo que além da redução na conversão de etanol, também há queda na vazão dos produtos da reação. Nota-se que a vazão de eteno diminui, indicando mudança nos sítios ácidos do catalisador. Além disso, há maior produção de CO do que de CO_2 , indicando baixa atividade em relação à reação de deslocamento gás-água.

A Figura 46 mostra um ensaio feito com catalisador CNN onde reações de etanol com vapor d'água foram intercaladas com 15 minutos de gaseificação com 100 mL/min de mistura $\text{H}_2\text{-N}_2$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

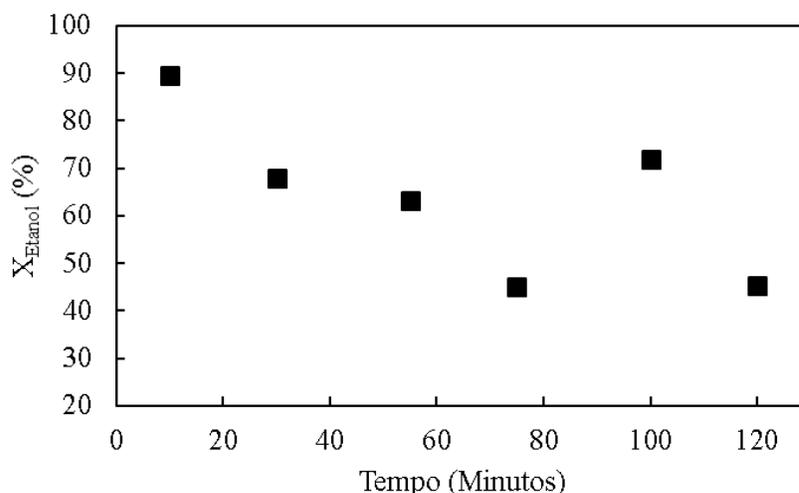


Figura 46 – Operação periódica intercalando reação a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ com gaseificação com $\text{H}_2\text{-N}_2$ a $650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nota-se que a operação periódica consegue aumentar a conversão quando se compara a conversão final de uma reação com a conversão inicial da reação subsequente. Além disso, a conversão final obtida com o ensaio com operação periódica é superior à conversão final do ensaio com corrida reacional comum.

Devido aos vários problemas enfrentados ao longo do uso do módulo reacional 1, os ensaios mais importantes desta dissertação, os descritos na Tabela 1, foram conduzidos no módulo reacional 2.

7.3 Detalhes dos Ensaio no Módulo Reacional 2

Como indicado na Tabela 1, a etapa 1 foi repetida 13 vezes. A Tabela 17 indica a composição de hidrogênio durante a ativação e a Tabela 18 indica a vazão de reagentes utilizada e a média da

quantidade de componente na saída por entrada de etanol (Q_i) para a etapa 1 dos 13 ensaios realizados.

A Tabela 17 mostra que as vazões utilizadas durante a reação são muito próximas.

Para atingir a velocidade espacial de trabalho, a vazão de reagentes utilizada deveria ser de 0,4680 g/min de solução água-etanol com razão molar 10:1. Como esta vazão é baixa, não foi possível reproduzir o valor exatamente nos treze ensaios realizados, no entanto, os produtos possuem produções médias em níveis muito próximos, como é visto na Tabela 18. Além disso, pode-se dizer que o problema da perda de carga, que afetou vários ensaios, compromete de forma mais significativa o resultado da conversão do que o resultado da vazão de gases e de líquidos.

A Figura 45 mostra um cromatograma do gás efluente do reator nos primeiros minutos de uma ativação. Essa ativação é de um ensaio que não está contido na dissertação, já que houve problema durante a reação. A análise cromatográfica indica concentração de 49 % de hidrogênio, sendo que a aferição feita antes da ativação indicava uma concentração de 47 %.

As análises cromatográficas da parte gasosa e da parte líquida de uma amostra envolvida em um dos ensaios é mostrada na Figura 46 e Figura 47 respectivamente.

Tabela 17 – Vazão e concentração de redutor durante ativação nas repetições da etapa 1.

Número do ensaio	H ₂ (mL/min)	N ₂ (mL/min)	total (mL/min)	concentração volumétrica de H ₂ (%)
1	19	35	54	36
2	20	34	54	38
3	23	31	54	43
4	31	35	66	47
5	20	34	54	38
6	23	31	54	43
7	19	35	54	36
8	24	30	54	45
9	22	32	54	41
10	26	37	63	42
11	19	35	54	36
12	25	35	60	42
13	18	33	51	36
Média	22	34	56	40
Mediana	22	34	54	41

Tabela 18 – Vazão de reagentes e média de Q_i nas repetições da etapa 1.

Número do ensaio	Vazão de reagentes (g/min)	H ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄ O
1	0,4656	1,699	2,239	0,538	0,388	0,350	0,184	0,027	0,056
2	0,4676	1,754	2,210	0,613	0,602	0,287	0,188	0,023	0,053
3	0,4639	1,362	2,365	0,411	0,405	0,176	0,107	0,009	0,100
4	0,4625	1,550	2,322	0,475	0,374	0,306	0,104	0,010	0,071
5	0,4682	1,558	2,598	0,518	0,314	0,178	0,101	0,012	0,069
6	0,4639	1,488	2,305	0,442	0,329	0,332	0,069	0,006	0,045
7	0,4655	1,486	2,452	0,470	0,339	0,315	0,094	0,015	0,068
8	0,4669	1,670	1,958	0,586	0,489	0,308	0,094	0,021	0,069
9	0,4697	1,650	2,129	0,560	0,582	0,207	0,154	0,016	0,069
10	0,4621	1,596	2,660	0,504	0,386	0,335	0,098	0,014	0,068
11	0,4708	1,606	2,251	0,529	0,542	0,223	0,135	0,012	0,080
12	0,4758	1,930	2,302	0,683	0,625	0,397	0,074	0,014	0,050
13	0,4716	1,194	2,164	0,353	0,338	0,156	0,123	0,009	0,086
Média	0,467	1,580	2,304	0,514	0,439	0,275	0,117	0,014	0,068
Mediana	0,467	1,596	2,302	0,518	0,388	0,306	0,104	0,014	0,069

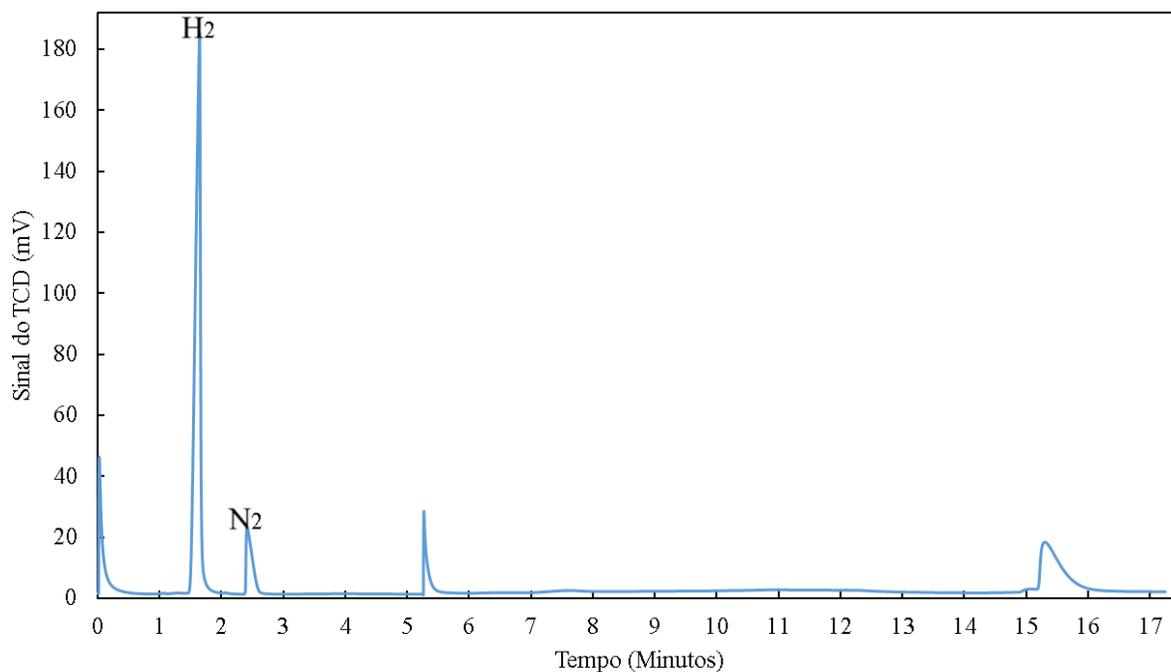


Figura 47 – Sinal (mV) versus tempo (minutos) obtido pela cromatografia de amostra gasosa durante primeiros minutos de ativação.

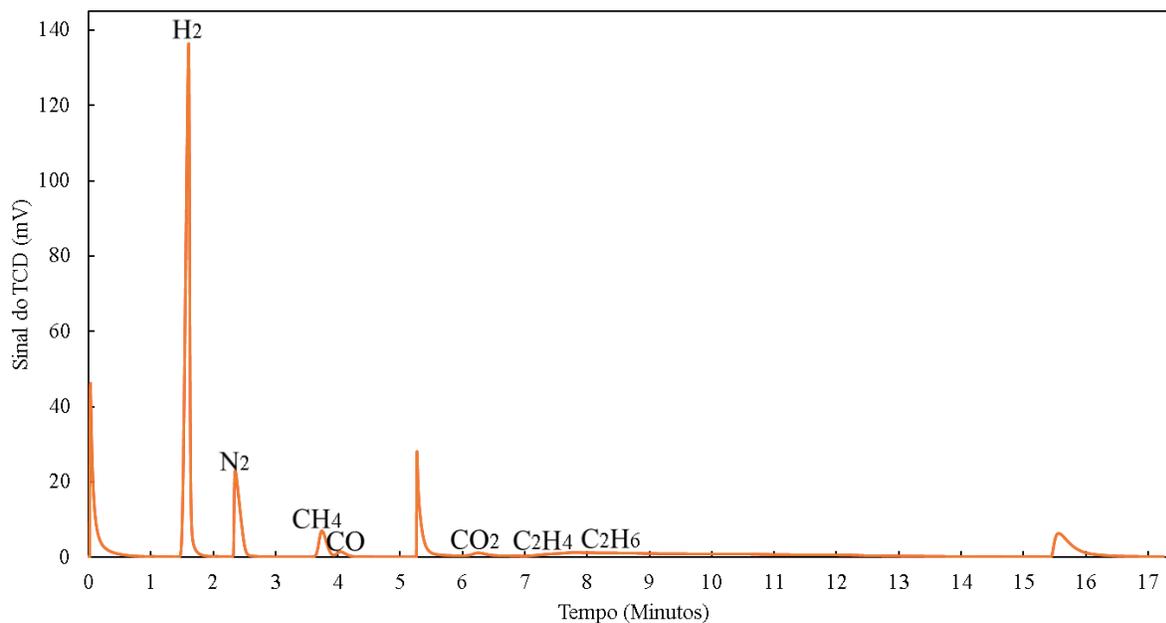


Figura 48 – Sinal (mV) versus tempo (minutos) obtido pela cromatografia da quinta amostra gasosa da etapa 3 do ensaio 4.

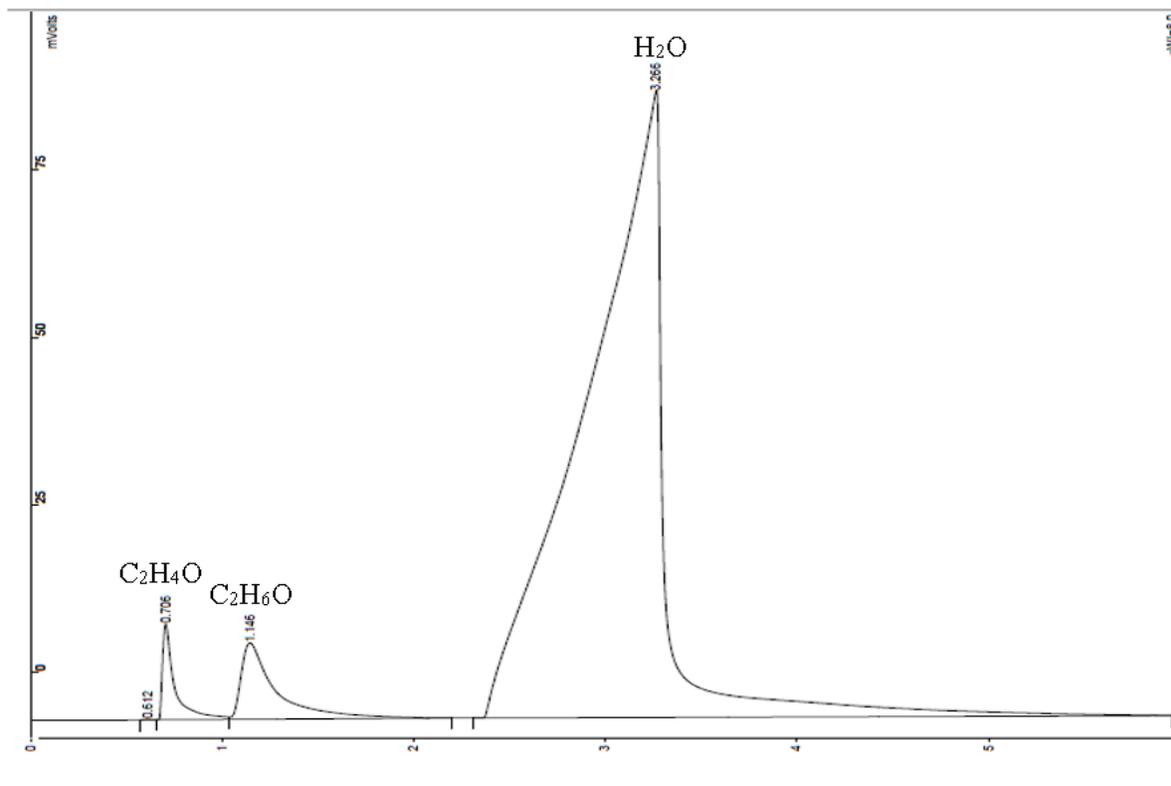


Figura 49 – Sinal (mV) versus tempo (minutos) obtido pela cromatografia da quinta amostra líquida da etapa 3 do ensaio 4.