



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**Faculdade de Engenharia Química**

---

**Natália Maira Braga Oliveira**

**Reação de Deslocamento de Gás d'Água sobre Catalisadores de Cobre e Níquel  
Suportados em Alumina e Nanofibra de Carbono**

**Dissertação de Mestrado**

Campinas - SP  
2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

**Natália Maira Braga Oliveira**

**Reação de Deslocamento de Gás d'Água sobre Catalisadores de Cobre e Níquel Suportados em Alumina e Nanofibra de Carbono**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença**

**Coorientador: Dr. Ricardo Vieira**

Esta exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Natália Maira Braga Oliveira e orientada pelo Professor Dr. Gustavo Paim Valença.

Campinas - SP  
2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

OL4r Oliveira, Natália Maira Braga, 1987-  
Reação de deslocamento de gás d'Água sobre catalisadores de cobre e níquel suportados em alumina e nanofibra de carbono / Natália Maira Braga Oliveira. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Gustavo Paim Valença  
Coorientador: Ricardo Vieira.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Hidrogênio. 2. Fibras de carbono. 3. Catalisadores de cobre. 4. Catalisadores de níquel. 5. Alumina. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Vieira, Ricardo. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Water gas shift reaction over copper and nickel catalysts supported on alumina and carbon nanofibers

Palavras-chave em Inglês: Hydrogen, Carbon fibers, Copper catalysts , Nickel catalysts, Alumina

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora: José Mansur Assaf, Antonio José Gomez Cobo

Data da defesa: 13-08-2012

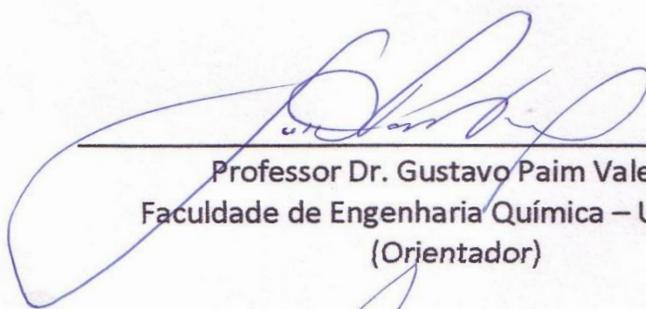
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Natália Maira Braga Oliveira

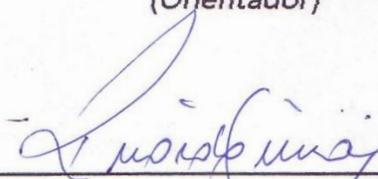
**Reação de Deslocamento de Gás d'Água sobre Catalisadores de Cobre e Níquel Suportados em Alumina e Nanofibra de Carbono**

Esta Dissertação de Mestrado foi submetida à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas e julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos. Aprovada em 13 de agosto de 2012.

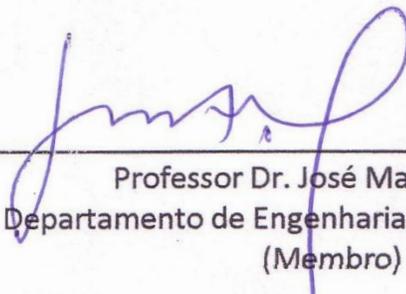
**BANCA EXAMINADORA**



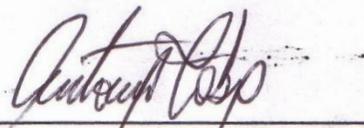
Professor Dr. Gustavo Paim Valença  
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP  
(Orientador)



Dr. Ricardo Vieira  
Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – INPE  
(Coorientador)



Professor Dr. José Mansur Assaf  
Departamento de Engenharia Química - UFSCAR  
(Membro)



Professor Dr. Antonio José Gomez Cobo  
Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP  
(Membro)

## **AGRADECIMENTOS**

*Primeiramente ao Criador, por inspirar minha inteligência e meu coração, não permitindo que minha vontade se debilitasse. Gratidão a Ele por tudo que possuo em felicidade, em conhecimento, em comodidade e em triunfos.*

*Aos meus queridos pais, Teresinha e José Ernane, e ao meu irmão Eduardo, minha eterna gratidão pelo exemplo de luta e de valores. Sem o afeto, o apoio e a confiança de vocês não seria possível concretizar mais essa etapa.*

*Ao professor e orientador Dr. Gustavo Paim Valença, exemplo de competência e dedicação, pelos conhecimentos compartilhados, que contribuíram de maneira significativa para minha formação profissional.*

*Ao Dr. Ricardo Vieira, meu coorientador, pelos conselhos e o incentivo e por ter me concedido espaço em seu laboratório, criando todas as condições necessárias para realização dos ensaios.*

*Agradeço também a oportunidade de me mudar temporariamente para Cachoeira Paulista. Lá vivi experiências maravilhosas e conheci pessoas incríveis, de maneira especial o pessoal do alojamento, com os quais construí relações de irmandade.*

*Gratidão a todos os meus amigos da minha terra natal (Carmo do Paranaíba – MG), de Uberlândia – MG, de Campinas – SP, de Cachoeira Paulista – SP, e àqueles que se dispersaram pelo mundo. Vocês são partes imprescindíveis na realização das minhas conquistas. Não preciso nomeá-los, porque estão gravados nas mais ternas recordações. Longe ou perto, vocês sempre estiveram presentes.*

*Ao Marcelo, por seu companheirismo, carinho e conselhos oportunos.*

*Aos colegas do LEPAC, por esclarecerem minhas dúvidas e estarem sempre dispostos a colaborar. E aos funcionários da FEQ – Unicamp e do INPE, que de alguma forma participaram da realização do trabalho.*

*Aos membros da banca, pelas correções e contribuições dadas ao trabalho.*

*Também aos professores da UFU e da Unicamp que contribuíram para minha formação, compartilhando seus conhecimentos e incentivando-me durante toda a caminhada.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.*

*“A constância no empenho é, pelo contrário, a força que varre as dificuldades e tudo quanto se oponha à vontade.*

*Para triunfar é necessário vencer, para vencer é necessário lutar, para lutar é necessário estar preparado, para estar preparado é necessário prover-se de uma grande inteireza de ânimo e de uma paciência a toda a prova.”*

Carlos Bernardo González Pecotche

## RESUMO

A reação de deslocamento de gás d'água, também conhecida como *water gas shift reaction* (WGSR), é muito utilizada na produção de hidrogênio, por meio da conversão do monóxido de carbono em CO<sub>2</sub> e da água em H<sub>2</sub>. No presente trabalho, catalisadores de cobre e níquel suportados em alumina ou nanofibras de carbono (NFC) foram utilizados para estudo da WGSR. Os catalisadores foram preparados através da impregnação de nitrato do metal nos suportes, sendo 5% em massa o valor nominal de teor metálico empregado. Os materiais foram secados, calcinados e caracterizados através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Adsorção Física de Nitrogênio e Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Depois de calcinados, os catalisadores foram carregados no reator, reduzidos e então testados na WGSR a baixas temperaturas (125 – 300 °C). Os gases que saíram do reator foram analisados *online* por Cromatografia Gasosa (CG). Houve produção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e, provavelmente, de coque em pequenas quantidades. A pressão parcial de CO variou entre 4,64 e 11,35 kPa, e a pressão parcial de água variou entre 20,01 e 47,44 kPa. As condições de reação mais favoráveis para 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram  $p_{H_2O} = 38,64 \text{ kPa}$  e  $p_{CO} = 11,35 \text{ kPa}$ , em todas as temperaturas reacionais empregadas. Já para 5% Cu/NFC as condições mais favoráveis foram  $p_{H_2O} = 20,01 \text{ kPa}$  e  $p_{CO} = 6,56 \text{ kPa}$ , correspondendo a uma razão molar H<sub>2</sub>O:CO de 3,05. Outra variável testada foi corrente elétrica aplicada em 5% Ni/NFC, com o objetivo de verificar sua influência na atividade do catalisador. Entretanto, diferentes intensidades de corrente elétrica (entre -1,4 e 1,4 A) não alteraram a taxa ou a seletividade da WGSR. Dentre os catalisadores testados, 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o mais ativo em todas as condições reacionais, devido à alta dispersão das partículas metálicas no suporte. Níquel suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mostrou pouco ativo, porque as partículas metálicas estavam muito dispersas e, provavelmente, não foram reduzidas pelo H<sub>2</sub>. Ni/NFC e Cu/NFC apresentaram baixas conversões de CO, devido à hidrofobicidade do suporte. A energia de ativação aparente calculada para a WGSR foi de 86,05 kJ/mol para 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 69,80 kJ/mol para 5% Cu/NFC. O mecanismo de reação proposto para Cu/NFC foi redox de cooperação e as ordens aparentes de reação obtidas foram 0,64 em relação ao CO e aproximadamente zero em relação à água.

**Palavras-chave:** WGSR, hidrogênio, nanofibras de carbono, alumina, cobre, níquel.

## ABSTRACT

The water gas shift reaction (WGSR) is widely used in the production of hydrogen, by the conversion of carbon monoxide into CO<sub>2</sub> and of water into H<sub>2</sub>. In the present work, copper and nickel catalysts supported on alumina or carbon nanofibers (CNF) were used to study the WGSR. The catalysts were prepared by impregnating metal nitrate in the supports, with a nominal mass metallic content of 5%. The solids were dried, calcined and characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Nitrogen Adsorption and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES). After calcination, the catalysts were loaded into the reactor, reduced and then tested in the WGSR at low temperatures (125 – 300 °C). The gases from reactor were analyzed online by Gas Chromatography (GC). The products were CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and, probably, small amounts of coke. The CO partial pressure varied between 4.64 and 11.35 kPa, and the water partial pressure varied between 20.01 and 47.44 kPa. The most favorable reaction conditions for 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were  $p_{H_2O} = 38.64 \text{ kPa}$  and  $p_{CO} = 11.35 \text{ kPa}$ , for all reaction temperatures used in this work. For 5% Cu/CNF the most favorable conditions were  $p_{H_2O} = 20.01 \text{ kPa}$  and  $p_{CO} = 6.56 \text{ kPa}$ , corresponding to a molar ratio H<sub>2</sub>O:CO of 3.05. In a different experiment, electrical current was used in the 5% Ni/CNF bed, in order to verify its influence on the catalyst activity. The electrical current was varied between -1.4 and 1.4 A and no change was observed in the rate or selectivity of the WGSR. Among the catalysts tested, 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was the most active under all conditions used in this work, due to the high dispersion of the metal particles on the support. Nickel supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, under reaction conditions studied, was less active, because the metal particles were widely dispersed and, probably, were not reduced by H<sub>2</sub>. Ni/CNF and Cu/CNF had low CO conversions, due to the support hydrophobicity. The apparent activation energy calculated for the WGSR was 86.05 kJ/mol for 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 69.80 kJ/mol for 5% Cu/CNF. For Cu/CNF a co-operative redox reaction mechanism was proposed, and apparent reaction orders were 0.64 in relation to CO and approximately zero in relation to water.

**Keywords:** WGSR, hydrogen, carbon nanofibers, alumina, copper, nickel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	(a) Fotografia da unidade de síntese de NFC e (b) imagem de uma pastilha de NFC crescidas sobre o feltro de grafite. ....	18
Figura 3.2	Imagem da linha reacional utilizada nos testes catalíticos. ....	24
Figura 3.3	Fluxograma da linha reacional utilizada para coleta dos dados experimentais. ....	25
Figura 3.4	(a) Fonte geradora de corrente marca LABO, modelo FR 3015; (b) multímetro digital marca Yokogawa, modelo 2502B. ....	31
Figura 4.1	Microgramas das NFC obtidos por MEV com ampliações de 400 vezes (a) e 2.000 vezes (b). ....	37
Figura 4.2	Imagens obtidas por MEV de 5% Cu/NFC, após calcinação. Ampliações de 2.000 vezes (a) e 10.000 vezes (b). ....	38
Figura 4.3	Padrões JCPDS (a) e difratogramas de raios X das amostras calcinadas de $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (b), 5% Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (c) e 5% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (d). ....	40
Figura 4.4	Padrões JCPDS (a) e difratogramas de raios X das amostras calcinadas de NFC (b), 5% Cu/NFC (c) e 5% Ni/NFC (d). ....	41
Figura 4.5	Conversão de monóxido de carbono na WGSR para catalisadores de níquel, sendo $p_{\text{H}_2\text{O}} = 31,26 \text{ kPa}$ e $p_{\text{CO}} = 5,76 \text{ kPa}$ . ....	46
Figura 4.6	Conversão de monóxido de carbono na WGSR para catalisadores de cobre, sendo $p_{\text{H}_2\text{O}} = 31,26 \text{ kPa}$ e $p_{\text{CO}} = 5,76 \text{ kPa}$ . ....	48
Figura 4.7	Conversão de CO na WGSR sobre o catalisador 5% Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ em função da temperatura reacional para várias $T_{\text{sat}}$ , sendo $q_{\text{CO}} = 5 \text{ mL/min}$ . ....	51
Figura 4.8	Conversão de CO na WGSR sobre o catalisador 5% Cu/NFC em função da temperatura reacional para várias $T_{\text{sat}}$ , sendo $q_{\text{CO}} = 5 \text{ mL/min}$ . ....	52
Figura 4.9	Conversão de CO na WGSR para 5% Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ em função da temperatura de reação para diferentes valores de $p_{\text{CO}}$ , sendo $p_{\text{H}_2\text{O}} = 31,26 \text{ kPa}$ . ....	53
Figura 4.10	Conversão de CO na WGSR para 5% Cu/NFC em função da temperatura de reação para diferentes valores de $p_{\text{CO}}$ , sendo $p_{\text{H}_2\text{O}} = 31,26 \text{ kPa}$ . ....	54
Figura 4.11	Variação na conversão de CO com a aplicação de corrente elétrica em 5% Ni/NFC a 300 °C e razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{CO} = 5,43$ . ....	65
Figura 4.12	Variação de $R$ com a temperatura reacional para 5%Ni/NFC sob fluxo de He. ....	66

Figura B.1	Comportamento típico de cada grupo de isothermas de adsorção (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). . . . .	79
Figura B.2	Isothermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> obtidas para o feltro de grafite. . .	81
Figura B.3	Isothermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> obtidas para as nanofibras de carbono. . . . .	81
Figura B.4	Isothermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> obtidas para a $\gamma$ -alumina. . . . .	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Parâmetros de operação do cromatógrafo Clarus 500. ....	27
Tabela 3.2	Parâmetros de operação do cromatógrafo HP 6890. ....	28
Tabela 3.3	Parâmetros da equação de Antoine para a água, segundo Smith et al. (2007). ....	36
Tabela 4.1	Padrões cristalográficos do JCPDS utilizados para identificação das fases cristalinas. ....	39
Tabela 4.2	Concentração metálica presente nos catalisadores sintetizados. ....	42
Tabela 4.3	Resultados da adsorção de N <sub>2</sub> a -196 °C nos suportes catalíticos. ....	43
Tabela 4.4	Temperatura de saturação da água e os correspondentes valores de pressão parcial de H <sub>2</sub> O e CO e razão molar dos reagentes, sendo $q_{CO} = 5 \text{ mL/min}$ . ....	50
Tabela 4.5	Parâmetros obtidos por ajuste não linear dos dados de taxa de reação às equações teoricamente obtidas. ....	60
Tabela 4.6	Parâmetros cinéticos apresentados na literatura para a WGS. ....	62
Tabela A.1	Comparação dos valores de $\bar{X}$ e X para um reator de leito fixo considerado operando em condições diferenciais de reação. ....	76
Tabela C.1	Erros obtidos no balanço de carbono dos dados reacionais. ....	83
Tabela D.1	Taxas de consumo de CO para produção de CO <sub>2</sub> e coque. ....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
CG	Cromatografia Gasosa
CNF	<i>Carbon nanofibers</i>
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	Difração de Raios X
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
GC	<i>Gas Chromatography</i>
HTS	<i>High temperature shift</i>
IBG	Indústria Brasileira de Gases
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado ( <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> )
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
LD	Limite de detecção
LEPAC	Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração
LTS	<i>Low temperature shift</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MMO	Óxido metálico misto
NFC	Nanofibras de carbono
NTC	Nanotubos de carbono
P.A.	Para análise
PEMFC	Célula a combustível de membrana polimérica
PFA	Copolímero de tetrafluoretileno e perfluoralcóxido
PROX	Oxidação preferencial
Redox	Redução e oxidação
RTP	Redução à Temperatura Programada

SE	Elétrons secundários
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
TCD	Detector de condutividade térmica
TOR	Taxa de giro ( <i>turnover rate</i> )
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
Unicamp	Universidade Estadual de Campinas
WGSR	<i>Water gas shift reaction</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	parâmetro ajustável da equação de Antoine (Equação 3.24)	(-)
$A_i$	fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para reação $i$	
B	parâmetro ajustável da equação de Antoine (Equação 3.24)	(°C)
C	constante da equação da isoterma BET (Equação 3.4)	(-)
C	parâmetro ajustável da equação de Antoine (Equação 3.24)	(°C)
$C_i$	fator pré-exponencial da constante de equilíbrio para reação $i$	
$C_i$	concentração do componente $i$ (Equação 3.16)	(mol.cm <sup>-3</sup> )
$C_i^0$	concentração do componente $i$ na entrada do reator	(mol.cm <sup>-3</sup> )
d	tamanho médio de partícula	(nm)
E	erro do balanço de carbono (Equação 4.2)	(-)
E	tensão elétrica (Equação 4.18)	(V)
$E_{a_i}$	energia de ativação da reação $i$	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
$F_i$	vazão molar do componente $i$	(mol.s <sup>-1</sup> )
$F_i^0$	vazão molar do componente $i$ na entrada do reator	(mol.s <sup>-1</sup> )
$H_i$	entalpia da reação $i$	(kJ.mol <sup>-1</sup> )
I	corrente elétrica	(A)
k	constante de proporcionalidade (Equação 3.3)	(-)
$k_i$	constante cinética da taxa da reação $i$	
$k_{-i}$	constante cinética da taxa da reação inversa $-i$	
$K_i$	constante de equilíbrio da reação $i$	(-)
$\ell$	distância dos planos cristalinos	(nm)
m	massa da amostra	(g)
$M_{\text{metal}}$	massa atômica do metal	(g.mol <sup>-1</sup> )
$m_{\text{nitrato}}$	massa de nitrato do metal	(g)
$M_{\text{nitrato}}$	massa molar do sal precursor	(g.mol <sup>-1</sup> )
$m_{\text{suporte}}$	massa do suporte catalítico	(g)
$N_A$	número de Avogrado	(mol <sup>-1</sup> )
$n_i$	número de mols da espécie $i$	(mol)
P	pressão	(kPa)
$p_{\text{sat}}$	pressão de saturação	(kPa)
$p_i$	pressão parcial do componente $i$	(kPa)
$P_0$	pressão de saturação da substância adsorvida	(kPa)
q	vazão volumétrica total dos gases	(mL.s <sup>-1</sup> )
$q_i$	vazão volumétrica do componente $i$	(mL.s <sup>-1</sup> )

$r$	taxa de reação	$(\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1})$
$r'$	taxa de giro ( <i>turnover rate</i> - TOR)	$(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
$r''$	taxa de giro por área superficial	$(\text{mol.m}^{-4}.\text{s}^{-1})$
$r_i$	taxa de reação em relação componente $i$	$(\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1})$
$\bar{r}_i$	taxa média de reação do componente $i$	$(\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1})$
$r_{\text{ads}}$	velocidade de adsorção	$(\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1})$
$r_{\text{des}}$	velocidade de dessorção	$(\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1})$
$R$	constante dos gases	$(\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
$R$	resistência elétrica (Equação 4.18)	$(\Omega)$
$R^2$	coeficiente de determinação	$(-)$
$S_{\text{BET}}$	área superficial específica	$(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$
$t$	tempo	$(\text{s})$
$T$	temperatura	$(^\circ\text{C ou K})$
$T_{\text{sat}}$	temperatura de saturação	$(^\circ\text{C})$
$V$	volume	$(\text{m}^3)$
$V_M$	volume da monocamada de nitrogênio	$(\text{m}^3)$
$V_{\text{N}_2}$	volume molar do nitrogênio	$(\text{m}^3.\text{mol}^{-1})$
$X$	conversão na saída do reator	$(-)$
$\bar{X}$	conversão média	$(-)$
$W$	massa de catalisador	$(\text{g})$
$[*]$	concentração de sítios ativos vazios	$(\text{m}^{-2})$
$[A*]$	concentração do componente A aderido à superfície do catalisador	$(\text{m}^{-2})$
$[L]$	concentração total de sítios ativos do catalisador	$(\text{m}^{-2})$
$\alpha$	área de projeção que a molécula de $\text{N}_2$ ocupa na monocamada	$(\text{m}^2)$
$\alpha_i$	ordem da reação em relação ao componente $i$	$(-)$
$\beta$	largura a meia altura do pico de difração (Equação 3.3)	$(-)$
$\beta$	aproximação do equilíbrio	$(-)$
$\Delta G$	variação da energia livre de Gibbs	$(\text{kJ.mol}^{-1})$
$\Delta H$	entalpia de reação	$(\text{kJ.mol}^{-1})$
$\xi_i$	grau de avanço da reação $i$	$(-)$
$\lambda$	comprimento de onda	$(\text{nm})$
$\nu_i$	coeficiente estequiométrico da espécie $i$	$(-)$
$\theta$	posição do pico de difração	$(^\circ)$

## SUMÁRIO

<b>Resumo</b>	<b>vi</b>
<b>Abstract</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Abreviaturas e Siglas</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Células a Combustível. . . . .	5
2.2 Reação de Deslocamento de Gás d'Água. . . . .	6
2.3 Suporte Catalítico. . . . .	7
2.4 Sistemas Catalíticos para WGS. . . . .	9
2.5 Catalisadores de Cobre e Níquel Suportados em Alumina. . . . .	15
<b>3 Materiais e Métodos</b>	<b>17</b>
3.1 Preparação do Suporte Catalítico. . . . .	17
3.2 Preparação dos Catalisadores. . . . .	19
3.3 Caracterização dos Catalisadores. . . . .	20
3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). . . . .	20
3.3.2 Difração de Raios X (DRX). . . . .	21
3.3.3 Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). . . . .	22
3.3.4 Fisissorção de Nitrogênio. . . . .	23
3.4 Condições Reacionais. . . . .	24
3.4.1 Unidade Experimental. . . . .	24
3.4.2 Sistema Reacional. . . . .	27
3.4.3 Parâmetros de Reação. . . . .	29
3.4.4 Aplicação de Corrente Elétrica. . . . .	30
3.4.5 Cálculos. . . . .	31
<b>4 Resultados e Discussão</b>	<b>37</b>
4.1 Propriedades dos Catalisadores. . . . .	37

4.1.1	Morfologia. ....	37
4.1.2	Fases Cristalinas. ....	39
4.1.3	Concentração Metálica. ....	42
4.1.4	Área Superficial. ....	42
4.2	Testes Catalíticos. ....	45
4.2.1	Catalisadores de Níquel. ....	45
4.2.2	Catalisadores de Cobre. ....	47
4.3	Balanço Molar. ....	55
4.4	Equação da Taxa de Reação. ....	57
4.5	Testes com Corrente Elétrica. ....	64
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>67</b>
	<b>Sugestões para Trabalhos Futuros</b>	<b>69</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>71</b>
	<b>Apêndice A – Reatores Integrais e Diferenciais</b>	<b>75</b>
	<b>Apêndice B – Isotermas de Adsorção e Dessorção</b>	<b>79</b>
	<b>Apêndice C – Balanço de Carbono</b>	<b>83</b>
	<b>Apêndice D – Taxas de Reação</b>	<b>87</b>
	<b>Apêndice E – Obtenção das Equações da Taxa de Reação</b>	<b>91</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A reação de deslocamento de gás d'água (Equação 1.1), também conhecida como *water gas shift reaction* (WGSR), é uma das principais rotas de produção de hidrogênio, promovendo a purificação dele pela eliminação do monóxido de carbono (CO). Trata-se de uma reação muito utilizada em escala industrial, tendo como objetivo aumentar o rendimento do hidrogênio e converter o monóxido de carbono em gás carbônico (CO<sub>2</sub>) (BOLLMANN et al., 2008).



A reação de deslocamento de gás d'água é reversível, relativamente lenta e moderadamente exotérmica, sendo a entalpia de reação ( $\Delta H_{298K}$ ) igual a - 41,2 kJ/mol e a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) equivalente a - 28,6 kJ/mol (GUNAWARDANA et al., 2009).

As fontes fósseis de combustíveis são limitadas e não renováveis. Com a previsão do esgotamento do petróleo nas próximas décadas, fonte primordial de fornecimento de energia, torna-se urgente a busca por fontes energéticas que possam substituí-lo. Tais fontes devem ser capazes de assegurar, ao mesmo tempo, o suprimento diante de uma demanda mundial crescente e a devida proteção ao meio ambiente. O hidrogênio é uma das fontes alternativas para geração de energia, pois tem grande capacidade de armazenar energia. Segundo Santos et al. (2007), a produção de hidrogênio através da WGSR pode favorecer o uso desse gás como uma alternativa aos atuais combustíveis de origem fóssil, além de solucionar a dificuldade de estocagem e distribuição.

O hidrogênio é o elemento mais simples e abundante no universo e, em sua maior parte, está na forma de hidrocarbonetos e água. A quantidade de energia por unidade de massa é maior que em qualquer outro combustível: 120,7 kJ/g. Além disso, ele é compacto e possui baixo peso molecular: no estado líquido ocupa 1/700 do espaço que ocuparia no estado gasoso (SANCHES, 2009).

O produto da combustão do hidrogênio é apenas água (daí o nome: *hydro* = água e *genes* = gerar), sendo por isso frequentemente referenciado como energia limpa. Entretanto, ao aproveitar hidrocarbonetos do petróleo ou do gás natural para gerar hidrogênio, ocorre a

formação de poluente: o gás carbônico. Ainda assim,  $H_2$  tem um papel social relevante relacionado à qualidade de vida da população, pois é responsável por retirar a poluição das cidades. Nos centros urbanos, onde é consumido, há a formação apenas de água, enquanto o  $CO_2$  é produzido nas unidades de geração de  $H_2$ , afastadas de onde vive a população. Além disso, os carros a hidrogênio têm vantagem sobre os movidos a combustíveis fósseis, pois, sendo mais eficientes, demandam menos combustível.

Segundo Lu et al. (2007), o hidrogênio é utilizado como combustível e como matéria-prima em importantes processos, como na produção de amônia destinada ao mercado de fertilizantes. Também é utilizado na produção de metanol, em indústrias químicas e metalúrgicas, e no aprimoramento de combustíveis fósseis em refinarias de petróleo, através do processo de hidrocraqueamento. Além disso, há uma demanda crescente por hidrogênio a ser consumido na síntese de Fischer-Tropsch e em células a combustível.

Sjardin et al. (2006) afirmam que o hidrogênio, como futuro combustível transportável, tornou-se um competidor para substituição da gasolina e do óleo diesel. Ele é usado em células a combustível veicular com uma eficiência que pode ser de duas a três vezes maior do que aquela conseguida nos atuais veículos a combustão interna e, ainda, emitindo somente vapor de água. O crescente interesse econômico pelo hidrogênio é devido, principalmente, ao potencial para resolver os dois maiores desafios enfrentados por muitas das economias mundiais: atingir uma independência energética e minimizar o impacto ambiental.

De acordo com Sanches (2009), a produção de hidrogênio pode ser feita por diversos processos: a partir de gás natural, petróleo, hidrocarbonetos, carvão, biomassa e lixo urbano. Uma forma significativa de produção é a reforma a vapor de hidrocarbonetos, especialmente do metano. Outra rota promissora, porém com custo maior, é a pirólise em altas temperaturas (decomposição na ausência de oxigênio) dos hidrocarbonetos, produzindo coque. Hidrogênio pode também ser produzido a partir de água, através de eletrólise, fotoeletrólise, decomposição em altas temperaturas e processos fotobiológicos. O uso de energia nuclear necessária para um futuro fornecimento de hidrogênio é também levado em consideração. Sjardin et al. (2006) apresentam uma tecnologia alternativa que promete uma econômica produção de  $H_2$  em pequena escala, combinada com um meio de captura de  $CO_2$ : é a tecnologia

dos reatores com membrana. Comumente são usadas membranas densas de paládio, as quais são consideradas permeáveis somente ao hidrogênio.

Atualmente, a produção de hidrogênio em escala industrial é feita, em grande parte, através da remoção de H<sub>2</sub> de hidrocarbonetos, como pela reforma catalítica de gás natural, devido à abundância dessa matéria-prima e às vantagens econômicas sobre outros processos, tais como a oxidação parcial de hidrocarbonetos e a eletrólise da água. Entretanto, a reforma a vapor de metano é altamente endotérmica e limitada pelo equilíbrio químico, de modo que altas temperaturas de operação devem ser empregadas para a obtenção de uma conversão satisfatória (SANTOS, 2005). Portanto, a reforma a vapor ocorre a altas temperaturas, entre 700 e 1100 °C, nas quais o vapor de água reage com metano (CH<sub>4</sub>) para produzir gás de síntese. O desempenho do reator e a qualidade dos produtos da reação dependem, quase que exclusivamente, da temperatura e da pressão de reação, bem como da relação vapor/carbono. O gás de síntese obtido é um intermediário, que também pode ser produzido a partir de outros hidrocarbonetos, e é constituído por hidrogênio e monóxido de carbono em diferentes proporções, podendo conter traços de CO<sub>2</sub>. Hidrogênio adicional pode ser gerado a partir do vapor, consumindo parte do monóxido de carbono através da reação de deslocamento de gás d'água estudada neste trabalho. Essa reação é também uma fonte industrial comum de dióxido de carbono. Desse modo, a WGSR é posicionada logo após o reator de reforma a vapor de metano, e tem como objetivo aumentar a eficiência do processo produtivo.

Os hidrocarbonetos usados na produção de hidrogênio contêm compostos de enxofre que atuam como venenos para os catalisadores e, por isso, as cargas de alimentação devem ser purificadas. Na dessulfurização, os compostos sulfurados são convertidos a ácido sulfídrico com hidrogênio, sobre catalisadores de cobalto-molibdênio suportados em alumina, sendo o H<sub>2</sub>S posteriormente retido em leitos de óxido de zinco ( $\text{H}_2\text{S}_{(g)} + \text{ZnO}_{(s)} \rightarrow \text{ZnS}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ ). Por meio desse processo a concentração de enxofre é reduzida a menos de 0,01 mg/L (FUENTES, 2006).

A reação de deslocamento de gás d'água, usada na produção industrial de H<sub>2</sub>, é também empregada no processamento de combustível para aplicação em células a combustível. Portanto, dependendo da aplicação, as composições do gás reagente e as condições reacionais

adotadas variam (KORYABKINA et al., 2003). O principal problema é quando os produtos da reação estão presentes na alimentação do reator.  $H_2$  e  $CO_2$  são limitantes da taxa da WGSR e, em altas concentrações, dificultam o processo de maneira significativa.

A WGSR é, segundo Koryabkina et al. (2003), a etapa que requer maior volume de catalisador no processamento de combustível, devido à sua cinética lenta nas temperaturas em que o equilíbrio é favorável. O interesse econômico em aumentar a produção de hidrogênio faz com que a química e a catálise da reação de deslocamento de gás d'água sejam muito estudadas. Busca-se o desenvolvimento de catalisadores que apresentem conversões de monóxido de carbono superiores às obtidas com o catalisador comercial  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  (SANTOS et al., 2007). Ovesen et al. (1996) afirmam que a reação industrial ocorre tipicamente a 200 °C, 30 atm e uma razão vapor/gás seco de 0,4, sendo a composição do gás seco 2%  $CO$ , 20%  $CO_2$  e 78%  $H_2$ . De acordo com Koryabkina et al. (2003), os dois sistemas mais estudados são catalisadores à base de cobre e platina.

Este trabalho tem como finalidade o estudo da reação de deslocamento de gás d'água (WGSR) sobre catalisadores metálicos de cobre e níquel suportados em nanofibras de carbono (NFC) ou alumina. A sistemática adotada consiste primeiramente na preparação das NFC, em seguida na preparação e caracterização dos catalisadores. Posteriormente, as condições de reação são testadas entre 125 e 300 °C, com variações nas pressões parciais de  $CO$  e água, de modo a alterar a razão molar entre os reagentes.

Também fez parte do trabalho, a montagem de uma unidade micropiloto de produção de hidrogênio através de WGSR no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista – SP, possibilitando a coleta dos dados de reação e a realização de trabalhos futuros.

Além disso, outro objetivo da pesquisa foi testar a aplicação de corrente elétrica em catalisadores metálicos suportados em nanofibras de carbono, já que esse suporte apresenta alta condutividade elétrica. Sendo assim, uma diferença de potencial crescente, aplicada no leito catalítico, permite a observação do efeito da corrente nos catalisadores e, conseqüentemente, na reação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Células a Combustível

Atualmente, na tentativa de reduzir os impactos ambientais causados pela queima direta de combustíveis fósseis, existe um grande interesse em sistemas de geração de energia elétrica menos poluentes e mais eficientes.

Uma das alternativas mais promissoras são as células a combustível, para aplicação como fonte de energia em sistemas portáteis e móveis. Uma célula a combustível funciona basicamente como uma célula galvânica convencional, exceto pelo fato de que o combustível é continuamente injetado e oxidado em um dos eletrodos. O combustível de maior interesse para esses sistemas tem sido o hidrogênio, devido à sua alta reatividade, porém existem células que empregam diretamente metanol ou etanol.

Dentre os vários tipos de células a combustível desenvolvidos, aqueles que utilizam membranas poliméricas (PEMFC) têm recebido grande destaque nos anos recentes. Nessas células, o eletrólito é uma membrana condutora iônica, e os eletrodos são compostos de uma matriz hidrofóbica de carbono impregnada com platina altamente dispersa no substrato. O  $H_2$  é consumido no ânodo, gerando elétrons e íons hidrogênio, enquanto no cátodo o oxigênio se combina com os íons hidrogênio para produzir água.

A reforma catalítica a vapor de metano, metanol, etanol ou biogás constitui uma rota promissora para a produção de hidrogênio. Entretanto, o gás de mistura resultante dessa reação contém porcentagens de CO, que variam entre 5 e 10%, incompatível com a tecnologia da célula a combustível (PEMFC) com ânodo à base de platina. Para evitar o envenenamento dos eletrodos da célula, o combustível  $H_2$  deve ser muito puro (livre de enxofre e com menos de 50 ppm de CO), de modo que alguns métodos de purificação devem ser adicionados para atingir esse objetivo. Todavia, a reação de deslocamento de gás d'água é geralmente proposta devido a duas principais vantagens: (i) permite a redução do teor de CO abaixo de 1% e (ii) aumenta o rendimento em  $H_2$ . Para atender o limite de 50 ppm exigido pela PEMFC, uma etapa adicional de purificação deve ser efetuada, como por exemplo a oxidação preferencial de CO.

## 2.2. Reação de Deslocamento de Gás d'Água

A reação de deslocamento de gás d'água foi reportada pela primeira vez em 1888, tornando-se popular mais tarde como fonte de hidrogênio para o processo Haber na produção de amônia (RATNASAMY; WAGNER, 2009).

Phatak et al. (2007) afirmam que o interesse em células a combustível para uso residencial e automotivo tem gerado uma movimentação significativa no estudo de catalisadores que sejam ativos e estáveis sob as condições de operação dessas células. Desse modo, a geração de hidrogênio, assim como a supressão do monóxido de carbono, têm atraído bastante interesse. Neste contexto, pode-se observar a reação de deslocamento de gás d'água desempenhando um importante papel nas aplicações industriais (BOLLMANN et al., 2008). O desafio é que a conversão de CO na WGS é termodinamicamente mais favorável a baixas temperaturas, requerendo grandes volumes de reator, a menos que um catalisador com alta taxa por unidade de volume seja encontrado. A WGS é favorecida a temperaturas abaixo de 600 °C e pode ocorrer até mesmo abaixo de 200 °C se a quantidade de catalisador ativo for suficiente (SILVA, 2008b).

Industrialmente, a reação de deslocamento de gás d'água é conduzida usando-se dois tipos de catalisadores, em duas faixas de temperatura diferentes: baixa temperatura (*low temperature shift*, LTS) e alta temperatura (*high temperature shift*, HTS). Temperaturas elevadas de reação são desejáveis, porque elas correspondem a taxas mais altas e menores volumes de catalisador. Porém, temperaturas reduzidas são necessárias para se atingir maiores conversões de equilíbrio, já que a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura (LUND, 2002; RATNASAMY; WAGNER, 2009). O primeiro estágio da reação de deslocamento de gás d'água acontece a altas temperaturas, entre 350 e 450 °C, e utiliza catalisadores à base de ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ , os quais, segundo Lund (2002), apresentam baixo desempenho sob altas pressões parciais de  $\text{CO}_2$ . O estágio final da WGS acontece a temperaturas menores (190 – 250 °C) e o catalisador comercialmente utilizado é o  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tal material possibilita alta taxa de reação por unidade de volume, contudo apresenta baixa estabilidade sob condições de altas temperaturas e de paradas constantes do reator (GRENOBLE et al., 1981). Segundo Phatak et al.

(2007) e Gunawardana et al. (2009), os catalisadores normalmente usados na indústria, à base de cobre e com reações a baixas temperaturas, requerem prolongada pré-redução *in situ*, são sensíveis ao ar (pirofóricos) e à água condensada e são envenenados pelo enxofre.

Em virtude da demanda por tecnologias cada vez mais flexíveis e que permitam processar cargas de diversas procedências, a diferentes temperaturas, existe o interesse pelo desenvolvimento de sólidos capazes de catalisar a WGS com eficiência, em diferentes condições de operação. Em particular, é desejável a operação a temperaturas baixas, com a finalidade de reduzir os custos com energia. Além disso, esse procedimento pode aumentar a vida útil do catalisador, pela diminuição da severidade da operação. O desenvolvimento de novos catalisadores é o grande desafio para um processo catalítico de geração de hidrogênio. Procuram-se novos materiais que apresentem alta atividade e estabilidade catalítica, objetivando a formação de fases altamente dispersas e ativas na superfície, com partículas metálicas de tamanho nanométrico (SANTOS et al., 2006).

Assim, numerosos sistemas catalíticos têm sido estudados para a reação de deslocamento de gás d'água, porém maior atenção tem sido dada aos metais nobres suportados, tais como platina, paládio e ouro. Segundo Pazmiño et al. (2012), catalisadores à base de metais nobres são materiais atrativos para a WGS a baixas temperaturas, porque oferecem maior estabilidade durante ciclos de inicialização e encerramento (*startup* e *shutdown*) do que os catalisadores convencionais. Além disso, esses catalisadores são estáveis ao ar e apresentam tolerância às impurezas, tais como enxofre. Já Bollmann et al. (2008) dizem que, apesar de serem mais robustos, esses materiais exibem menores taxas de giro (*turnover rates*, TOR) do que o catalisador industrial à base de cobre e óxido de zinco, além de serem mais caros.

### 2.3. Suporte Catalítico

Um dos suportes catalíticos utilizados neste trabalho foi a alumina. Trata-se de uma cerâmica que pode se apresentar em diferentes fases cristalinas:  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\kappa$ ,  $\eta$ ,  $\rho$ ,  $\theta$  e  $\chi$ , as quais estão associadas às suas propriedades e aplicações. A  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  é uma fase metaestável, presente à temperatura ambiente, muito comum e com forma policristalina de alta área superficial, entre

200 e 400 m<sup>2</sup>/g. A  $\gamma$ -alumina é usada principalmente na adsorção de metais pesados, como suporte catalítico e como meio adsorvente para purificação de gases industriais. Essa fase cristalina possui uma estrutura cúbica que é instável a temperaturas mais altas, transformando-se em  $\alpha$ -alumina (estrutura trigonal, hexagonal romboédrica, fase mais estável na natureza, formada em amplo intervalo de temperatura).

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais nanoestruturados para uso em catálise tem ganho grande impulso. As altas áreas superficiais, produzidas por um conjunto de partículas nanométricas em relação ao seu volume, vêm a ser de crucial importância, já que a catálise é um processo que acontece na superfície (SANTOS et al., 2006). Essas características fazem com que os materiais nanoestruturados exibam propriedades físicas e químicas significativamente incomuns às apresentadas pelos materiais mássicos convencionais (COSTA et al., 2006).

O uso de nanotubos de carbono (NTC) como suporte catalítico em catálise heterogênea tem atraído interesse de maneira crescente, devido às suas características específicas. Huber et al. (2007) sugerem que os nanofilamentos de carbono podem também, em alguns casos, servir como adsorventes e ativadores para as moléculas reagentes. De acordo com Vieira et al. (2005), as nanofibras de carbono apresentam vantagem sobre os nanotubos quanto à sua aplicação em catálise, por exibirem planos prismáticos na sua superfície, os quais promovem uma melhor interação metal/suporte. Esses nanomateriais apresentam ainda uma elevada superfície específica, proporcionando um melhor contato entre os reativos e reagentes. O fato mais interessante a se destacar é a ausência de poros oclusos nesses materiais, facilitando a difusão de massa pelo catalisador, principalmente em reações em fase líquida ou extremamente rápidas. As nanofibras de carbono têm também alta resistência mecânica e alta condutividade elétrica (HUBER et al., 2007), além de serem resistentes a meios ácidos e básicos. Cumpre ressaltar que metais preciosos impregnados nesses nanomateriais podem ser facilmente recuperados, através da simples combustão do suporte (HAMMER et al., 2007b). Contudo, na presença de hidrogênio ou oxigênio, tais materiais têm emprego limitado a temperaturas inferiores a 500 °C.

Segundo Hammer et al. (2007b), o tamanho e a morfologia das nanofibras de carbono proporcionam altas áreas superficiais, mantendo sempre vazios macroscópicos que cumprem o

papel de poros. Assim, esses materiais apresentam excelentes propriedades de transporte no reator, reduzindo o risco de limitações por difusão induzida em microporos. Entretanto, o tamanho nanométrico das nanofibras pode ocasionar perda de carga e problemas durante o carregamento de reatores, devido ao alto grau de empacotamento. A fim de eliminar tais problemas, alguns pesquisadores desenvolveram um método de preparação de nanofibras de carbono na forma macroscópica (PHAM-HUU et al., 2001), o qual será empregado neste trabalho.

## 2.4. Sistemas Catalíticos para WGS

Ratnasamy e Wagner (2009) dividiram os catalisadores da reação de deslocamento de gás d'água em quatro tipos gerais. Um deles é o catalisador de óxido de ferro promovido com óxido de cromo, o qual não é reduzido já que as fases ativas são os óxidos. Catalisadores desse tipo promovem a WGS em temperaturas moderadamente altas (350 – 450 °C) e são chamados de catalisadores HTS (*high temperature shift*). O segundo tipo são os catalisadores à base de óxido de cobre e zinco, conhecidos como catalisadores LTS (*low temperature shift*), porque são usados em temperaturas relativamente baixas (190 – 250 °C). Os catalisadores LTS são calcinados e reduzidos, uma vez que a fase ativa é os metais e não os óxidos. O terceiro tipo emprega sulfeto de cobalto e molibdênio como ingredientes ativos, sendo tolerantes ao enxofre. O quarto tipo, não muito utilizado atualmente, são catalisadores de cobre e zinco modificados com óxido de ferro, os quais são empregados em temperaturas intermediárias (*medium temperature shift*), entre 275 e 350 °C. Além desses quatro tipos, catalisadores baseados em metais preciosos, principalmente ouro e platina, têm sido muito investigados durante a última década para aplicações em células a combustível.

A cinética da WGS foi investigada por Grenoble et al. (1981) para metais de transição do grupo VIIB, VIII e IB suportados em alumina. Foi demonstrado que a taxa de giro da reação a 300 °C varia em uma faixa maior que três ordens de grandeza e decresce na sequência: Cu > Re > Co > Ru > Ni > Pt > Os > Au > Fe > Pd > Rh > Ir. Estes pesquisadores foram os primeiros a relatar a dependência da taxa de reação com as pressões parciais dos reagentes. Eles

obtiveram, para a maioria dos metais, ordens de reação em relação ao CO próximas de zero e em relação à água próximas de 0,5. Os autores também testaram outros suportes ( $\text{SiO}_2$  e C) para platina e ródio, e observaram um forte efeito do suporte na atividade dos metais. Por exemplo, a taxa de giro para platina suportada em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é dez vezes maior que a taxa de giro para Pt/ $\text{SiO}_2$ .

A pesquisa feita por Boisen et al. (2010), semelhante ao trabalho de Grenoble et al. (1981), avaliou a atividade de 12 metais de transição suportados em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  na WGS, tentando esclarecer a influência do metal ativo e do suporte. Os resultados obtidos mostraram que a Pt/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  é o sistema mais reativo para essa reação. Foi ainda observado que, empregando esse mesmo suporte, as atividades medidas a 270 °C seguem a seguinte ordem: Pt > Re > Rh ~ Pd > Ru > Ni > Ir ~ Co > Cu > Ag > Fe > Au. Para os catalisadores suportados em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , o cobre foi o metal mais ativo e as atividades seguem a sequência: Cu > Pt > Rh > Pd > Re > Ni > Au > Ru ~ Co ~ Ag > Ir ~ Fe. As atividades dos catalisadores suportados em  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  geralmente são maiores do que as dos catalisadores suportados em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , exceto para Cu e Au. As sequências de atividade apresentadas diferem daquela obtida por Grenoble et al. (1981), talvez devido ao emprego de diferentes suportes.

Li et al. (2000) estudaram o óxido de cério contendo cobre e níquel como catalisador na WGS a baixas temperaturas (175 – 300 °C). Os autores constataram que a adição de pequenas quantidades (2% em massa) de cobre ou níquel aumentava significativamente a atividade do cério, sendo que o melhor desempenho foi obtido para o sistema Cu/Ce(La) $\text{O}_x$ .

Os parâmetros cinéticos da reação de deslocamento de gás d'água, empregando catalisadores à base de cobre, foram obtidos por Koryabkina et al. (2003). As condições empregadas foram de reforma de combustível para aplicação em células a combustível: 7% CO, 8,5%  $\text{CO}_2$ , 22%  $\text{H}_2\text{O}$ , 37%  $\text{H}_2$  e 25% Ar, 1 atm e temperatura na faixa de 200 °C. Os catalisadores testados foram 8% e 12% CuO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8% CuO/ $\text{CeO}_2$ , 8% CuO/15%  $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 40% CuO/22% ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os dados obtidos mostraram que a adição de  $\text{CeO}_2$  ao catalisador diminui a área metálica do cobre, e que tanto a adição de  $\text{CeO}_2$ , como a de ZnO não provoca aumentos na taxa de reação por unidade de área de cobre exposto, ou seja, eles não são promotores. A taxa por unidade de área metálica de cobre foi a mesma para todos os

catalisadores testados, o que permitiu aos autores concluir que a reação ocorre somente no cobre, o sítio mais ativo desses catalisadores. Campbell e Daube (1987) já haviam afirmado que o cobre metálico é o elemento mais ativo na WGS. Além disso, Koryabkina et al. (2003) observaram uma forte inibição provocada pelos produtos da reação, ou seja,  $H_2$  e  $CO_2$ .

Gunawardana et al. (2009) avaliaram o desempenho de catalisadores de  $Cu/CeO_2$  na reação de deslocamento de gás d'água para temperaturas entre 150 e 360 °C. Eles mostraram que a atividade do  $CeO_2$  aumenta com a adição de cobre, confirmando que há afinidade entre esses dois materiais. O melhor desempenho foi obtido quando a quantidade atômica relativa de cobre atingiu 80%. Esse resultado difere daquele obtido por Koryabkina et al. (2003). Segundo Gunawardana et al. (2009), muitos estudos têm sido feitos com catalisadores de cobre suportado em  $CeO_2$ , mostrando que esse é um sistema versátil e promissor para a WGS, o qual é ativo tanto em baixas como em altas temperaturas. Foi também reportado (MARIÑO et al., 2008) que cobre-céria é altamente ativo na oxidação preferencial (PROX) de CO.

Silva (2008a) além de estudar catalisadores de  $Cu/CeO_2$  aplicados a WGS entre 200 e 350 °C, estudou também o efeito da adição de ouro, paládio e platina nesses catalisadores. Foram testados suportes de  $CeO_2$  preparados por diferentes métodos, assim como um suporte misto  $CeO_2/ZrO_2$ . Segundo o autor, a adição de zircônia levou à estabilização do  $CeO_2$ , evitando a diminuição da área superficial. Os ensaios de oxidação a temperatura programada mostraram que não ocorre deposição de carbono sobre os catalisadores. Em relação ao aumento do teor de promotor nos catalisadores bimetálicos, foram observados comportamentos diferentes. Enquanto os catalisadores com Au apresentaram uma diminuição da atividade com o aumento da quantidade adicionada, ocorreu o contrário com os catalisadores contendo Pd. Já as amostras contendo Pt mantiveram a atividade quase inalterada, em todos os teores estudados. Silva (2008a) concluiu que, dentre os materiais testados, o paládio mostrou melhor desempenho, tanto como catalisador monometálico quanto como promotor dos catalisadores de cobre suportado.

Phatak et al. (2007) determinaram os parâmetros cinéticos da WGS em catalisadores de platina suportada em alumina e céria, sob condições de reformador de combustível para aplicação em células a combustível, ou seja: 6,8% CO, 8,5%  $CO_2$ , 22%  $H_2O$ , 37,3%  $H_2$  e 25,4% Ar,

na faixa de temperatura de 180 a 345 °C. Eles mostraram que a taxa de giro (TOR) do catalisador Pt/CeO<sub>2</sub> foi 30 vezes maior do que para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores obtiveram ordens de reação negativas para os produtos da reação (H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>), mostrando que eles inibem a reação direta de deslocamento de gás d'água, como já havia sido afirmado por Koryabkina et al. (2003).

Sob as condições operacionais de uma célula a combustível, há hidrogênio em excesso e a concentração de CO<sub>2</sub> é significativa. Portanto, as medidas cinéticas da WGSR devem considerar não só o efeito dos reagentes, como também dos produtos (H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) na taxa da reação (KORYABKINA et al., 2003; PHATAK et al., 2007).

Lund (2002) estudou a cinética da WGSR sobre catalisadores de ferro e cromo em um reator de membrana. O autor utilizou membrana de paládio, muito atrativa, uma vez que gera hidrogênio 100% puro enquanto captura o CO<sub>2</sub> formado. Isso faz com que as condições de operação nesse sistema sejam altas pressões parciais de CO<sub>2</sub>. O autor também testou cério e cobre como promotores e constatou que, nas condições testadas, apenas o cobre incrementou a atividade do catalisador, com uma carga ótima na ordem de 10% em massa. Os resultados de simulação que Lund (2002) obteve indicaram que um excesso de vapor na alimentação (três mols de H<sub>2</sub>O por mol de CO) é benéfico. Isso porque o excesso de vapor reduz a taxa de aumento na temperatura do leito catalítico (em processos adiabáticos típicos na indústria), incrementando a conversão de equilíbrio, a qual já é favorecida pelo excesso de reagente. O autor apresentou o sistema CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como um catalisador promissor para a WGSR em reatores de membrana. Trata-se de uma alternativa ao sistema ferro-cromo, já que tal material não é inibido por CO<sub>2</sub>, contudo requer temperaturas mais baixas e um contínuo suprimento de enxofre.

Dois tipos de catalisadores, um de altas temperaturas (HTS) à base de óxido de ferro e cromo e outro de baixas temperaturas (LTS) à base de óxido de cobre e zinco suportado em alumina, foram avaliados na reação de deslocamento de gás d'água por Chen et al. (2008). Eles avaliaram importantes parâmetros e condições operacionais que afetam essa reação, como: tipo de catalisador, tempo de residência dos reagentes no leito catalítico, temperatura de reação e razão vapor/CO. O catalisador de altas temperaturas foi avaliado entre 300 e 500 °C. Já o catalisador LTS foi empregado em temperaturas entre 120 e 400 °C. Os experimentos

indicaram que o tempo de residência deve ser de pelo menos 0,09 s para que a conversão de CO na WGSR seja satisfatória, independentemente do catalisador utilizado. O aumento da temperatura melhora o desempenho do catalisador HTS. Enquanto isso, para o LTS, a reação só ocorre em temperaturas superiores a 200 °C e a conversão de CO diminui com o aumento da temperatura. Esses comportamentos revelam que a WGSR utilizando catalisadores HTS e LTS é governada pela cinética química e pelo equilíbrio termodinâmico, respectivamente. Os pesquisadores, ao avaliar a influência da razão vapor/CO (2, 4 e 8) na WGSR, concluíram que a conversão de CO aumenta se a razão entre os reagentes aumenta. Entretanto, o desempenho da WGSR é insensível às variações de razão se  $H_2O:CO$  for maior do que 4. Segundo os autores, dois fatores podem ser considerados para explicar o aumento na conversão de CO com o aumento na razão  $H_2O:CO$ , um deles é o aumento do tempo de residência dos reagentes e o outro é o maior consumo de CO para atingir o equilíbrio termodinâmico.

Figueiredo et al. (2005) estudaram o desempenho de catalisadores de cobre e zinco suportados em alumina na WGSR a baixas temperaturas. Os autores mostraram que a conversão de CO aumenta continuamente com o aumento da razão vapor/carbono (avaliada entre 0,1 e 1,2) até atingir um valor constante em  $H_2O:C = 0,8$ , como afirmado mais tarde por Chen et al. (2008). Além disso, os autores avaliaram a influência do tempo de contato na conversão e concluíram que há três regiões, uma com alta conversão para baixa razão vapor/carbono em menores tempos de contato, bem como o oposto para maiores tempos de contato, além de uma região intermediária. De modo que essas duas variáveis, razão  $H_2O:C$  e tempo de contato, podem ser utilizadas como ferramentas básicas para reduzir a quantidade de vapor introduzida no sistema.

De acordo com Figueiredo et al. (2005), o catalisador à base de cobre usado na WGSR é semelhante ao utilizado na síntese de metanol, que pode ocorrer simultaneamente dentro do reator de deslocamento. Assim, a formação de metanol pode ser evitada através de uma corrente com excesso de vapor, a qual bloqueia os sítios ativos do catalisador, evitando a adsorção do hidrogênio responsável pela formação do metanol.

Santos et al. (2007) sintetizaram por combustão catalisadores de  $NiAl_2O_4$  com uma área superficial de  $88 \text{ m}^2/\text{g}$ , e avaliaram seu desempenho na WGSR. A uma temperatura de 500 °C a

conversão de CO a CO<sub>2</sub> foi de 92%, porém a temperaturas menores o catalisador não apresentou atividade. A mistura reacional empregada foi 5% CO/N<sub>2</sub>, com fluxo de 30 mL.min<sup>-1</sup> e uma razão molar H<sub>2</sub>O:CO igual a 0,3. Costa et al. (2006) apresentaram pó nanométrico de ferrita de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), também preparado por combustão, com área superficial de 55 m<sup>2</sup>/g, como um catalisador bastante ativo para a WGS na faixa de temperatura entre 250 e 450 °C. Esses resultados mostram que o níquel também pode ser empregado como catalisador na reação de deslocamento de gás d'água, justificando a utilização do metal neste trabalho. Entretanto, observa-se que níquel é ativo apenas em temperaturas moderadamente elevadas.

Pazmiño et al. (2012) estudaram o efeito de aditivos alcalinos (sódio, lítio e potássio), como promotores da WGS a baixas temperaturas (200 a 250 °C) em catalisadores de platina suportada em alumina e titânia. As condições operacionais empregadas foram: 250 °C, 1 atm e 6,8% CO, 22% H<sub>2</sub>O, 37% H<sub>2</sub> e 8,5% CO<sub>2</sub>. O sódio foi o melhor promotor da taxa de giro (TOR), pois a presença dele altera as ordens de reação e aumenta a energia de ativação. A taxa de giro da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumentou em até 107 vezes e da Pt/TiO<sub>2</sub> em até 4 vezes para razão molar Na:Pt em torno de 30. Caso o catalisador seja Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lítio e potássio também são promotores da taxa de reação, com razão molar (alcalino:Pt) ótima entre 30 e 50. Os pesquisadores concluíram que o sódio cria novos sítios ativos do mesmo tipo em ambos os suportes. O efeito promotor desse alcalino é causado pela modificação das propriedades do suporte e não da platina, de modo que a Pt ativa permanece no estado metálico.

Hammer et al. (2007a) testaram a atividade catalítica e a estabilidade na WGS de catalisadores à base de ouro suportados em TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/NFC e NFC. Eles concluíram que as NFC são efetivas como material de suporte para prevenir a sinterização das partículas de Au durante a reação de deslocamento de gás d'água. Além disso, Au/TiO<sub>2</sub>/NFC apresenta maior estabilidade do que o Au/TiO<sub>2</sub>. Isso ocorre, provavelmente, devido à elevada área superficial das NFC, que contribui para a estabilização e favorece a dispersão do óxido e, portanto, das partículas de Au. Eles observaram também que a atividade catalítica aumenta significativamente quando óxido de titânia está presente no material catalítico, comparado com Au depositado diretamente nas NFC. Isso mostra que ambos, NFC e óxido, precisam estar presentes para se obter alta atividade catalítica na WGS.

Huber et al. (2007) estudaram catalisadores nanocompósitos contendo nanofibras de carbono e óxido metálico misto (MMO) de cobre, cério e zircônio, preparados por coprecipitação homogênea com ureia. As NFC atuaram como agentes dispersantes inertes das partículas do óxido metálico, sendo que a diminuição da aglomeração das partículas resultou em um aumento da superfície exposta de metal e, portanto, do número de sítios ativos na superfície. Os catalisadores preparados foram testados na WGS e aqueles contendo NFC apresentaram atividade catalítica global e estabilidade similares àqueles correspondentes livres de NFC. Os autores concluíram que 13% em peso do MMO pode ser substituído por NFC sem diminuir a estabilidade e a atividade catalítica global do catalisador.

## 2.5. Catalisadores de Cobre e Níquel Suportados em Alumina

Catalisadores de níquel, em especial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, são os mais utilizados na reforma a vapor de metano. As vantagens desse metal são a grande abundância, a alta conversão na reação e o baixo custo; entretanto, ele tem como problema a suscetibilidade à formação de carbono. Uma das formas de minimizar esse efeito é através da adição de óxidos de cálcio e magnésio; outro procedimento é trabalhar em excesso de vapor, porém isso aumenta o consumo de energia (SANTOS, 2005).

Dissanayake et al. (1991) estudaram catalisadores de Ni (25% em massa) suportado em alumina para oxidação parcial do metano na faixa de temperatura entre 450 e 900 °C. Em temperaturas inferiores a 700 °C, eles observaram apenas a produção CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, sem a formação de coque. Segundo os autores, seletividades a monóxido de carbono próximas de 95% e conversões quase completas de metano podem ser obtidas em temperaturas superiores a 700 °C. Eles concluíram que a produção de gás de síntese, a partir de misturas de CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>, é factível em altas pressões, tais como 10 atm.

Nanopartículas de cobre e níquel suportadas em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na presença de ácido e base de Lewis, atuam como catalisadores da reação de acoplamento de amina com álcool. O catalisador bimetalico com 45% de níquel e 10% de cobre (em massa) apresenta alta atividade, excelente seletividade e alto rendimento na N-alquilação de aminas com alcoóis alifáticos/aromáticos,

produzindo os alcoóis correspondentes (SUN et al., 2012).

Ling et al. (2012) empregaram  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalisador heterogêneo na síntese de diaril-éter (3-metil difenil éter) em uma reação de acoplamento de iodo-benzeno com *m*-cresol. Os catalisadores de cobre suportado têm potencial para serem utilizados em reações de acoplamento, sendo que o catalisador por eles empregado foi mais eficiente do que os outros catalisadores à base de cobre ( $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  e  $\text{CuO}/\text{La}_2\text{O}_3$ ). De acordo com as caracterizações feitas, eles concluíram que a atividade catalítica do sólido é devido às espécies de Cu (II) altamente dispersas. Como catalisador heterogêneo  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pode ser reusado por três ciclos, com rendimentos de moderados a bons. Os parâmetros reacionais foram investigados e, nas condições ótimas, o rendimento atingiu 76%. Segundo esses autores (LING et al., 2012), nanopartículas de Cu e CuO, assim como nanotubos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , têm sido recentemente empregadas em algumas reações. Entretanto, o processo de produção e separação dos nanomateriais em escala industrial ainda é problemático.

Grenoble et al. (1981) testaram catalisadores de cobre e níquel suportados em alumina, entre outros metais de transição, na reação de deslocamento de gás d'água. Os pesquisadores mostraram que o cobre é 119 vezes mais ativo do que o níquel. As condições experimentais por eles adotadas foram: pressão parcial de CO de 24,3 kPa, pressão parcial de água igual a 31,4 kPa e temperatura reacional variando entre 50 a 300 °C. Tais condições foram, aproximadamente, reproduzidas neste trabalho.

Pela revisão da literatura observa-se que tanto níquel quanto cobre podem ser utilizados como catalisadores da reação de deslocamento de gás d'água. A alumina se apresenta como suporte mais adequado para ambos os metais. As nanofibras de carbono podem ser um suporte alternativo bastante promissor, considerando suas excelentes características estruturais. O estudo da WGSR visa atender a demanda por processos eficientes de produção de hidrogênio, destinados à aplicação em células a combustível, como alternativa aos combustíveis fósseis.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo descreveremos a unidade experimental montada para a execução dos testes catalíticos, a preparação dos suportes de nanofibras de carbono, a preparação e as técnicas de caracterização dos catalisadores e os testes catalíticos em diferentes condições de reação.

Os testes catalíticos, assim como o preparo dos suportes catalíticos e dos catalisadores, foram realizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de Cachoeira Paulista – SP.

#### 3.1. Preparação do Suporte Catalítico

Os suportes catalíticos utilizados neste trabalho foram a  $\gamma$ -alumina (Harshaw Catalysts) e um monólito à base de nanofibras de carbono ancoradas na superfície das fibras constituintes de um feltro de grafite (Seecil Carbon Technologies).

O precursor das nanofibras de carbono, o feltro de grafite, é composto por microfibras de grafite entrelaçadas, com aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  de diâmetro e alguns centímetros de comprimento, produzidas a partir da fibra de *rayon* (FURTADO, 2009). O feltro foi cortado na forma de retângulos (50 mm x 33 mm) e imerso em ácido nítrico concentrado (65% P.A., Reagentes Analíticos IMPEX) por 1 hora. Esse tratamento com ácido tem como finalidade a remoção de impurezas e a introdução de grupos oxigenados na superfície do material, incrementando assim a dispersão das partículas metálicas (YU et al., 2007). Em seguida, o feltro foi enxaguado com água destilada e secado em estufa a 120 °C durante 12 horas.

Posteriormente, foram impregnados 2% em massa de níquel na superfície do feltro, utilizando nitrato de níquel hexahidratado (99%, Acrós Organics) como sal precursor. Para tanto, foi utilizada uma solução aquosa contendo 50% em volume de etanol, respeitando o volume poroso do substrato (10 mL de solução por grama de feltro). O material foi submetido a um fluxo de ar quente por 30 minutos, girando-se a peça para evitar a sedimentação do sal. Em

seguida, ocorreu a calcinação em mufla a 350 °C durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O feltro impregnado com níquel foi então transferido para um reator tubular de quartzo, com 60 mm de diâmetro, disposto horizontalmente em um forno tubular (Figura 3.1a). Foi ajustado um fluxo de 200 mL/min de H<sub>2</sub> durante 1 hora, e mantida a temperatura em 400 °C para redução do metal. Em seguida, a temperatura foi elevada até 700 °C e um fluxo de etano de 50 mL/min foi adicionado, de modo que a mistura reacional mantivesse uma razão volumétrica 4:1 (H<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). O material foi mantido sob essa mistura gasosa a 700 °C por 2 horas, e nessas condições ocorreu o crescimento das nanofibras de carbono na superfície do feltro. Em tais condições de reação, assim otimizadas, o material apresenta um ganho em massa de aproximadamente 100% em relação à massa inicial do feltro e um aumento na área superficial de 1 m<sup>2</sup>/g (área superficial do feltro) para cerca de 100 m<sup>2</sup>/g, segundo Vieira et al. (2003). Após essa etapa, as NFC foram cortadas na forma de pastilhas cilíndricas, medindo 20 mm de diâmetro (diâmetro interno do reator) e 5 mm de altura (espessura original do feltro), como mostra a Figura 3.1b.

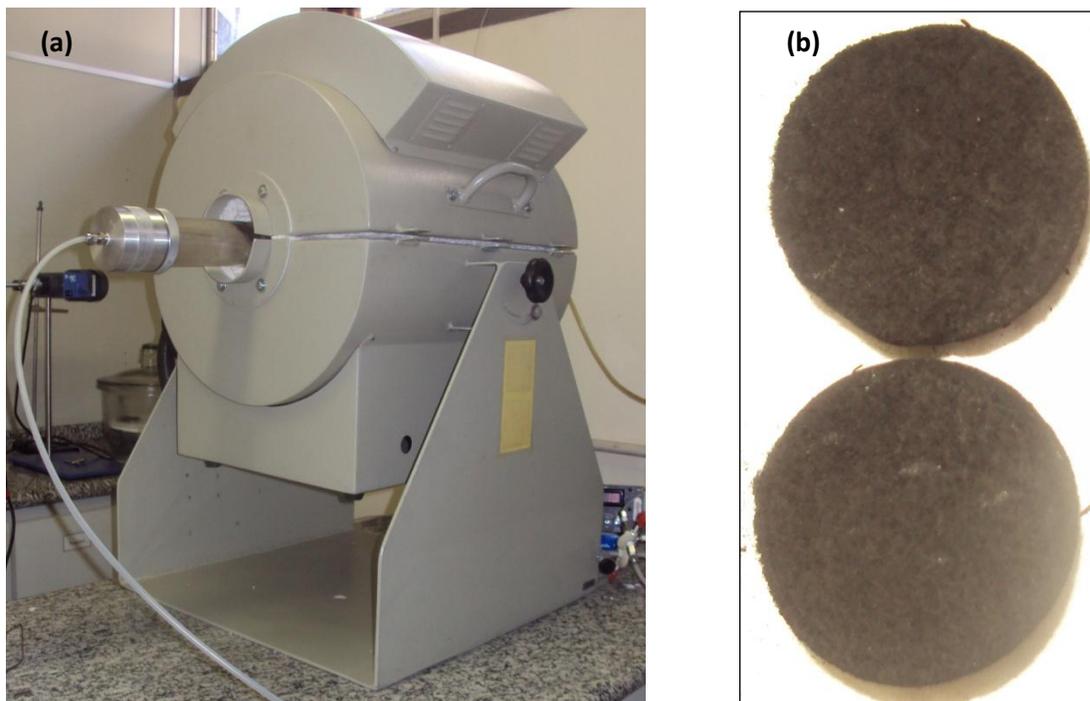


Figura 3.1: (a) Fotografia da unidade de síntese de NFC e (b) imagem de uma pastilha de NFC crescidas sobre o feltro de grafite.

A  $\gamma$ -alumina, segundo o fabricante, possui área superficial de 234 m<sup>2</sup>/g, volume total de poros igual a 0,65 cm<sup>3</sup>/g e diâmetro de poros inferior a 30 nm. Trata-se de um suporte tradicionalmente empregado nesta reação, o qual foi utilizado para comparar seus resultados com aqueles obtidos a partir das nanofibras de carbono.

### 3.2. Preparação dos Catalisadores

Na preparação do catalisador suportado em nanofibras de carbono, uma quantidade de nitrato correspondente a 5% em massa (concentração nominal) de metal foi dissolvida em solução aquosa, contendo 50% em volume de álcool etílico. Em geral, o volume em mL da solução aquosa do sal precursor, utilizada para a impregnação do catalisador, equivale a aproximadamente cinco vezes a massa (em gramas) empregada de NFC. A solução contendo o metal foi então gotejada sobre a superfície do substrato. Em seguida o material foi secado em estufa a 120 °C por 12 horas e calcinado com passagem de ar sintético por 3 horas a 300 °C (taxa de aquecimento de 10 °C/min). O fluxo contínuo de ar sintético propicia uma decomposição uniforme dos nitratos, garantindo que eles sejam arrastados e não adsorvam novamente. Depois o material calcinado foi transferido para o reator de testes e reduzido *in situ* sob fluxo de 30 mL/min de H<sub>2</sub> por 2 horas a 350 °C, sendo a taxa de aquecimento de 25 °C/min. Após a redução, o reator foi resfriado até 100 °C sob fluxo de hélio.

A impregnação do metal sobre a alumina foi feita de maneira similar: nitrato do metal, níquel ou cobre, foi diluído em água em quantidade tal que garantisse 5% de concentração mássica do agente ativo no suporte catalítico, respeitando o volume da solução a ser gotejada, equivalente ao volume poroso da alumina (1 mL de solução por grama de alumina). Depois foram efetuadas a secagem em estufa, a calcinação e a redução, de maneira idêntica à realizada com os catalisadores à base de NFC.

Sabe-se que as nanofibras de carbono podem reagir com hidrogênio e oxigênio apenas em temperaturas superiores a 500 °C. Portanto, as temperaturas de calcinação (300 °C) e redução (350 °C) empregadas garantiram, com margem de segurança, que o carbono do suporte não

fosse consumido. A temperatura de calcinação foi menor que a de redução, já que o oxigênio é mais reativo que o hidrogênio e poderia danificar mais facilmente as NFC.

Silva (2008a) e Sun et al. (2012) também reduziram seus catalisadores (Cu/CeO<sub>2</sub> e Ni/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente) a 350 °C sob atmosfera de H<sub>2</sub>. Fuentes (2006) calcinou seus catalisadores à base de Ni, Zn e Al em condições semelhantes às empregadas neste trabalho: 300 °C por 4 horas sob fluxo de 100 mL/min de ar.

A massa de nitrato, precursor da fase ativa, necessária para garantir 5% de concentração metálica no suporte catalítico foi calculada pela Equação 3.1.

$$m_{\text{nitrato}} = \frac{5 \cdot m_{\text{suporte}} \cdot M_{\text{nitrato}}}{95 \cdot M_{\text{metal}}} \quad (3.1)$$

Tem-se que  $m_{\text{nitrato}}$  é a massa de nitrato a ser diluída,  $m_{\text{suporte}}$  equivale à massa do suporte catalítico, alumina ou NFC,  $M_{\text{nitrato}}$  é a massa molar do sal precursor, e  $M_{\text{metal}}$  é a massa atômica do metal, níquel ou cobre.

Ao empregar os seguintes valores para o níquel:  $M_{\text{nitrato}} = 290,80 \text{ g/mol}$  e  $M_{\text{metal}} = 58,71 \text{ g/mol}$ , a Equação 3.1 assume a seguinte forma:  $m_{\text{nitrato}} = 0,2607 \cdot m_{\text{suporte}}$ . No caso do cobre,  $M_{\text{nitrato}} = 241,60 \text{ g/mol}$  e  $M_{\text{metal}} = 63,56 \text{ g/mol}$ , de modo que a Equação 3.1 fica  $m_{\text{nitrato}} = 0,2001 \cdot m_{\text{suporte}}$ .

### 3.3. Caracterização dos Catalisadores

#### 3.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um microscópio marca LEO, modelo 440i, no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Foi utilizado o detector de elétrons secundários (SE), corrente do feixe de elétrons de 200 pA e tensão elétrica de 15 kV para obtenção das micrografias. As imagens de caracterização microestrutural obtidas permitiram observar a superfície das amostras de NFC e avaliar a topografia com ampliações de até 10.000 vezes.

Antes que as análises no microscópio fossem feitas, foi necessário recobrir a superfície dos materiais com uma camada de ouro (Au), incrementando a condutividade elétrica e permitindo a obtenção de imagens mais nítidas. Isso porque, além da deposição melhorar o nível de emissão de elétrons, facilitando a construção da imagem, há uma necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, de modo que, caso as amostras não sejam condutoras, é possível torná-las através de processos físicos como evaporação ou deposição de íons (*sputtering*) (GOLDSTEIN et al., 1992). O recobrimento foi feito por deposição de íons metálicos de ouro através do equipamento *sputter coater* POLARON, modelo SC7620 da marca VG Microtech, sendo que a camada obtida foi da espessura de aproximadamente 92 Å.

### 3.3.2. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X permite identificar o tipo de molécula ou átomo responsável pelo espalhamento do feixe incidente, as fases cristalinas presentes nos catalisadores, os arranjos e orientações cristalográficas e o tamanho de partículas. A DRX estuda a estrutura de um sólido em nível atômico, em planos de distância reticular  $\ell$  (nm), sendo que o arranjo cristalino deve satisfazer a condição geométrica necessária para que ocorra reflexão, a qual é expressa pela Lei de Bragg (Equação 3.2).

$$\lambda = 2 \cdot \ell \cdot \sin\theta \quad (3.2)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (nm),  $\ell$  a distância dos planos cristalinos (nm) e  $\theta$  a posição do pico de difração ( $^{\circ}$ ).

As análises de DRX foram realizadas pela metodologia do pó em um difratômetro de raios X da marca Philips Analytical, modelo X'Pert PW3050, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, com as condições de operação descritas a seguir.

- Ânodo de cobre e radiação  $K_{\alpha}$  com 0,154056 nm de comprimento de onda ( $\lambda$ ), intensidade de 40 kV e corrente de 30 mA;
- Velocidade de varredura:  $0,04^{\circ} \cdot s^{-1}$  (passo de  $0,02^{\circ}$  com duração de 0,50 s);

- Faixa de varredura ( $2\theta$ ): 10 a 80 °.

A identificação das fases cristalinas foi feita por comparação dos resultados obtidos com as fichas de padrões cristalográficos do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) – The International Centre for Diffraction Data, Pensilvânia – EUA, dados esses fornecidos pelo *software* da Philips Analytical que acompanha o difratômetro.

O tamanho de partícula pode ser calculado pela equação de Scherrer (Equação 3.3) da seguinte forma:

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.3)$$

Sendo  $d$  o tamanho do cristal;  $k$  a constante de proporcionalidade que depende da forma da partícula e assume valor de 0,94 para esferas;  $\lambda$  o comprimento de onda, igual a 0,154056 nm;  $\beta$  a largura a meia altura do pico de difração; e  $\theta$  a posição do pico de difração.

### 3.3.3. Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

Trata-se de uma técnica de análise química que permite quantificar os metais presentes nos catalisadores. A técnica possui boa sensibilidade, fazendo medidas precisas e proporcionando baixos limites de detecção (LD). Os testes de ICP OES foram feitos pela empresa Bioagri Ambiental em Piracicaba – SP, utilizando-se um equipamento da marca PerkinElmer, modelo Elan DRC-e, sendo que as referências metodológicas foram POP PA 035/ SMWW 3120B/ USEPA 6010.

A técnica faz uso de uma fonte de argônio que excita um plasma à alta temperatura (7.000 – 10.000 K). A amostra é introduzida no centro do plasma, sob forma de neblina, e a fonte produz átomos excitados, os quais emitem radiação em comprimentos de onda característicos dos elementos presentes na amostra. As radiações emitidas, após conveniente separação de seus comprimentos de onda por sistemas ópticos, têm suas intensidades respectivas medidas por meio de detectores de radiação. As intensidades são correlacionadas às concentrações

correspondentes através de curvas de calibração, obtidas pela medição prévia de padrões de referência (WIKIPÉDIA, acesso em 18.05.2012).

### 3.3.4. Fisissorção de Nitrogênio

A determinação da área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), do volume poroso e do diâmetro médio de poros foi realizada por adsorção reversível de nitrogênio sobre os catalisadores, adotando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). O equipamento utilizado foi da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020, localizado no Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

Nesta análise, uma massa determinada de cada amostra, em torno de 200 mg, foi previamente tratada a 300 °C, por um período mínimo de três horas, sob vácuo dinâmico. Em seguida a amostra foi resfriada até uma temperatura próxima da temperatura de condensação do nitrogênio, - 196 °C, na qual se dá a adsorção do gás em diferentes pressões relativas ( $P/P_0$ ), com a dessorção sendo realizada à temperatura ambiente. Obtiveram-se então as isotermas de adsorção (Apêndice B), dadas pelo volume adsorvido a cada pressão aplicada.

A partir dessas isotermas, admitindo-se válidas as hipóteses de BET, verifica-se que a adsorção é determinada, a baixos valores de pressão parcial, pela Equação 3.4. Ou seja, esta equação representa a isoterma de BET para adsorção de gases sobre superfícies sólidas.

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{C \cdot V_M} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_M \cdot C \cdot P_0} \quad (3.4)$$

Na Equação 3.4,  $P/P_0$  é a pressão relativa,  $V$  é o volume do gás adsorvido ( $\text{m}^3$ ),  $V_M$  é o volume da monocamada de nitrogênio ( $\text{m}^3$ ) e  $C$  é uma constante que envolve entalpias de adsorção e condensação. Há uma relação linear entre  $(P/P_0)/V/(1-P/P_0)$  e  $P/P_0$  que permite obter o valor de  $V_M$ .

Conhecendo-se o volume de nitrogênio adsorvido na monocamada ( $V_M$ ), a área superficial da amostra ( $S_{\text{BET}}$ ) pode ser calculada pela Equação 3.5.

$$S_{BET} = \frac{V_M \cdot \alpha \cdot N_A}{V_{N_2} \cdot m} \quad (3.5)$$

Onde  $\alpha$  é a área de projeção que a molécula de  $N_2$  ocupa na monocamada ( $0,162 \text{ nm}^2/\text{molécula}$ ),  $N_A$  é o número de Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$ ),  $V_{N_2}$  é o volume molar do nitrogênio ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ) e  $m$  é a massa da amostra (g).

O volume de poros foi estimado pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) como sendo o volume cumulativo de adsorção em poros com largura entre 1,7 e 300,0 nm. Esse método é baseado na suposição de poros cilíndricos, e a condensação capilar nos poros é levada em conta pela clássica equação de Kelvin (BARRETT et al., 1951).

### 3.4. Condições Reacionais

#### 3.4.1. Unidade Experimental

Uma unidade micropiloto de produção de hidrogênio através da WGSR foi montada no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista – SP, como mostra a Figura 3.2.



Figura 3.2: Imagem da linha reacional utilizada nos testes catalíticos.

A linha reacional é composta por um sistema de distribuição e controle de vazão dos gases (reagente e inerte), um saturador para alimentação de vapor d'água, um reator de leito fixo inserido em um forno elétrico tubular bipartido, um condensador na saída do reator, um filtro para retenção de umidade e um cromatógrafo a gás utilizado para análise dos produtos gasosos da reação. O fluxograma do sistema, apresentado na Figura 3.3, representa de maneira esquemática e descritiva o sistema reacional mostrado na Figura 3.2.

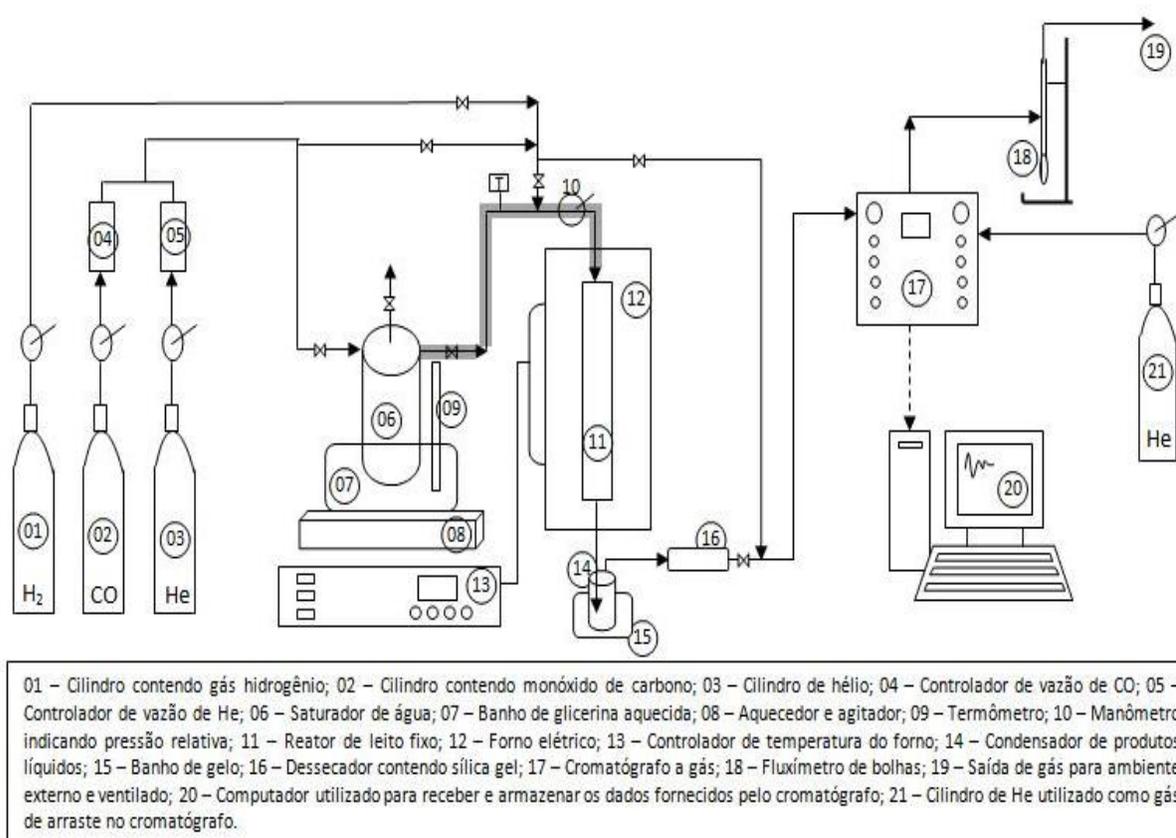


Figura 3.3: Fluxograma da linha reacional utilizada para coleta dos dados experimentais.

A linha foi toda confeccionada com tubulação de 1/8 de polegada de diâmetro externo, em aço inoxidável 316 (parte aquecida) e com tubos, também de 1/8", em PFA (copolímero de tetrafluoretileno e perfluoralcóxido) para as demais partes. As válvulas presentes na linha reacional foram utilizadas para controle do fluxo de gases no sistema e foram adquiridas, assim

como as conexões, junto à Swagelok Brasil. As vazões dos gases foram ajustadas por controladores mássicos de fluxo da marca Aalborg, modelo GFC17 (itens 04 e 05 na Figura 3.3).

Ainda na Figura 3.3 tem-se o saturador com 500 mL de volume (item 06), confeccionado em aço inoxidável 316, que foi aquecido em banho de glicerina (item 07), com o auxílio de um aquecedor e agitador magnético da marca Velp Científica (item 08). A linha entre o saturador e o reator foi aquecida com uma resistência na forma de fio recoberto com silicone, acoplada a um controlador de temperatura da marca Novus, sendo que a temperatura foi mantida em 80 °C.

O reator (Figura 3.3, item 11) foi fabricado a partir de um tubo de cobre, com 20 mm de diâmetro interno e 55 cm de comprimento, o qual foi fechado nas extremidades por flanges confeccionadas em alumínio, empregando-se anéis de Viton para vedação. Uma tela de aço inoxidável foi colocada no interior do reator em altura mediana para suportar o catalisador. O reator foi aquecido externamente por um forno elétrico, marca Carbolite, modelo VST 12/300 (itens 12 e 13 da Figura 3.3).

Os gases reagentes foram enviados para o reator ou para o cromatógrafo, passando ou não pelo saturador, uma vez que foram instalados dois desvios (*by-pass*) na linha reacional.

Devido à grande quantidade de água que não reage (reagente em excesso) na WGSR e que pode mascarar as análises dos gases oriundos do reator, foi montado um sistema para a retenção de produtos líquidos na saída do reator, como apresentado na Figura 3.3 pelos itens 14, 15 e 16. Assim, foi instalado um frasco coletor, com volume de 100 mL, imerso em banho de gelo, seguido de um tubo dessecador contendo sílica gel, de modo a garantir a introdução de gás seco no cromatógrafo. O cromatógrafo a gás empregado foi um PerkinElmer, modelo Clarus 500. Foram utilizados um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna empacotada Chromosorb 102 com 12 pés de comprimento e 1/8 de polegada de diâmetro externo, com granulometria de 60/80 mesh para separação dos produtos. Os parâmetros de operação do cromatógrafo estão especificados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros de operação do cromatógrafo Clarus 500

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	Hélio
Vazão do gás de arraste	40 mL/min
Temperatura da coluna	50 °C
Temperatura do detector	130 °C

### 3.4.2. Sistema Reacional

As reações estequiométricas que podem ocorrer no sistema reacional em estudo são descritas a seguir.



A reação estequiométrica representada pela Equação 1.1 (WGSR) é uma reação primária e a principal neste estudo. Da mesma forma, a reação representada pela Equação 3.6 também deve ser primária, pois resulta na formação de dióxido de carbono. Assim, um balanço de massa para essa espécie ( $CO_2$ ) deve levar em conta a contribuição de cada uma das duas reações. É necessário avaliar também a possibilidade de formação de coque, considerando as reações descritas nas Equações 3.6 e 3.9, e a possibilidade de formação de metano ( $CH_4$ ) pelas reações dadas nas Equações 3.7 e 3.8. Em particular, sabe-se que a reação representada pela Equação 3.7 ocorre com mais facilidade na superfície do níquel. Portanto, quando o catalisador for níquel, a probabilidade de que ocorra a formação de metano será maior. As demais reações,

3.10, 3.11 e 3.12, possuem remotas chances de ocorrer, mesmo assim é preciso verificar se acontecem ou não.

Os produtos líquidos foram coletados na saída do reator e analisados para verificar se havia presença de subprodutos, como o metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) e o formaldeído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ). Essa análise foi feita no Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC) na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. O material foi injetado manualmente, cerca de 1  $\mu\text{L}$  de cada amostra, em um cromatógrafo a gás da marca Hewlett Packard, modelo HP 6890. A separação dos produtos foi realizada em uma coluna empacotada Porapak Q com 2 m de comprimento, 1/8 de polegada de diâmetro externo e granulometria de 80/100 mesh. O detector empregado foi o de condutividade térmica (TCD) e os parâmetros de operação do cromatógrafo HP 6890 são apresentados a seguir, na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros de operação do cromatógrafo HP 6890

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	Nitrogênio
Vazão do gás de arraste	20 mL/min
Temperatura da coluna	70 °C por 3 min, 35 °C/min 100 °C por 30 min
Temperatura do injetor	150 °C
Temperatura do detector	250 °C

É necessário considerar também a possibilidade de formação de coque. No entanto, como um dos suportes utilizados também é formado por átomos de carbono, torna-se difícil determinar quanto de coque poderia ter sido formado nas reações em estudo. Entretanto, é possível determinar essa quantidade através do balanço de carbono. Além disso, é preciso avaliar também a possibilidade da reação do coque com hidrogênio, formando metano (Equação 3.8), sem o consumo do carbono constituinte das nanofibras, de modo que todas essas questões foram testadas durante o trabalho experimental.

### 3.4.3. Parâmetros de Reação

O reator foi carregado em cada teste catalítico com aproximadamente 600 mg de catalisador, o qual é colocado sobre uma tela de aço inoxidável fixada para ajustar o leito catalítico em altura mediana no reator. Antes de iniciar os ensaios, foi realizada a redução *in situ* do material (previamente calcinado) em atmosfera de hidrogênio, como descrito anteriormente. Após a redução, o fluxo de hidrogênio foi substituído pelo hélio, resfriando o reator até atingir a temperatura de 100 °C. Essas condições foram mantidas por 30 minutos, garantindo assim a completa remoção do hidrogênio da linha reacional. Cabe ressaltar que nessa etapa o fluxo de gás foi desviado do saturador, evitando assim a alimentação de água no sistema.

Em seguida a temperatura do reator foi ajustada para 125 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min sob fluxo de hélio. Ao atingir a temperatura de reação, o monóxido de carbono começou a ser alimentado e foram realizados ensaios em branco. Em tais ensaios, o fluxo de gás foi alimentado diretamente no cromatógrafo, desviando do saturador e do reator (*by-pass*). Desse modo a concentração inicial de CO alimentada no sistema foi analisada diretamente e medida, confirmando assim o valor nominal estabelecido nos controladores mássicos de fluxo.

Verificadas as vazões dos gases reagente e inerte, o fluxo gasoso foi direcionado ao saturador e reator. Assim, a mistura gasosa CO e He arrastou vapor d'água para o reator, garantindo a admissão do reagente líquido ao sistema. Após 20 minutos de estabilização, seis amostras de efluentes do reator foram analisadas no cromatógrafo, permitindo quantificar os produtos da reação e o monóxido de carbono não consumido na temperatura testada. A temperatura foi então alterada, aumentando 25 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min, e 20 minutos depois os produtos e o CO não reagido foram novamente quantificados. O procedimento se repetiu, de modo que a última temperatura testada foi 300 °C. Ou seja, para cada condição de reação, catalisador,  $p_{CO}$  e  $p_{H_2O}$ , foram testadas oito temperaturas, a saber: 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275 e 300 °C. A conversão de monóxido de carbono foi tomada como a média das medidas efetuadas continuamente, durante um período de cerca de 40 minutos em que o sistema permaneceu em cada temperatura ajustada para a reação.

As condições padrões de trabalho foram: vazão de CO de 5,00 mL/min; vazão de He de 67,9 mL/min; temperatura do saturador de 70 °C e vazão de H<sub>2</sub>O de 27,3 mL/min. A pressão relativa na linha reacional foi mantida em 19 kPa e a temperatura ambiente em 23 °C.

Para avaliar a influência da razão molar entre os reagentes, a temperatura no saturador variou entre 60 e 80 °C, com intervalos de 5 °C, e a vazão de CO foi mantida constante. As variações na temperatura do saturador representaram uma variação de pressão parcial de água na faixa entre 20,01 kPa e 47,44 kPa. Outros testes foram feitos mantendo-se a temperatura de saturação da água em 70 °C e variando a vazão de CO, sendo que nesse caso a vazão de He também foi alterada para manter uma vazão total fixa de 100 mL/min.

Para que a composição do gás seco fosse quantificada, foi feita uma calibração no cromatógrafo usando-se padrão externo, antes da realização dos testes catalíticos. A mistura padrão primário foi adquirida junto à IBG (Indústria Brasileira de Gases) com certificado número IBG1360411 e composição molar de 10% CO, 10% CO<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>, 5% CH<sub>4</sub> e balanço de hélio. Foram injetadas alíquotas da mistura padrão e identificados os tempos de retenção das substâncias (MINDRUP, 1978). A área de cada um dos picos gerados no cromatograma foi relacionada com a composição molar pré-estabelecida. Os gases identificados apresentam curtos tempos de retenção, o que possibilitou a realização das análises com duração de 4 minutos para cada cromatograma.

#### **3.4.4. Aplicação de Corrente Elétrica**

O objetivo dos testes catalíticos com corrente elétrica é avaliar o comportamento do catalisador com a introdução desta nova variável: potencial elétrico, verificando-se se há alteração no comportamento catalítico do material e se essa alteração é favorável à reação de deslocamento de gás d'água aqui estudada.

Os testes com corrente elétrica foram efetuados sobre catalisadores de níquel suportados em nanofibras de carbono, por ser esse suporte um excelente condutor elétrico. Foi colocada uma haste de latão no interior do reator através de uma conexão na extremidade superior do mesmo, a qual foi cravada no centro dos discos do catalisador à base de nanofibras. A haste foi

isolada de qualquer contato com o reator, ou seja, ela não devia tocar as paredes internas, nem o conector ao qual foi fixada com uma anilha de teflon. O outro polo necessário para a aplicação de potencial elétrico, e consequente passagem de corrente elétrica, foi a própria parede do reator (eletrodo massa), feita de cobre para facilitar o transporte de elétrons. Externamente foi colocada uma fonte geradora de corrente, marca LABO, modelo FR 3015, com capacidade de 30 volts e 1,5 ampères, como mostra a Figura 3.4a. Foi utilizado também um multímetro digital marca Yokogawa, modelo 2502B (Figura 3.4b), para monitorar a aplicação de corrente.

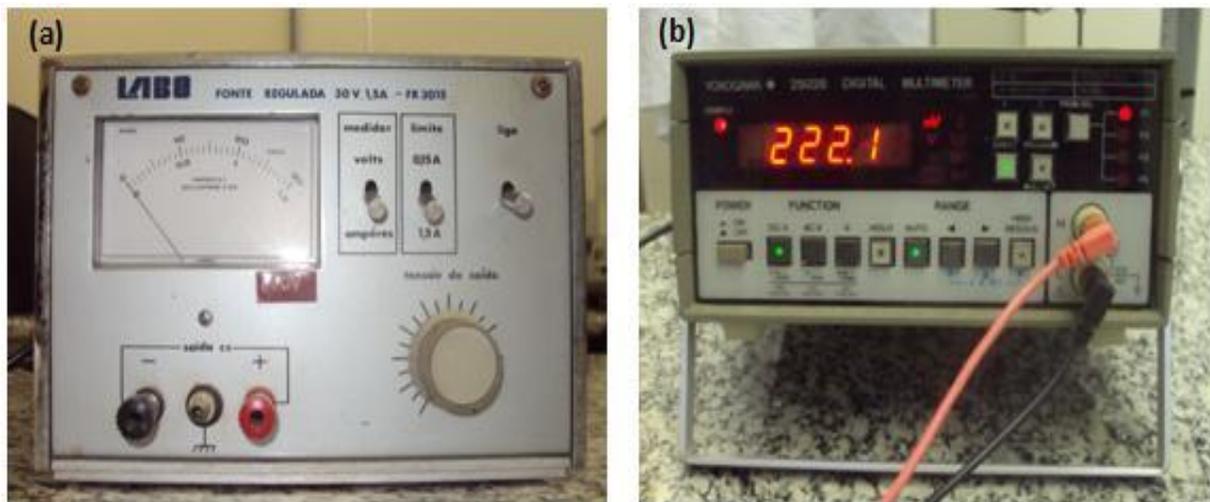


Figura 3.4: (a) Fonte geradora de corrente marca LABO, modelo FR 3015; (b) multímetro digital marca Yokogawa, modelo 2502B.

### 3.4.5. Cálculos

Os valores de conversão ( $X$ ) foram determinados pela razão entre a quantidade total de monóxido de carbono consumido na reação ( $F_{CO}^0 - F_{CO}$ ) e a quantidade total de CO alimentada no reator ( $F_{CO}^0$ ), conforme apresentado na Equação 3.13.

$$X = \frac{F_{CO}^0 - F_{CO}}{F_{CO}^0} \quad (3.13)$$

A taxa de uma reação química ( $r$ ) pode ser definida como mostrado na Equação 3.14. Sendo  $\nu_i$  o coeficiente estequiométrico da espécie  $i$ , que assume valor negativo para os

reagentes e positivo para os produtos,  $n_i$  o número de mols da espécie  $i$ ,  $t$  o tempo (s) e  $W$  a massa de catalisador (g).

$$r = \frac{1}{v_i \cdot W} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.14)$$

Ao realizar os experimentos no laboratório para medir a conversão das reações em fase gasosa catalisadas por sólidos, foi assumido, implicitamente, o trabalho em regime diferencial de reação, isto é, considerou-se que os dados de reação podem ser tratados como se o reator fosse diferencial. Essa hipótese simplifica sobremaneira os cálculos, pois a taxa de reação ( $r$ ) para reator diferencial pode ser calculada pela Equação 3.15 da maneira descrita a seguir.

$$r = -r_{CO} = \frac{F_{CO}^0 \cdot X}{W} \quad (3.15)$$

A hipótese adotada para simplificar a Equação 3.14 e obter a Equação 3.15 é válida apenas para baixos valores de conversão:  $X < 10\%$ . Ou seja, reatores de leito fixo só podem ser tratados como reatores diferenciais se a conversão for inferior a 10% na maioria das reações, uma vez que, dentro dessa faixa de conversão, ambos os reatores apresentam o mesmo resultado (Apêndice A).

A velocidade de uma reação catalítica, tal como definida pelas Equações 3.14 ou 3.15, é função apenas da composição da mistura reacional em contato com o catalisador e da temperatura de reação. Isso, se excluída a eventual influência dos fenômenos de transferência de massa e calor na partícula do catalisador. Para exprimir a influência da composição e da temperatura sobre a velocidade de uma reação catalítica pode-se recorrer a uma equação puramente empírica. Ou seja, a taxa de uma reação química é uma função de variáveis separáveis, sendo uma parte função da temperatura e outra da concentração de reagentes e produtos, como mostra a Equação 3.16, conhecida como Lei de Potências.

$$r = \frac{r_i}{v_i} = k(T) \cdot C_i^{\alpha_i} \quad (3.16)$$

Sendo  $k(T)$  a função da temperatura,  $C_i$  a concentração do componente  $i$  e  $\alpha_i$  a ordem da reação em relação ao componente  $i$ . Além disso, a soma das ordens de reação de todos os componentes é a ordem da reação, a qual é um número pequeno, em geral entre -3 e 3.

A função da temperatura é dada, na maioria das reações em que a temperatura varia menos de 500 K, pela equação de Arrhenius (Equação 3.17). Na qual  $A$  é o fator pré-exponencial que independe da temperatura,  $E_a$  é a energia de ativação ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante dos gases ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.17)$$

Entretanto, esse recurso de definir a taxa de reação por equações empíricas apresenta os inconvenientes de não considerar a natureza físico-química do processo e ser questionável qualquer extrapolação a outras condições. Desse modo, o estabelecimento de equações da taxa baseadas no mecanismo da reação, conhecido ou hipotético, tem a vantagem de permitir uma extrapolação mais segura, a qual pode, inclusive, guiar estudos futuros.

Considerando a reação em um catalisador poroso, tem-se a seguinte sequência de processos:

- 1) Difusão dos reagentes da fase fluida até a superfície do catalisador (difusão externa);
- 2) Difusão dos reagentes no interior dos poros do catalisador (difusão interna);
- 3) Adsorção dos reagentes nos sítios ativos;
- 4) Reação na superfície ativa do catalisador;
- 5) Dessorção dos produtos;
- 6) Difusão dos produtos até o exterior da partícula (difusão interna);
- 7) Difusão dos produtos da superfície para a fase fluida (difusão externa).

Um esquema geral para o mecanismo de reações de catálise heterogênea é composto pelas três etapas de natureza química (etapas 3, 4 e 5). Ao derivar a equação da taxa para a reação global, as equações da taxa para as etapas individuais são combinadas pela introdução de duas hipóteses básicas:

1ª hipótese - O sistema reacional encontra-se em regime estacionário, ou seja,  $r_{ads} = r = r_{des}$ . Sendo  $r_{ads}$  a velocidade de adsorção,  $r$  a velocidade da reação na superfície e  $r_{des}$  a velocidade de dessorção.

2ª hipótese - Uma das etapas é determinante da velocidade global, ou seja, sua velocidade é intrinsecamente muito menor do que a velocidade das etapas restantes. Nesse caso, a velocidade da reação global é igual à velocidade da etapa determinante, enquanto as outras etapas se encontram praticamente em equilíbrio.

Os dados de reação obtidos em  $\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}$  podem ser convertidos em  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , permitindo uma análise mais completa, já que cada catalisador tem uma área superficial diferente. Sendo assim, a partir dos dados de área superficial específica BET, as taxas de giro da reação, ou *turnover rates* (TOR), podem ser calculadas pela Equação 3.18 da seguinte maneira:

$$r' = -r'_{CO} = \frac{F_{CO}^0 \cdot X}{W \cdot S_{BET}} \quad (3.18)$$

As vazões molares dos gases na entrada do reator ( $F_{CO}^0$  e  $F_{He}^0$ ) podem ser calculadas a partir do volume molar de um gás ideal nas condições de temperatura ambiente e pressão da linha reacional. Considera-se a equação de estado do gás ideal, Equação 3.19, na qual  $P$  é a pressão total (kPa),  $q_i$  é a vazão volumétrica de  $i$  ( $\text{mL.s}^{-1}$ ),  $F_i$  é a vazão molar de  $i$  ( $\text{mol.s}^{-1}$ ),  $R$  é a constante dos gases cujo valor é  $8314,472 \text{ mL.kPa.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  e  $T$  é a temperatura em K na qual a vazão volumétrica dos gases foi medida (geralmente é a temperatura ambiente).

$$P \cdot q_i = F_i \cdot R \cdot T \quad (3.19)$$

A equação dos gases ideais (Equação 3.19) pode ser utilizada e é válida porque a pressão parcial dos gases é baixa. O gás de arraste, nas condições de temperatura e pressão utilizadas neste trabalho, comporta-se como um gás ideal. Sendo assim, um mol de gás ideal a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $114,3 \text{ kPa}$  ocupa  $21,54$  litros.

A Equação 3.19 pode ser escrita, alternativamente, pela Equação 3.20, sendo  $p_i$  a pressão parcial de  $i$  e  $q$  a vazão volumétrica total dos gases.

$$p_i \cdot q = F_i \cdot R \cdot T \quad (3.20)$$

Ao medirmos a vazão de gás com um fluxímetro de bolha, tem-se que a vazão volumétrica total é a soma das vazões volumétricas das partes. Isso porque a faixa de vazões é baixa e os

gases podem ser considerados incompressíveis. Tal soma se aplica ao medirmos as vazões de gases insolúveis ou pouco solúveis em água, que é o caso do hélio e do monóxido de carbono.

No entanto, a medida de vazões de vapores de substâncias solúveis em água, ou água propriamente, é altamente comprometida se usarmos fluxímetro de bolha. Isso porque parte do gás solúvel se dissolve na água do fluxímetro e, conseqüentemente, reduz sua quantidade na fase gasosa, gerando um grande erro na medida de sua vazão. Sendo assim, a vazão de vapor d'água pode ser calculada a partir da equação dos gases ideais. Aplicando as Equações 3.19 e 3.20 à água e igualando-as, obtemos a Equação 3.21.

$$P \cdot q_{H_2O} = p_{H_2O} \cdot q \quad (3.21)$$

Uma vez que a vazão total na entrada do reator ( $q$ ) é a soma da vazão do gás de arraste ( $q_{ga} = q_{CO} + q_{He}$ ) com a vazão de água ( $q_{H_2O}$ ), tem-se:

$$\frac{P}{p_{H_2O}} = \frac{q}{q_{H_2O}} = 1 + \frac{q_{ga}}{q_{H_2O}} \quad (3.22)$$

$$q_{H_2O} = \frac{q_{ga}}{\frac{P}{p_{H_2O}} - 1} \quad (3.23)$$

Na Equação 3.23, a vazão volumétrica do gás de arraste ( $q_{ga}$ ) é medida experimentalmente com precisão e  $P$  é a pressão total na linha reacional. A pressão parcial de água ( $p_{H_2O}$ ) é obtida pela equação de Antoine (Equação 3.24), conhecendo a temperatura no saturador, e permite assim o cálculo da vazão volumétrica de água.

$$\ln p_{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.24)$$

Na equação 3.24, a temperatura é dada em °C e a pressão de saturação ( $p_{sat}$ ), calculada em kPa, é a pressão parcial do vapor d'água ( $p_{H_2O}$ ) na mistura de gases.  $A$ ,  $B$  e  $C$  são parâmetros ajustáveis e característicos de cada substância. Os parâmetros da equação de Antoine para água são apresentados na Tabela 3.3, segundo dados apresentados por Smith et al. (2007).

Tabela 3.3: Parâmetros da equação de Antoine para a água, segundo Smith et al. (2007)

<b>Validade da equação</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
0 – 200 °C	16,3872	3885,70	230,170

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Propriedades dos Catalisadores

#### 4.1.1. Morfologia

A morfologia dos catalisadores à base de NFC foi observada em um microscópio eletrônico de varredura e as imagens obtidas estão apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2.

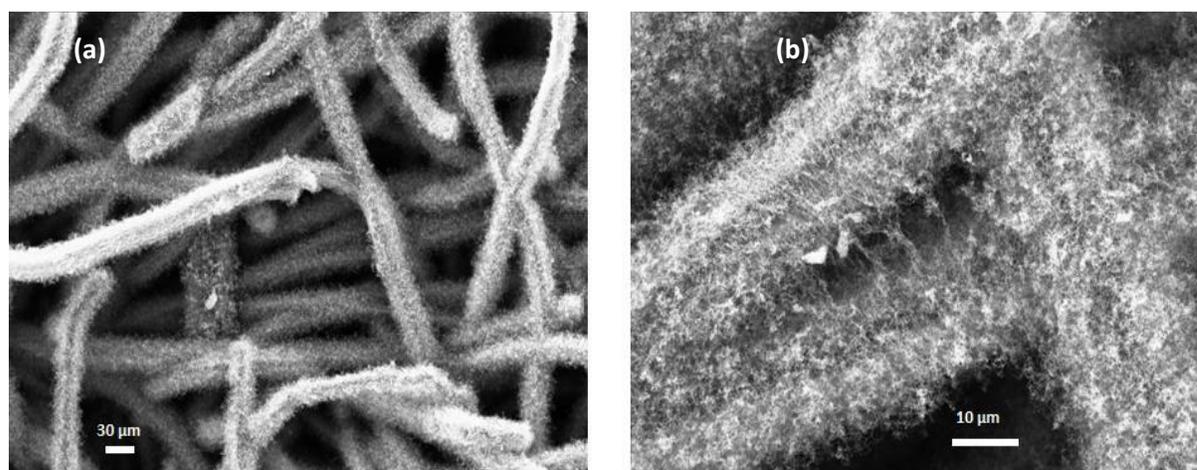


Figura 4.1: Microgramas das NFC obtidos por MEV com ampliações de 400 vezes (a) e 2.000 vezes (b).

Na Figura 4.1 pode-se observar um crescimento uniforme das NFC sobre a superfície do feltro de carbono, modificando assim a textura do substrato. É possível ver também o entrelaçamento das NFC crescidas ao redor das fibras de carbono, ancorando-as entre si, fator responsável pelo aumento significativo da resistência mecânica do material precursor.

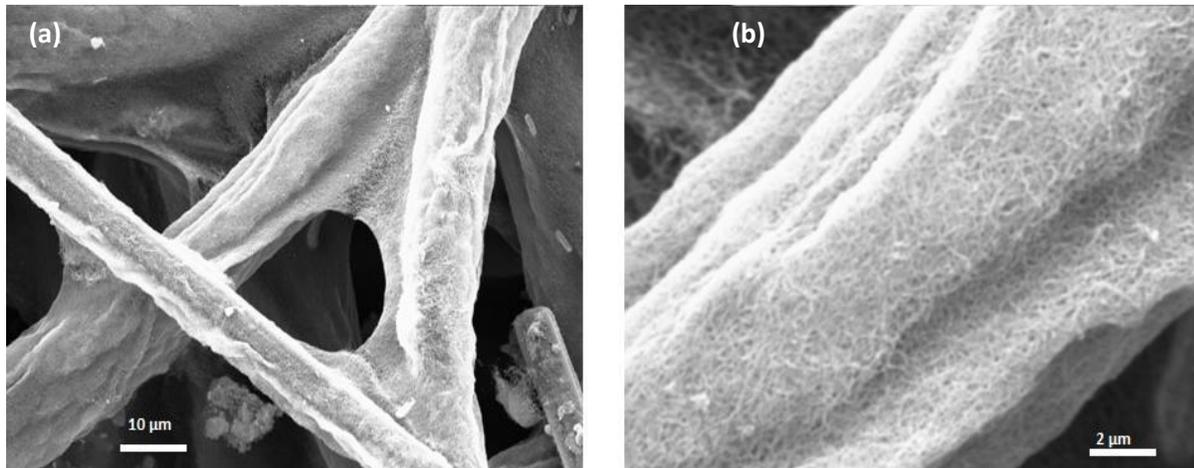


Figura 4.2: Imagens obtidas por MEV de 5% Cu/NFC, após calcinação. Ampliações de 2.000 vezes (a) e 10.000 vezes (b).

As Figuras 4.2a e 4.2b assim como as Figuras 4.1a e 4.1b mostram um completo recobrimento do material precursor por nanofibras. Todavia, o suporte com metal impregnado, no caso cobre, tem as nanofibras mais aderidas à superfície do feltro e isso representa um aumento na densidade do material (Figura 4.2a). Esse adensamento das NFC causado pela alta temperatura a que foram expostas não ocasiona, contudo, perdas na superfície específica do material. Na Figura 4.2b é possível notar a ordem de grandeza das nanofibras de carbono formadas. De acordo com Vieira et al. (2003), o diâmetro médio delas é de aproximadamente 30 nm e o comprimento é de algumas centenas de nanômetros.

Nos microgramas também é possível observar alguns grãos micrométricos sobre os emaranhados. Esses grãos podem ser níquel, evidenciando uma baixa dispersão do metal ou sinterização causada pelas temperaturas a que foi submetido. Segundo Vieira et al. (2003), apesar da baixa dispersão do níquel na superfície das fibras de carbono constituintes do feltro, o alto grau de recobrimento se deve ao mecanismo peculiar de crescimento das nanofibras, denominado mais tarde de *octopus-like* (LOUIS et al., 2007). Nesse mecanismo parte do metal é arrancado da partícula metálica, transportado pelo interior das NFC e reexposto, gerando assim novos nanofilamentos na forma de polvo.

#### 4.1.2. Fases Cristalinas

Amostras de NFC,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/NFC, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni/NFC foram analisadas, após serem calcinadas, pela técnica de DRX. Os difratogramas gerados são apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4. A fim de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras, os dados obtidos foram comparados com padrões cristalográficos disponíveis na base de dados do equipamento Philips Analytical utilizado na análise. Os padrões fornecidos pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) estão relacionados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Padrões cristalográficos do JCPDS utilizados para identificação das fases cristalinas

Código Referência	Composto	Distância interplanar (nm)	Orientação do plano cristalográfico	2 $\theta$ (°)	Intensidade (%)
10-0425	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,239000	(311)	37,6033	80
		0,197700	(400)	45,8618	100
		0,139500	(440)	67,0323	100
17-0940	AlOOH	0,610000	(020)	14,5088	100
		0,316000	(120)	28,2171	60
		0,234000	(031)	38,4380	55
		0,185100	(200)	49,1826	35
01-0646	C	0,337000	(002)	26,4258	100
01-1117	CuO	0,251000	( $\bar{1}11$ )	35,7431	100
		0,231000	(111)	38,9572	100
22-1189	NiO	0,208800	(012)	43,2966	100

A Figura 4.3 apresenta difratogramas obtidos a partir das amostras calcinadas de alumina, cobre suportado em alumina e níquel suportado em alumina.

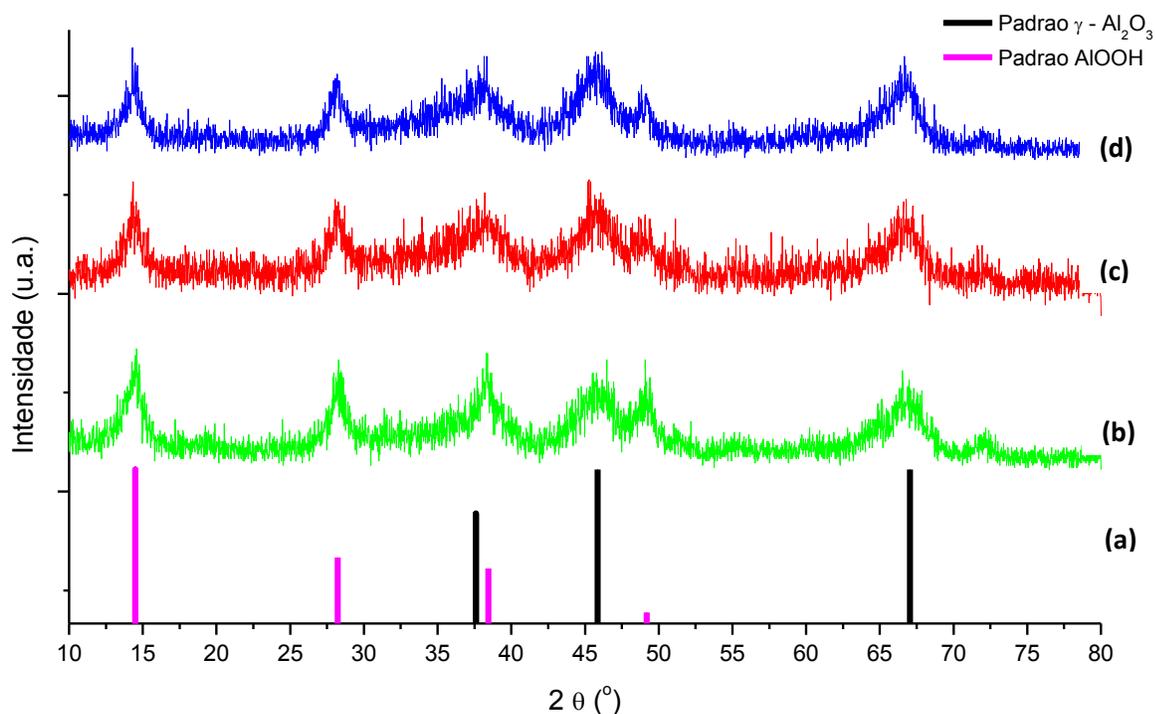


Figura 4.3: Padrões JCPDS (a) e difratogramas de raios X das amostras calcinadas de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b), 5%  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) e 5%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (d).

Nessa figura pode-se observar a presença de seis picos principais. Os picos referentes a  $2\theta$  igual a  $37,1^\circ$ ,  $45,9^\circ$  e  $67,0^\circ$  correspondem, respectivamente, às reflexões (311), (400) e (440) dos planos cristalinos da  $\gamma$ -alumina. Já os picos em  $2\theta$  igual a  $14,5^\circ$ ,  $28,2^\circ$  e  $49,2^\circ$  referem-se, respectivamente, às reflexões (020), (120) e (200) dos planos cristalinos do hidróxido óxido de alumínio. A intensidade dos picos, em unidades arbitrárias, teve baixa amplitude, o que tornou os difratogramas mais densos, com muitos ruídos e picos pouco definidos.

A ausência de picos característicos de níquel e cobre, na forma de óxidos, é um indicativo de que os metais estavam presentes em estado amorfo ou altamente dispersos sobre o suporte. Entretanto, deve ser considerada a possibilidade de que havia cristalitos com dimensões inferiores a  $40 \text{ \AA}$ , que é o limite inferior de detecção de estruturas cristalinas pela técnica de DRX.

A Figura 4.4 contém os difratogramas obtidos por DRX para as amostras calcinadas de NFC,  $\text{Cu}/\text{NFC}$  e  $\text{Ni}/\text{NFC}$ .

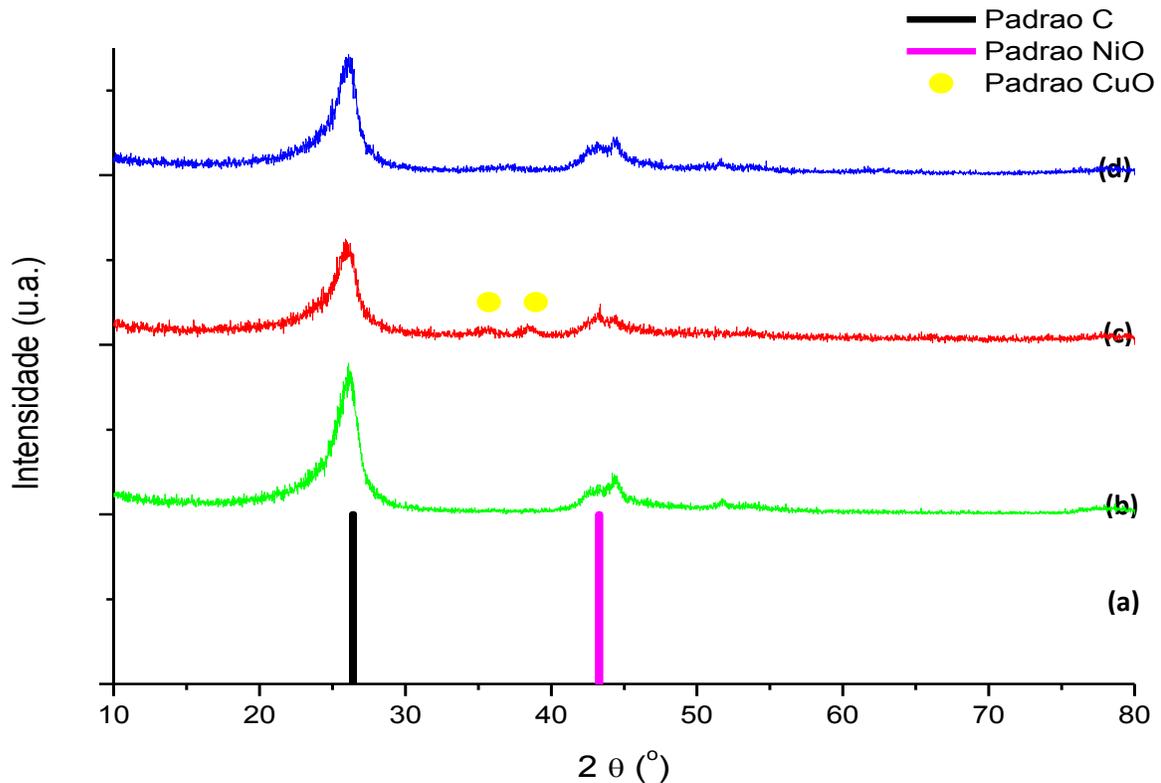


Figura 4.4: Padrões JCPDS (a) e difratogramas de raios X das amostras calcinadas de NFC (b), 5% Cu/NFC (c) e 5% Ni/NFC (d).

Os difratogramas (Figura 4.4) apresentaram linhas de espectro mais definidas, o que facilitou a identificação dos picos. Isso aconteceu porque a amplitude das intensidades detectadas foi maior, um indicativo de que os cristais eram maiores.

O primeiro pico apresentado é característico do plano cristalográfico (002) do carbono e ocorre em  $2\theta$  igual a  $26,4^\circ$ . O segundo pico, que ocorreu em  $2\theta$  igual a  $43,3^\circ$ , representa o plano (012) do óxido de níquel, presente nas três amostras. Provavelmente, esse pico é referente ao Ni depositado para formação das NFC. Caso fosse observado apenas no catalisador 5% Ni/NFC, tal pico seria referente ao Ni depositado posteriormente.

Na amostra do catalisador contendo 5% de cobre (Figura 4.4c) foi possível identificar uma pequena formação de picos característicos do óxido cúprico em  $2\theta$  igual a  $35,7^\circ$  e  $39,0^\circ$  referentes aos planos cristalográficos  $(\bar{1}11)$  e  $(111)$  respectivamente. A presença desses picos

permite afirmar que as partículas de cobre estavam em tamanhos maiores no suporte de NFC que na alumina.

Por Difração de Raios X também é possível caracterizar partículas metálicas, desde que elas estejam bem cristalizadas, com dimensões entre 3 e 50 nm. O tamanho das partículas seria calculado pela equação de Scherrer (Equação 3.3). Entretanto, como os picos característicos de óxido de cobre e de óxido de níquel não estavam bem definidos, a avaliação não foi feita.

#### 4.1.3. Concentração Metálica

A concentração metálica dos catalisadores foi determinada pela técnica de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). A caracterização foi feita pela empresa Bioagri Ambiental em Piracicaba – SP. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Concentração metálica presente nos catalisadores sintetizados

Catalisador	Concentração nominal (%)	Concentração real determinada por ICP OES (%)	Limite de detecção da técnica ICP OES (ppm)	Erro relativo (%)
Ni/NFC	5,00	4,58	25	9,17
Cu/NFC	5,00	4,69	25	6,61
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00	5,33	50	6,19
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,00	5,10	50	1,96

Pelo pequeno erro relativo obtido entre os valores nominais e os valores reais de concentração metálica podemos dizer que a técnica de impregnação utilizada foi adequada.

#### 4.1.4. Área Superficial

A adsorção física de nitrogênio permitiu quantificar características texturais dos suportes catalíticos utilizados neste trabalho. Após serem calcinados, esses materiais foram analisados.

Os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Resultados da adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C nos suportes catalíticos

<b>Amostra</b>	<b>Área superficial (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume de poros (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro de poros (nm)</b>
Feltro	0,3	0,0	–
NFC	67,2	0,2	11
Alumina	221	0,6	7,5

Os valores de área superficial para NFC e para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram calculados pelo método BET; as isotermas obtidas estão apresentadas no Apêndice B. A área superficial do feltro foi obtida por dessorção BJH. O volume e o diâmetro de poros foram quantificados por dessorção BJH para os três materiais analisados.

Não foram efetuadas análises por fisissorção de nitrogênio dos materiais após a impregnação dos metais, uma vez que suas propriedades texturais são muito semelhantes às dos suportes. Estudos anteriores evidenciam que a quantidade de metal impregnado altera pouco os valores de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros dos suportes. Sendo assim, não houve necessidade de caracterizar por adsorção de N<sub>2</sub> as amostras metal/suporte, reduzindo-se os custos de análise.

As isotermas obtidas para  $\gamma$ -alumina (Figura B.4) e para o compósito macroscópico à base de NFC (Figura B.3) foram do tipo IV, ou seja, apresentaram formato característico de sólidos mesoporosos (2 a 50 nm). Observamos nas isotermas o fenômeno da histerese: a curva de adsorção não coincidiu com a curva de dessorção, isto é, não houve reversibilidade. Segundo Figueiredo e Ribeiro (1989), esse fenômeno está associado à condensação capilar, típica de estruturas mesoporosas, na qual a quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorativo no estado líquido.

Os diâmetros de poros de 7,5 nm para alumina e 11 nm para NFC, conforme apresentado na Tabela 4.3, são valores característicos de sólidos mesoporosos, justificando o formato e a

histerese das isotermas obtidas. Todavia, devemos ressaltar que as nanofibras possuem uma estrutura em filamentos entrelaçados bastante particular, como foi mostrado nas micrografias das Figuras 4.1 e 4.2.

A isoterma obtida para o feltro de carbono (Figura B.2) é disforme e isso ocorreu porque a área superficial desse material é extremamente baixa ( $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ), inferior ao limite de detecção do aparelho. Para obtermos resultados de área superficial satisfatórios teria sido necessário utilizar uma grande quantidade de material, o que era inviável considerando a dimensão da cela de amostragem do equipamento.

De acordo com Vieira et al. (2003), o suporte para crescimento das nanofibras de carbono, ou seja, o feltro, apresenta um ganho de 100% em massa e um aumento na área específica de aproximadamente 100 vezes após o crescimento dos nanofilamentos sobre a superfície do substrato. Neste trabalho foi também observado um ganho de massa em torno de 100% em relação à massa inicial do feltro, após a síntese das NFC. Considerando o valor de área superficial apresentado na Tabela 4.3 para o feltro, mesmo sendo impreciso, podemos afirmar que o material apresentou área superficial inferior a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  e que a síntese das NFC correspondeu ao aumento da área superficial para  $67,2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

A alumina utilizada neste estudo foi triturada na granulometria entre 14 e 18 mesh, ou seja, as partículas têm tamanho entre 1,00 e 1,41 mm. Os valores das propriedades texturais obtidos para alumina calcinada a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e apresentados na Tabela 4.3 ficaram próximos àqueles fornecidos pelo fabricante:  $S_{BET} = 234 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume de poros  $0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$  e diâmetro de poros menor que 30 nm.

A maior área superficial da alumina favorece a dispersão dos agentes ativos, pois há uma maior área disponível do suporte para deposição do metal. No entanto, a baixa área específica do compósito à base de NFC não implica que seus catalisadores tenham menor eficiência ou desempenho catalítico insatisfatório, devido à sua peculiar estrutura em fibras, a qual favorece a difusão dos produtos e a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do catalisador.

## 4.2. Testes Catalíticos

### 4.2.1. Catalisadores de Níquel

Os catalisadores de níquel foram testados nas condições de reação adotadas como padrão, as quais são temperatura de saturação da água ( $T_{sat}$ ) igual a 70 °C e vazão de CO ( $q_{CO}$ ) de 5 mL/min na alimentação do sistema reacional. Substituindo o valor de  $T_{sat}$  na equação de Antoine (Equação 3.24) é possível calcular a pressão parcial de água, nesse caso igual a 31,26 kPa. A vazão total dos gases ( $q_{ga}$ ) alimentados foi controlada e seu valor conferido através de um fluxímetro de bolhas instalado na saída do sistema reacional (Figura 3.3). Sabendo o valor de  $q_{ga}$  é possível calcular  $q_{H_2O}$ , a vazão molar dos reagentes e do inerte alimentados e a pressão parcial inicial de CO, igual a 5,76 kPa, de modo que a razão molar entre os reagentes (H<sub>2</sub>O:CO) é 5,43.

Na saída do reator foram quantificadas por Cromatografia Gasosa as áreas dos picos correspondentes à detecção de CO e CO<sub>2</sub>. A partir da calibração feita previamente quantificou-se as porcentagens dos gases e, conseqüentemente, suas vazões volumétricas e molares. Com esses valores foi possível obter valores de conversão de CO em função da temperatura de reação entre 200 e 300 °C para níquel suportado em alumina e NFC, os quais são apresentados na Figura 4.5.

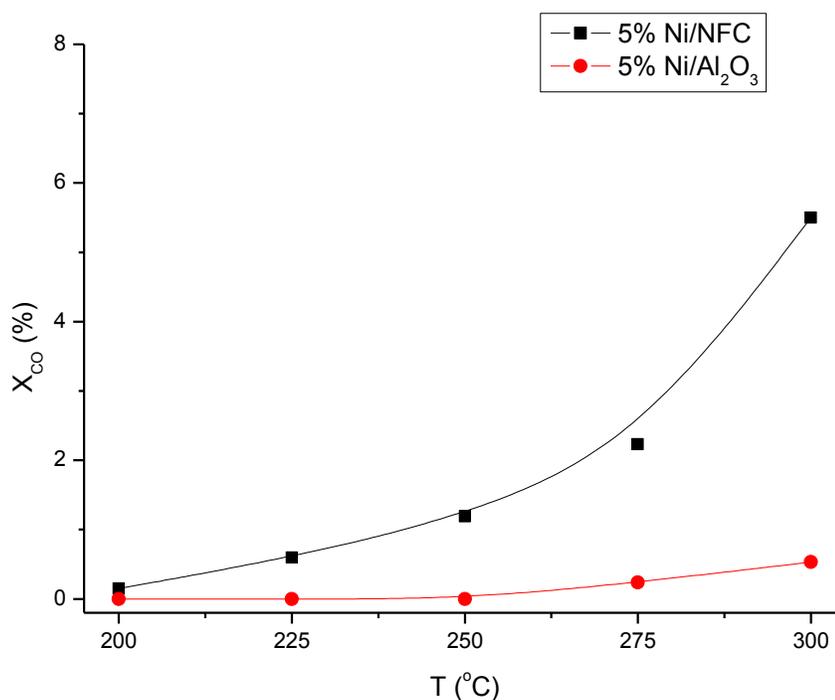


Figura 4.5: Conversão de monóxido de carbono na WGSR para catalisadores de níquel, sendo  $p_{H_2O} = 31,26 \text{ kPa}$  e  $p_{CO} = 5,76 \text{ kPa}$ .

Comparando os catalisadores de níquel nos dois suportes em estudo podemos afirmar que as NFC se mostraram mais adequadas para suportar esse metal do que a alumina, como mostrado na Figura 4.5. A conversão de CO para 5% Ni/NFC foi 10 vezes maior que a conversão de CO para 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando a temperatura do reator estava em 275 e 300 °C. Para temperaturas de reação entre 200 e 250 °C, o metal suportado em  $\gamma$ -alumina não se mostrou ativo. Além disso, os catalisadores de níquel, em ambos os suportes, foram inativos para temperaturas reacionais inferiores a 200 °C.

Os perfis de conversão de CO obtidos para os catalisadores de níquel (Figura 4.5) condizem com os resultados obtidos por Difração de Raios X. Não houve picos referentes ao níquel para o catalisador 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no difratograma da Figura 4.3, seja na forma metálica ou NiO<sub>x</sub>, ao passo que sinais referentes ao metal foram observados no catalisador 5% Ni/NFC (Figura 4.4). Como não foi detectado níquel na alumina, infere-se que o metal estava disperso em partículas muito pequenas, as quais dificilmente teriam sido reduzidas pelo hidrogênio, justificando assim a baixa atividade dos catalisadores 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além do tamanho das

partículas metálicas, outra possibilidade é que a temperatura de redução tenha sido insuficiente para reduzir o níquel. Entretanto, para confirmar tal afirmação, seriam necessários dados de quimissorção de  $H_2$ .

Testes em branco, utilizando apenas nanofibras de carbono, foram realizados, não tendo sido observada a formação de nenhum produto. O suporte não se mostrou ativo nas condições reacionais estudadas, mesmo contendo níquel em sua estrutura. Isso aconteceu porque as partículas de níquel empregadas para o crescimento das NFC permaneceram completamente recobertas por uma fina camada de carbono, após a reação de sintetização das NFC.

#### 4.2.2. Catalisadores de Cobre

Testes em branco, sem catalisador, foram feitos para verificar se ocorria reação de deslocamento de gás d'água catalisada pela parede de cobre do reator. Nenhum produto foi detectado nas condições reacionais estudadas, ou seja, o cobre constituinte da parede do reator não foi catalisador da reação. Isso era esperado, uma vez que a área superficial da parede interna do reator era insignificante. Contudo, foi necessário empregar um reator de cobre para que funcionasse como eletrodo quando da aplicação de corrente elétrica ao sistema.

Foi efetuado um comparativo entre catalisadores à base de cobre, assim como para os catalisadores de níquel, nas condições padrão de reação:  $T_{sat} = 70\text{ }^\circ\text{C}$  e  $q_{CO} = 5\text{ mL/min}$ , sendo  $p_{H_2O} = 31,26\text{ kPa}$ ,  $p_{CO} = 5,76\text{ kPa}$  e razão molar  $H_2O:CO$  de 5,43.

Na Figura 4.6 estão apresentados os valores de conversão de CO na WGSR em função da temperatura de reação na faixa entre 125 e 300  $^\circ\text{C}$ , tanto para o cobre suportado em alumina como em NFC.

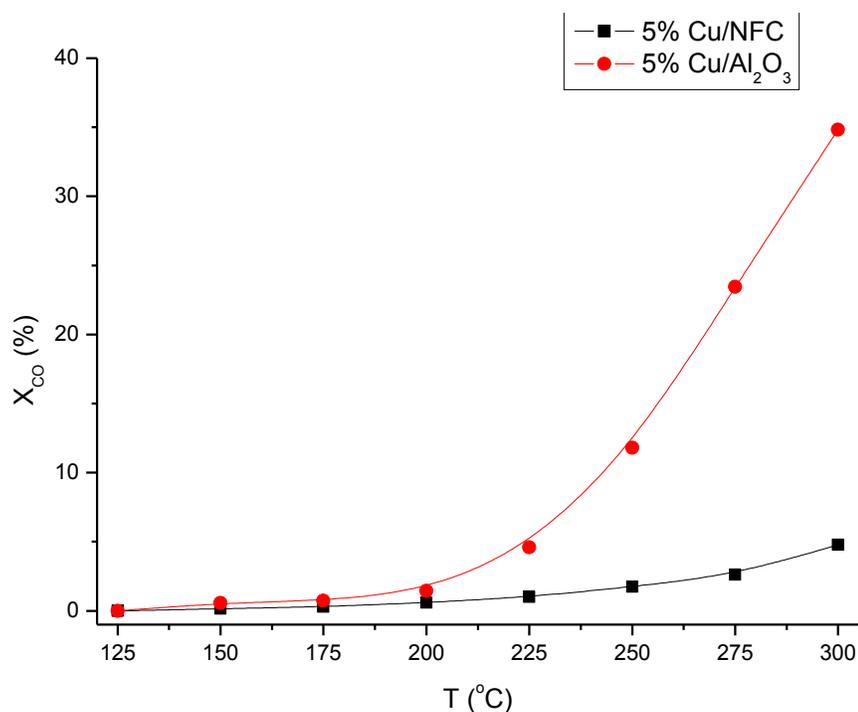


Figura 4.6: Conversão de monóxido de carbono na WGSR para catalisadores de cobre, sendo  $p_{H_2O} = 31,26 \text{ kPa}$  e  $p_{CO} = 5,76 \text{ kPa}$ .

No caso do cobre, a alumina se mostrou um suporte catalítico mais adequado do que as nanofibras de carbono (Figura 4.6) para aplicação na reação de deslocamento de gás d'água. Na temperatura de 300 °C a conversão de CO para 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é 7 vezes maior do que aquela para o catalisador 5% Cu/NFC.

Assim como no caso dos catalisadores de níquel, há uma correlação entre os perfis de conversão de CO apresentados na Figura 4.6 e os resultados obtidos por DRX para cobre suportado em alumina e nanofibras de carbono. Sinais referentes ao cobre não foram observados para 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 4.3), enquanto que picos característicos de CuO foram detectados para 5% Cu/NFC (Figura 4.4). Isso indicou que as partículas de cobre na alumina eram menores e mais dispersas, ou seja, houve maior quantidade de metal exposto, o que explica o melhor desempenho catalítico de 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pois cobre é reduzido mais facilmente que níquel.

Comparando as Figuras 4.5 e 4.6 observa-se que os catalisadores 5% Ni/NFC e 5% Cu/NFC se comportaram de maneira semelhante, com conversões de CO similares para cada

temperatura de reação. Entretanto, comparando-se níquel e cobre impregnados no suporte de alumina, vê-se que os resultados foram completamente diferentes. Na temperatura reacional de 275 °C, a conversão de CO para 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi aproximadamente 100 vezes maior do que para o catalisador 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que a 300 °C essa razão é de 65 vezes.

Grenoble et al. (1981) estudaram diversos metais suportados em  $\gamma$ -alumina na reação de deslocamento de gás d'água. Os autores mostraram que a taxa de giro a 300 °C,  $p_{CO} = 24,3 \text{ kPa}$  e  $p_{H_2O} = 31,4 \text{ kPa}$  para 10% Cu é 119 vezes maior que para 5% Ni, o que condiz com os resultados aqui obtidos. Cumpre ressaltar que o teor de cobre empregado por esses autores é o dobro do teor metálico utilizado neste trabalho e que a pressão parcial de CO utilizada por eles é 4 vezes maior que a deste estudo.

Grenoble et al. (1981) correlacionaram a atividade do catalisador metálico na WGSR com a força de interação entre o adsorbato (CO) e o adsorvente (metal), usando dados de calor de adsorção de CO em vários metais. Os pesquisadores usaram valores de calor de adsorção de CO em metais puros e assumiram que são similares aos calores de adsorção de CO em metais suportados em alumina. Segundo eles, essa é uma consideração razoável, mas não se aplica a outros suportes. Desse modo, os autores mostraram que a interação entre CO e o níquel é forte, ou seja, o intermediário de reação CO-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é tão estável que a reação subsequente para produzir CO<sub>2</sub> se torna lenta, enquanto que no caso do cobre a força de interação CO-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é ótima. Isso significa que a interação é forte o bastante para fornecer uma concentração suficiente de espécies intermediárias, mas não tão forte que dificulte a formação dos produtos. A correlação feita pelos pesquisadores explica a relação entre as atividades catalíticas de 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas neste trabalho.

As baixas conversões de CO obtidas para ambos os metais suportados em nanofibras de carbono podem ser explicadas pela hidrofobicidade do suporte. Tal característica das NFC dificulta a adsorção da água e, conseqüentemente, a reação de deslocamento de gás d'água, prejudicando o desempenho catalítico desses materiais.

A variação da temperatura de saturação da água alimentada ao sistema reacional também foi investigada para os catalisadores de cobre, com o objetivo de avaliar a influência dessa

variável na conversão do reagente limitante, ou seja, o monóxido de carbono. A variação em  $T_{sat}$ , mantendo a vazão volumétrica de CO fixa e igual a 5 mL/min, altera a pressão parcial de água e a vazão volumétrica total, modificando assim a pressão parcial do monóxido de carbono e, portanto, a razão molar dos reagentes. Dessa forma, para cada valor de  $T_{sat}$  tem-se uma razão molar H<sub>2</sub>O:CO, conforme apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Temperatura de saturação da água e os correspondentes valores de pressão parcial de H<sub>2</sub>O e CO e razão molar dos reagentes, sendo  $q_{CO} = 5 \text{ mL/min}$

<b>T<sub>sat</sub> (°C)</b>	<b>p<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (kPa)</b>	<b>p<sub>CO</sub> (kPa)</b>	<b>H<sub>2</sub>O:CO</b>
60	20,01	6,56	3,05
65	25,10	6,13	4,09
70	31,26	5,76	5,43
75	38,64	5,28	7,32
80	47,44	4,64	10,22

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam a conversão de CO sobre os catalisadores de cobre suportado em alumina (5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e nanofibras de carbono (5% Cu/CNF) para cada valor de temperatura de saturação da água e temperatura do reator adotados.

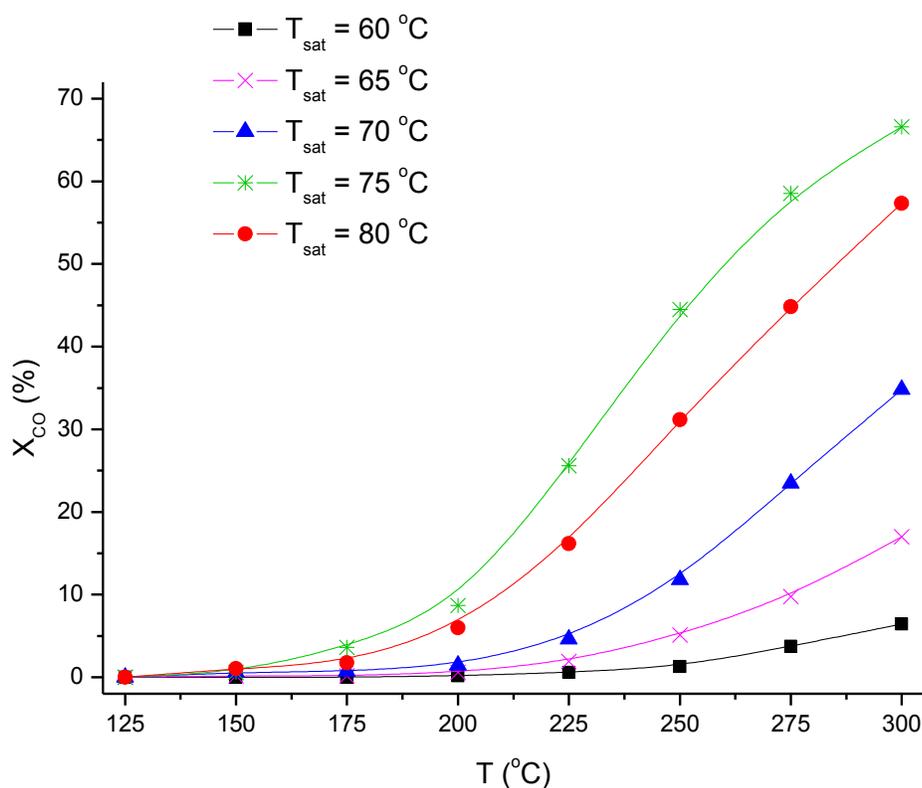


Figura 4.7: Conversão de CO na WGSR sobre o catalisador 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função da temperatura reacional para várias  $T_{sat}$ , sendo  $q_{CO} = 5 \text{ mL/min}$ .

A Figura 4.7 mostra o comportamento da conversão de CO para o catalisador de cobre suportado em  $\gamma$ -alumina. Observa-se que o aumento na temperatura de saturação da água até 75 °C e a consequente elevação da razão molar H<sub>2</sub>O:CO causaram um incremento na quantidade de reagente consumido. Entretanto, quando a temperatura de saturação da água passou de 75 para 80 °C ocorreu uma queda na conversão de CO, indicando que o sistema tem tolerância à quantidade excedente de água, e nesse caso houve saturação do catalisador. Conclui-se, portanto, que para cobre suportado em alumina, a condição reacional mais adequada é a temperatura de saturação da água igual a 75 °C quando a vazão volumétrica de CO for 5 mL/min, ou seja, um razão molar dos reagentes (H<sub>2</sub>O:CO) de 7,32.

O excesso de vapor na alimentação da WGSR tem dois efeitos benéficos: aumenta a conversão de equilíbrio (LUND, 2002) e desfavorece a formação de coque (RATNASAMY; WAGNER, 2009). Segundo Lund (2002), a conversão de equilíbrio aumenta devido ao excesso de

reagente e à diminuição no aumento da temperatura do leito catalítico, já que a reação é moderadamente exotérmica e ocorre, tipicamente, em condições adiabáticas.

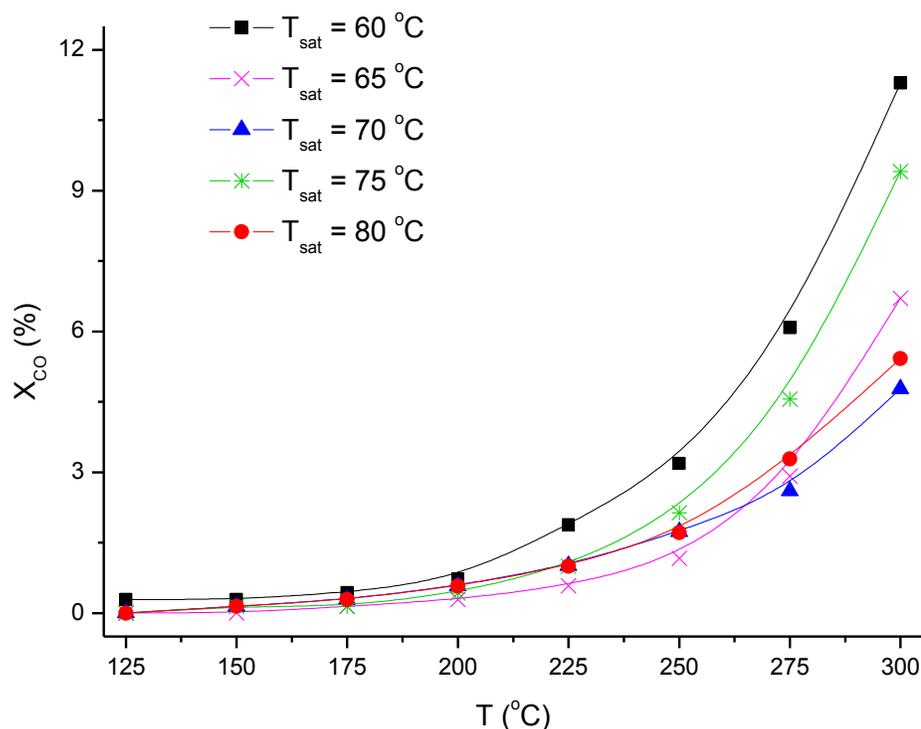


Figura 4.8: Conversão de CO na WGSR sobre o catalisador 5% Cu/NFC em função da temperatura reacional para várias  $T_{sat}$ , sendo  $q_{CO} = 5$  mL/min.

Na Figura 4.8 observa-se que os valores de conversão de CO foram menores e apresentaram uma pequena faixa de variação, entre 0 e 12%. Isso aconteceu porque as nanofibras de carbono são hidrofóbicas, o que prejudica o desempenho catalítico, na reação de deslocamento de gás d'água, dos metais nelas suportados.

A influência da quantidade de água alimentada foi pequena para o catalisador 5% Cu/NFC, de modo que não foi possível observar comportamento linear entre  $X_{CO}$  e  $T_{sat}$ . A Figura 4.8 mostra que o aumento na temperatura de saturação da água, entre 60 e 70 °C e de 75 para 80 °C, gerou diminuição na conversão de CO. Entretanto, houve um ligeiro aumento em  $X_{CO}$  quando  $T_{sat}$  passou de 70 para 75 °C. O maior valor de conversão de monóxido de carbono ocorreu quando  $T_{sat}$  foi a menor estudada e a razão molar dos reagentes ( $H_2O:CO$ ) foi 3,05.

Assim, quando o suporte catalítico do cobre é nanofibras de carbono, recomenda-se que a temperatura de saturação da água seja 60 °C, a fim de garantir maior consumo dos reagentes.

Também foi avaliada a influência da pressão parcial de monóxido de carbono, mantendo fixa a pressão parcial de água. Isso foi feito mantendo a temperatura no saturador constante e igual a 70 °C, o que representa  $p_{H_2O} = 31,26 \text{ kPa}$ , enquanto a vazão de CO assumiu valores de 5, 7,5 e 10 mL/min. A vazão de He utilizado como diluente foi alterada de modo a manter fixa a vazão volumétrica total do sistema. Assim, a pressão parcial de CO foi de 5,76, 8,75 e 11,35 kPa, e as correspondentes razões molares  $H_2O:CO$  foram, respectivamente, 5,43, 3,57 e 2,75. Tal estudo foi feito para catalisadores de cobre suportado em alumina e nanofibras de carbono. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10.

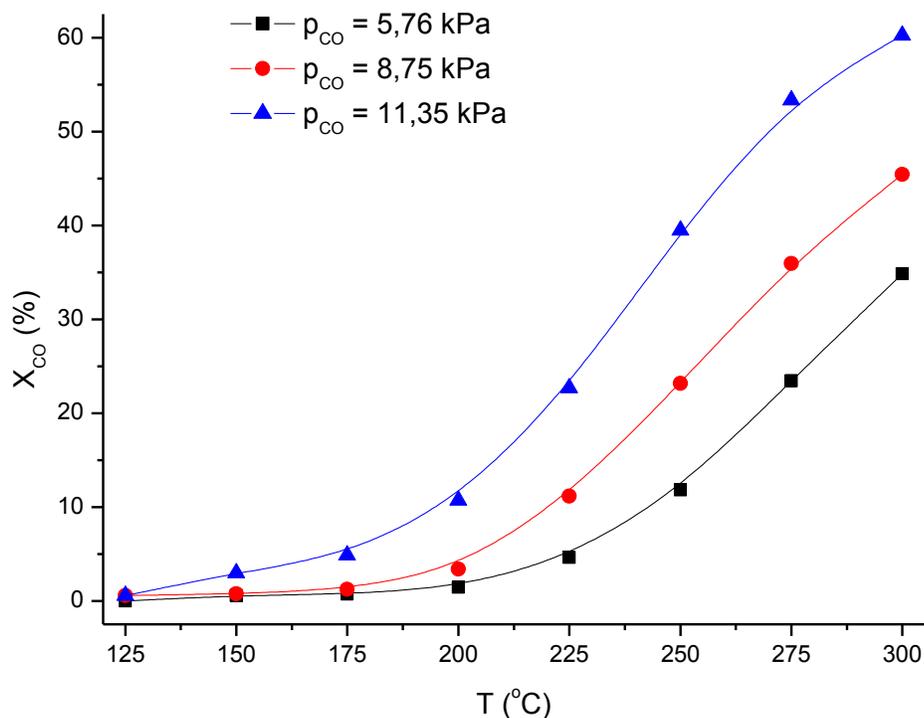


Figura 4.9: Conversão de CO na WGSR para 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função da temperatura de reação para diferentes valores de  $p_{CO}$ , sendo  $p_{H_2O} = 31,26 \text{ kPa}$ .

Quando o suporte do cobre é alumina (Figura 4.9), o aumento na pressão parcial de CO resulta em um aumento no consumo de CO. Desse modo, para todas as temperaturas de reação

avaliadas, quanto maior a pressão parcial de CO e menor a razão molar  $H_2O:CO$ , maior foi a conversão de monóxido de carbono em produtos.

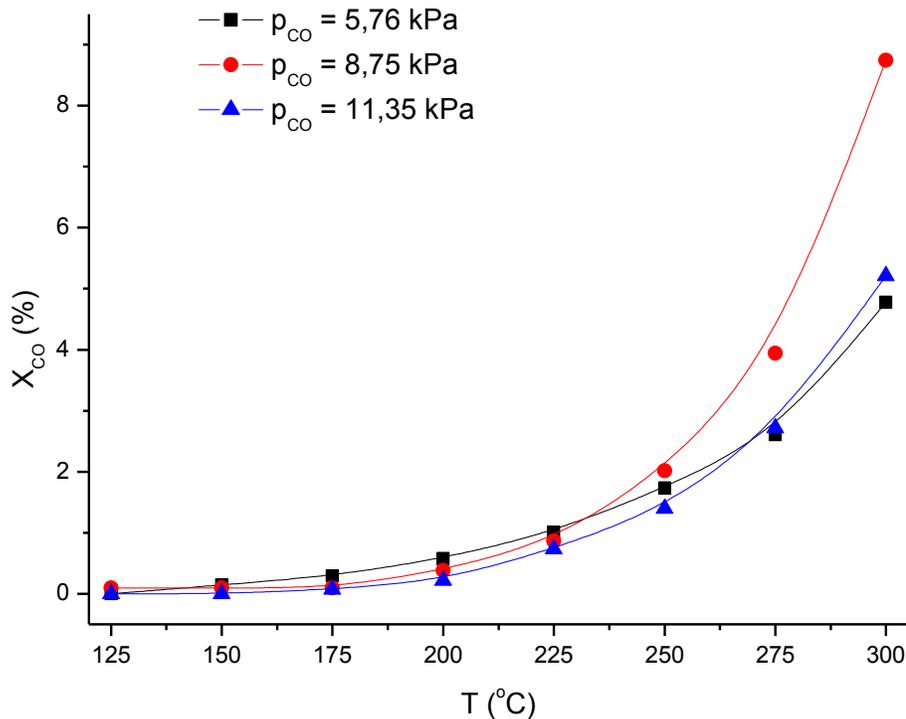


Figura 4.10: Conversão de CO na WGSR para 5% Cu/NFC em função da temperatura de reação para diferentes valores de  $p_{CO}$ , sendo  $p_{H_2O} = 31,26$  kPa.

Na Figura 4.10 pode ser observado que, até a temperatura reacional de 225 °C, o catalisador de 5% Cu/NFC apresentou maior conversão de CO para valores menores de  $p_{CO}$ , sendo esses valores de conversão bem próximos entre si para as três pressões parciais estudadas. Nas últimas temperaturas reacionais testadas, 250, 275 e 300 °C, a pressão parcial de CO mais favorável à conversão do reagente foi a intermediária, de 8,75 kPa, sendo que os valores máximo e mínimo de  $p_{CO}$  resultaram em  $X_{CO}$  inferiores e bem próximos entre si. Pode-se assim deduzir que a razão molar  $H_2O:CO$  de 3,57 é a mais adequada para a WGSR, o que se assemelha ao observado na avaliação da influência de  $T_{sat}$  sobre  $X_{CO}$  apresentada na Figura 4.8, indicando como mais adequada a razão de 3,05. Entre ambas as condições,  $H_2O:CO$  igual a 3,05

e 3,57, o maior valor de  $X_{CO}$  foi obtido para a primeira delas em que  $T_{sat} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $q_{CO} = 5 \text{ mL/min}$ .

Observando a Figura 4.10 tem-se que para o cobre suportado em nanofibras de carbono não houve comportamento linear entre a conversão de CO e a pressão parcial de CO. O consumo de monóxido de carbono foi baixo e  $X_{CO}$  variou na pequena faixa, de 0 a 9%, devido à hidrofobicidade do suporte.

A análise das Figuras 4.8 e 4.10 permite afirmar que, nas temperaturas reacionais estudadas, a conversão de CO praticamente não se alterou com as variações nas pressões parciais de CO e  $\text{H}_2\text{O}$ , quando o catalisador empregado foi 5% Cu/NFC.

### 4.3. Balanço Molar

Dentre as reações estequiométricas apresentadas no Capítulo 3 (item 3.4.2), aparentemente apenas as reações 1.1, 3.6 e 3.9 podem ter ocorrido, sendo que a reação dada pela Equação 3.6 representa a soma das reações 1.1 e 3.9. Isso porque, analisando-se os produtos líquidos da reação, não foi detectada a presença de metanol e formaldeído, descartando-se assim a possibilidade das reações representadas pelas Equações 3.10, 3.11 e 3.12 terem ocorrido. Além disso, foi eliminada a possibilidade de formação de metano ao analisar os produtos gasosos, já que ele não foi detectado em nenhum teste.

Foi ainda efetuado o balanço de carbono (Equação 4.1) nos dados de reação coletados – uma tabela com esses valores está apresentada no Apêndice C (Tabela C.1). O erro do balanço molar de carbono foi calculado pela Equação 4.2.

$$F_{CO}^0 = F_{CO} + F_{CO_2} \quad (4.1)$$

$$E (\%) = \frac{F_{CO}^0}{F_{CO} + F_{CO_2}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

Os valores de  $F_{CO}$  e  $F_{CO_2}$  foram obtidos a partir das concentrações de CO e  $\text{CO}_2$  no gás seco, produto da reação, medidas em cada temperatura de reação.

Os valores de erro também estão apresentados na Tabela C.1. 79% deles ficaram entre 0 e 1% e o valor máximo foi 5,62%, ou seja, foram erros bem baixos, sugerindo que, caso tenha ocorrido a formação de coque, foi em pequena quantidade.

Assumiu-se que a diferença obtida no balanço de carbono equivalia à formação de coque, representada pela reação estequiométrica da Equação 3.9. Assim, o balanço molar foi calculado como apresentado a seguir (Equações 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7), sendo  $\xi_1$  o grau de avanço da WGSR (Equação 1.1) e  $\xi_2$  o grau de avanço da reação de formação de coque (Equação 3.9).

$$F_C = F_{CO}^0 - F_{CO} - F_{CO_2} \quad (4.3)$$

$$\xi_1 = F_{CO_2} \quad (4.4)$$

$$\xi_2 = F_C \quad (4.5)$$

$$F_{H_2O} = F_{H_2O}^0 - \xi_1 + \xi_2 \quad (4.6)$$

$$F_{H_2} = \xi_1 - \xi_2 \quad (4.7)$$

Como mostram essas equações, os valores de  $F_{CO}^0$ ,  $F_{H_2O}^0$ ,  $F_{CO}$  e  $F_{CO_2}$  determinados experimentalmente foram utilizados para cálculo dos outros valores de vazões molares do sistema reacional.

A atividade catalítica foi expressa pela taxa de desaparecimento de monóxido de carbono ( $-r_{CO}$ ), a qual foi dividida em duas parcelas:  $-r_{CO(1)}$  consumido na WGSR e  $-r_{CO(2)}$  consumido na reação secundária (Equação 3.9) para formação de coque. Já que  $-r_{CO(1)} = \xi_1$  e  $-r_{CO(2)} = \xi_2$ , tem-se a Equação 4.8. Os valores de taxa de reação para ambas as reações estão apresentados no Apêndice D.

$$-r_{CO} = -r_{CO(1)} - r_{CO(2)} \quad (4.8)$$

A comparação dos valores das taxas de reação obtidos neste trabalho com aqueles publicados na literatura é impraticável, uma vez que cada estudo é conduzido em condições diferentes. Condições mais similares às deste trabalho foram empregadas por Grenoble et al. (1981). No entanto, não foi possível tal comparação, visto que os autores apresentaram valores de consumo de CO por sítio ativo do catalisador, os quais não foram calculados aqui.

#### 4.4. Equação da Taxa de Reação

A velocidade da reação catalítica pode ser expressa pela equação empírica da Lei de Potências (Equação 3.16) combinada à Equação de Arrhenius (Equação 3.17).

$$r = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO}^{\alpha_1} \cdot p_{H_2O}^{\alpha_2} \quad (4.9)$$

Entretanto, a Equação 4.9 não considera a natureza físico-química do processo e se aplica somente às condições em que foi ajustada, não permitindo extrapolações. Desse modo, é preciso definir equações de taxa baseadas no mecanismo da reação. Supõe-se um mecanismo para a reação de deslocamento de gás d'água, e a partir dele se obtém a equação da taxa. Ajustando os dados da taxa de reação obtidos experimentalmente,  $-r_{CO(1)} = r_1$ , à equação da taxa, pode-se determinar o mecanismo da reação e os parâmetros da equação, caso seja obtido um bom ajuste dos dados à curva.

Considerou-se que a reação acontece em regime cinético, ou seja, os efeitos de transferência de massa interna e externa são negligenciáveis. A hipótese adotada é válida, tendo em vista as altas vazões volumétricas empregadas, próximas a 100 mL/min, e as baixas conversões obtidas, menores que 10%.

Li et al. (2000) ao estudar a WGS sobre catalisadores de cobre e níquel suportados em óxido de cério propuseram um mecanismo redox de cooperação para a reação. O mecanismo envolve a oxidação do CO adsorvido no metal pelo oxigênio fornecido pela interface metal/céria (Equação 4.11), seguido pela água suprindo a vacância de oxigênio na céria (Equação 4.10), sendo que \* denota os sítios ativos vazios da superfície catalítica.



Os autores assumiram que as reações são irreversíveis (Equações 4.10 e 4.11) e que elas estão no estado estacionário. Assim, a velocidade da primeira reação é igual à da segunda, garantindo que o oxigênio adsorvido seja completamente consumido. A partir disso obtiveram a Equação 4.12 para a taxa de reação.

$$r' = \frac{r}{[L]} = \frac{A_1 \cdot A_2 \cdot \exp\left[-\frac{E_{a_1} + E_{a_2}}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{A_1 \cdot \exp\left[-\frac{E_{a_1}}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO} + A_2 \cdot \exp\left[-\frac{E_{a_2}}{R \cdot T}\right] \cdot p_{H_2O}} \quad (4.12)$$

Outros mecanismos e outras equações da taxa foram sugeridos para análise cinética. Desse modo, pode se avaliar em qual equação melhor se ajustam os dados experimentais obtidos para os catalisadores de cobre suportado em alumina e NFC.

Admite-se que o mecanismo da WGS é do tipo redox dado por três etapas, sendo elas a combinação da oxidação da superfície (Equações 4.10 e 4.13) com a redução da superfície (Equação 4.14).



Supondo que a etapa irreversível e determinante da taxa de reação é a adsorção dissociativa da água (Equação 4.10), enquanto as outras etapas do mecanismo estão praticamente em equilíbrio, obtém-se a Equação 4.15 para a taxa de reação.

$$r' = \frac{A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{R \cdot T}\right] \cdot p_{H_2O}}{1 + C \cdot \exp\left[-\frac{H}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO}} \quad (4.15)$$

Adotando a formação de gás carbônico a partir de monóxido de carbono e oxigênio monoatômico adsorvidos (Equação 4.14) como a etapa determinante da taxa de reação e, portanto, irreversível, tem-se que a taxa de reação é dada pela Equação 4.16.

$$r'' = \frac{A \cdot C' \cdot C_2 \cdot \exp\left[-\frac{E_a + H' + H_2}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{\left(C' \cdot \exp\left[-\frac{H'}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO} + C_2 \cdot \exp\left[-\frac{H_2}{R \cdot T}\right] \cdot p_{H_2O}\right)^2} \quad (4.16)$$

No entanto, se a etapa determinante for a adsorção de CO (Equação 4.13) nos sítios ativos vazios do catalisador, a taxa de reação será dada pela Equação 4.17.

$$r' = \frac{A \cdot C_2 \cdot C_3 \cdot \exp\left[-\frac{E_a + H_2 + H_3}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{C_2 \cdot C_3 \cdot \exp\left[-\frac{H_2 + H_3}{R \cdot T}\right] \cdot p_{H_2O} + C_2^2 \cdot C_3 \cdot \exp\left[-\frac{2 \cdot H_2 + H_3}{R \cdot T}\right] \cdot p_{H_2O}^2 + 1} \quad (4.17)$$

No Apêndice E há um detalhamento de como as Equações 4.12, 4.15, 4.16 e 4.17 foram obtidas.

Os ajustes dos dados de reação às equações da taxa foram realizados para os catalisadores de cobre com o auxílio do *software* Statistica. No total foram coletados 56 pontos para cada tipo de catalisador: 5% Cu/NFC e 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, apenas parte desses dados experimentais foi utilizada nos ajustes. Os pontos experimentais em que a conversão de monóxido de carbono foi maior que 10% foram descartados, já que nosso reator de leito fixo foi considerado diferencial, como explicado no Apêndice A.

Em cada ponto experimental temos: a temperatura reacional, as pressões parciais de água e CO calculadas a partir da vazão molar de ambos na saída do reator (Equação 3.20) e a taxa de reação experimental calculada a partir da conversão, da vazão molar de CO e da massa do catalisador (Equação 3.15).

Como foi dito anteriormente, os dados com conversão superior a 10% foram desconsiderados. Restaram apenas 36 pontos para o catalisador de cobre suportado em alumina. Já para cobre suportado em NFC, somente um ponto foi desconsiderado. Os resultados de ajuste obtidos estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Parâmetros obtidos por ajuste não linear dos dados de taxa de reação às equações teoricamente obtidas

<b>Equação 4.9</b>	<b>A</b>	<b>Ea (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>α1</b>		<b>α2</b>		<b>R<sup>2</sup></b>
5% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,31.10 <sup>-10</sup>	86,05	4,14		5,94		0,8408
5% Cu/NFC	0,34	69,80	0,64		- 0,02		0,9053
<b>Equação 4.12</b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>Ea<sub>1</sub> (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>A<sub>2</sub></b>		<b>Ea<sub>2</sub> (kJ/mol)</b>		<b>R<sup>2</sup></b>
5% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,09.10 <sup>-6</sup>	19,35	57,46		42,55		0,2869
5% Cu/NFC	0,2016	69,39	0,1317		70,09		0,9036
<b>Equação 4.15</b>	<b>A</b>	<b>Ea (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>C</b>		<b>H (kJ/mol)</b>		<b>R<sup>2</sup></b>
5% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,86.10 <sup>-6</sup>	26,67	1,50		41,01		0,2811
5% Cu/NFC	0,0122	65,77	17,2		135,04		0,7309
<b>Equação 4.16</b>	<b>A</b>	<b>Ea (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>C'</b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>H'</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
5% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,300	49,02	850,4	3,25.10 <sup>-4</sup>	18,50	- 29,84	0,2321
5% Cu/NFC	9,24	72,21	0,80	0,95	- 2,76	0,60	0,8883
<b>Equação 4.17</b>	<b>A</b>	<b>Ea (kJ.mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>3</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
5% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,17.10 <sup>-8</sup>	-11,02	- 0,49	- 6,45	2,06	29,65	0,4656
5% Cu/NFC	0,403	75,40	-1,68.10 <sup>-4</sup>	- 6,24	-16,79	-100,91	0,8880

Observando os valores de  $R^2$  apresentados (Tabela 4.5), pode-se dizer qual das equações de taxa desenvolvidas explica melhor os dados experimentais. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) é uma medida da qualidade do modelo em relação à sua habilidade de estimar corretamente os valores da variável resposta, no caso a taxa de reação ( $r$ ). Tal coeficiente assume valores entre 0 e 1 e, quanto maior, mais explicativo é o modelo.

Não foram obtidos bons ajustes das equações para os dados de reação sobre 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indicando que nenhum dos mecanismos aqui propostos representa a atividade desse catalisador na WGS. Apenas a Lei de Potências (Equação 4.9) se ajustou razoavelmente aos dados experimentais ( $R^2 = 0,8408$ ). Entretanto, os valores de ordem de reação obtidos foram muito altos, 4,14 e 5,94, os quais provavelmente estão incorretos, já que normalmente a soma das ordens varia entre -3 e 3. Como sabemos, a Lei de Potências é uma generalização e não nos permite afirmar nada sobre o mecanismo da reação, apenas inferir valores de fator pré-exponencial e energia de ativação. Nesse caso a energia de ativação da reação foi determinada como sendo 86,05 kJ/mol.

A falta de ajuste dos dados referentes ao catalisador 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ter sido causada pela menor quantidade de pontos experimentais (36 pontos). Desses dados, 78% foram obtidos em apenas quatro temperaturas reacionais: 125, 150, 175 e 200 °C, ou seja, houve uma concentração dos pontos em uma estreita faixa de temperatura, o que afetou de maneira negativa os ajustes não lineares às equações da taxa.

Os resultados de ajuste dos dados de reação sobre o catalisador 5% Cu/NFC foram bons para quase todas as equações avaliadas. A maior quantidade de dados experimentais (55 pontos) em uma faixa mais ampla de temperaturas reacionais (125 – 300 °C) dá confiabilidade aos ajustes obtidos. O melhor coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9036$ ) foi obtido para a Equação 4.12, como já havia proposto Li et al. (2000). Isso permite afirmar que o mecanismo da WGS sobre Cu/NFC é do tipo redox de cooperação, dado pelas Equações 4.10 e 4.11. Através do ajuste à Lei de Potências (Equação 4.9) também foi possível determinar a ordem aparente da reação em relação aos reagentes, sendo 0,64 para o monóxido de carbono e aproximadamente zero para a água, enquanto a energia de ativação aparente foi 69,80 kJ/mol.

A Equação 4.17 não se ajustou bem para ambos os catalisadores e, além disso, foram obtidos valores negativos de  $C_2$  e  $C_3$ , o que não tem significado físico.

Portanto, na faixa de temperatura estudada, entre 125 e 300 °C, as energias de ativação aparentes da WGS foram de 86,05 kJ/mol para catalisadores de 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 69,80 kJ/mol para 5% Cu/NFC, as quais foram estimadas através do ajuste não linear dos dados de reação à Lei de Potências.

O trabalho de Grenoble et al. (1981) apresenta uma energia de ativação aparente de  $55,7 \pm 3,3$  kJ/mol para 10% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, valor que foi avaliado em uma faixa de temperatura de 50 a 300 °C. Tal resultado difere significativamente do obtido neste trabalho para 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a energia de ativação aqui obtida foi 54% maior. Cumpre ressaltar que foi avaliada uma pequena faixa de temperatura e que o teor metálico foi simplesmente a metade daquele empregado por Grenoble e seus colaboradores.

Além disso, Grenoble et al. (1981) avaliaram a influência do suporte para catalisadores de platina, de modo que platina suportada em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> têm praticamente a mesma energia de

ativação aparente ( $82,0 \pm 5,4$  kJ/mol e  $79,9 \pm 3,3$  kJ/mol, respectivamente). No entanto, há um aumento significativo nesse valor, de aproximadamente 30%, quando o catalisador é Pt/C. Esse resultado também difere do obtido no presente trabalho para os catalisadores de cobre. Foi observado aqui que a alteração do suporte, passando de alumina para nanofibras de carbono, representa uma diminuição de quase 20% na energia de ativação aparente.

A Tabela 4.6 apresenta um comparativo entre as energias de ativação aparentes obtidas por diversos pesquisadores, os quais estudaram a WGSR utilizando catalisadores de cobre e também de platina, em diversos suportes. Cabe ressaltar que os valores foram determinados em diferentes condições de operação, sendo  $T$  a temperatura na qual as medidas de ordem de reação foram feitas. Apenas Ovesen et al. (1996), Koryabkina et al. (2003) e Phatak et al. (2007) consideraram a inibição causada pelos produtos da reação ( $H_2$  e  $CO_2$ ), resultando em maiores valores para as constantes aparentes da taxa.

Tabela 4.6: Parâmetros cinéticos apresentados na literatura para a WGSR

Catalisador	T (°C)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Ordem de reação				Referência
			CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
5%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125-300	86	-	-	-	-	Este trabalho
5%Cu/NFC	125-300	70	0,6	0,0	-	-	Este trabalho
1%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	285	68	0,06	1,0	-0,44	-0,1	Phatak et al., 2007
1%Pt/CeO <sub>2</sub>	200	75	-0,03	0,44	-0,38	-0,1	Phatak et al., 2007
40%CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190	79	0,8	0,8	-0,9	-0,9	Koryabkina et al., 2003
8%CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	62	0,9	0,8	-0,7	-0,8	Koryabkina et al., 2003
8%CuO/CeO <sub>2</sub>	240	56	0,9	0,4	-0,6	-0,6	Koryabkina et al., 2003
2%Cu/Ce(10%La)O <sub>x</sub> <sup>a</sup>	175-300	30	0	1	-	-	Li et al., 2000
2%Cu/Ce(10%La)O <sub>x</sub> <sup>b</sup>	175-300	19	1	0	-	-	Li et al., 2000
40%CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180-220 <sup>c</sup>	87	1 <sup>d</sup>	1,4	-0,7	-0,9	Ovesen et al., 1996
Cu (111)	340	71	0,5-1	0	-	-	Campbell e Daube, 1987
10%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	130	56	0,30	0,38	-	-	Grenoble et al., 1981

a – razão molar  $CO:H_2O = 1,5$ ;

b – razão molar  $H_2O:CO = 12,5$ ;

c – pressão de 5 bar no sistema reacional;

d – a ordem de reação aparente do CO foi fixada como unitária.

Observa-se na Tabela 4.6 que as ordens de reação em relação aos componentes apresentam valores entre -0,9 e 1,4 e são diferentes de um trabalho para outro, acontecendo o mesmo com as energias de ativação. Os maiores valores de  $E_a$  foram obtidos neste trabalho e por Ovesen et al. (1996).

Resultados semelhantes aos observados para o catalisador 5% Cu/NFC já tinham sido obtidos por Campbell e Daube (1987) ao investigarem a cinética da WGSR na superfície de um cristal Cu (111). Tem-se, então, que o catalisador aqui estudado se comportou de maneira semelhante ao metal puro. Ou seja, o suporte exerceu pouca influência no desempenho catalítico do material, afinal não existem interações entre o metal e as NFC. Isso está também em concordância com os resultados obtidos por Difração de Raios X, já que os cristalitos de óxido cúprico identificados na amostra de cobre suportado em nanofibras de carbono (Figura 4.4) indicam a presença de partículas metálicas grandes. Tal constatação se confirma pelos baixos valores de conversão obtidos (Figura 4.6), pois maiores partículas metálicas representam menor exposição do metal e menor atividade do catalisador.

Portanto, conclui-se que as partículas maiores de cobre identificadas por DRX, as quais são responsáveis pela baixa atividade catalítica do sólido, fazem com que o catalisador se comporte como metal puro e seus parâmetros cinéticos sejam semelhantes aos obtidos para Cu (111) por Campbell e Daube (1987).

Koryabkina et al. (2003) relataram que, nas condições reacionais estudadas por eles, a taxa da WGSR sobre catalisadores de cobre é função da taxa da reação direta ( $r_1$ ),  $r = r_1(1 - \beta)$ , sendo  $r_1 = k_1[CO]^{0,8}[H_2O]^{0,8}[CO_2]^{0,7}[H_2]^{0,8}$  e  $\beta$  a aproximação do equilíbrio, ou seja,  $\beta = [CO_2][H_2]/(K[CO][H_2O])$ , onde  $K$  é a constante de equilíbrio. A expressão obtida indica uma forte inibição na taxa da reação direta pelo dióxido de carbono e pelo hidrogênio. Os autores propuseram o mecanismo redox para explicar a cinética, sendo  $CO * + O * \rightleftharpoons CO_2 * + *$  (semelhante à Equação 4.14) a etapa determinante da taxa.

Isso não condiz com os resultados obtidos no presente trabalho, já que a Equação 4.15, resultante quando a formação de  $CO_2$  é a etapa determinante, não se ajustou bem aos dados de reação aqui obtidos, como visto na Tabela 4.5. Essa divergência pode ter ocorrido devido às

diferentes condições reacionais empregadas: no reator aqui estudado só há alimentação de CO e H<sub>2</sub>O, enquanto Koryabkina e colaboradores alimentam também CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Segundo esses autores, a taxa reportada, sem considerar a inibição dos produtos, tende a ser muito distante dos valores nas condições de interesse para células a combustível.

Phatak et al. (2007) também consideraram a inibição da WGSR pelos produtos e modelaram a cinética da reação para catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> considerando dois mecanismos: redox e redox modificado, no qual CO adsorvido reage com OH adsorvido para gerar CO<sub>2</sub> e hidrogênio atômico na superfície. Ambos os modelos explicaram os dados cinéticos de reação que eles obtiveram experimentalmente.

#### 4.5. Testes com Corrente Elétrica

A corrente elétrica é o deslocamento de cargas que ocorre no material condutor quando existe uma diferença de potencial elétrico entre suas extremidades, sendo válida a Lei de Ohm (Equação 4.18).

$$E = R \cdot I \quad (4.18)$$

Nessa equação,  $E$  é a tensão dada em volts,  $R$  é a resistência elétrica em ohms e  $I$  é a corrente elétrica em ampères. Desse modo a razão entre a tensão aplicada ao sistema e a corrente elétrica que passa por ele é constante e igual à resistência elétrica.

Durante os testes com corrente elétrica, observou-se que quando o suporte macroscópico à base de nanofibras de carbono era comprimido, ocorria uma compactação da estrutura e, conseqüentemente, a resistência elétrica do monólito diminuía. Portanto, o catalisador precisou ser ajustado no interior do reator com uma pequena folga em relação às suas paredes internas, evitando assim a compactação e a formação de um curto circuito, ou seja, um circuito com resistência nula. Sendo assim, as pastilhas de nanofibras de carbono foram cortadas com diâmetro de 18 mm, um pouco menor que o diâmetro interno do reator de 20 mm.

Os testes para avaliar a influência da corrente elétrica na conversão de CO foram realizados sobre catalisadores de níquel suportados em nanofibras de carbono, utilizando

aproximadamente 600 mg de catalisador nas condições padrão de reação, ou seja, razão molar  $H_2O:CO$  de 5,43 e temperatura reacional de 300 °C.

A aplicação de correntes elétricas foi feita através da inserção de um potencial elétrico entre os eletrodos do sistema. Um dos eletrodos consistiu em uma haste de latão posicionada em sentido longitudinal ao reator e cravada no centro dos monólitos de NFC, enquanto o outro eletrodo, o eletrodo massa, foi a própria parede de cobre do reator. O potencial aplicado foi tal que garantisse uma variação na corrente elétrica entre -1,40 e 1,40 A, conhecendo a resistência mecânica do sistema. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.11 e mostram que a corrente elétrica não tornou o catalisador mais ativo, uma vez que a conversão de monóxido de carbono oscilou entre valores bem próximos àquele obtido sem a passagem de corrente elétrica, ou seja, 10%.

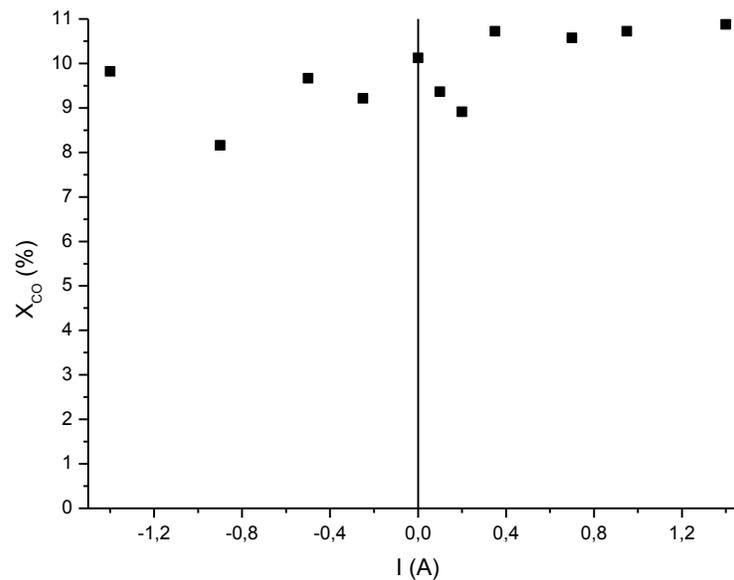


Figura 4.11: Variação na conversão de CO com a aplicação de corrente elétrica em 5% Ni/NFC a 300 °C e razão molar  $H_2O:CO = 5,43$ .

Pelos resultados apresentados na Figura 4.11 podemos dizer que a aplicação de corrente elétrica não alterou o comportamento do catalisador de maneira significativa, além de não ter melhorado a atividade do material na reação de interesse, a WGSR.

Outra observação foi em relação ao comportamento da resistência entres os eletrodos do sistema ( $R$ ) com o aumento da temperatura reacional ( $T$ ), como apresentado na Figura 4.12.

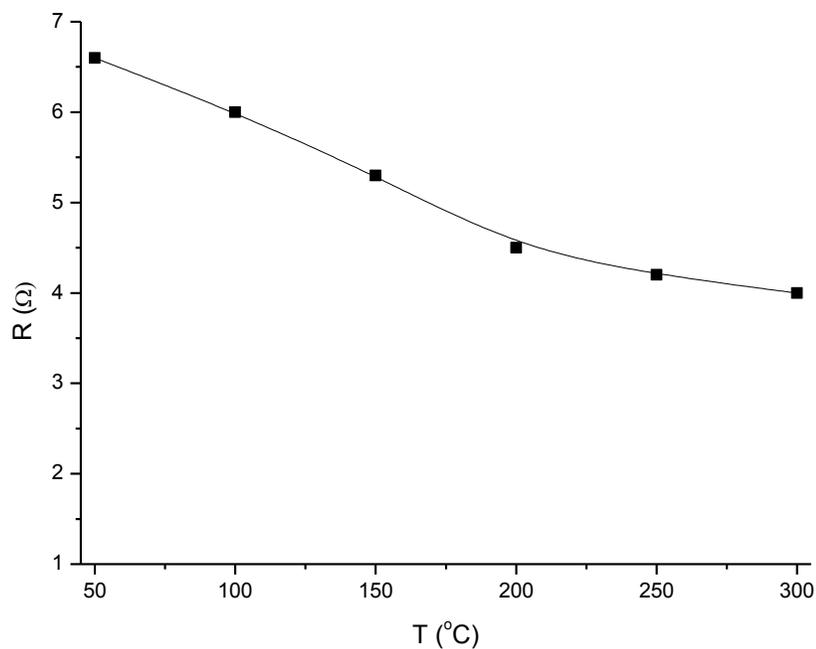


Figura 4.12: Variação de  $R$  com a temperatura reacional para 5% Ni/NFC sob fluxo de He.

Analisando essa figura, observa-se que a resistência elétrica diminuiu com o aumento de  $T$ . Esses resultados foram obtidos para o catalisador de 5% Ni/NFC sob fluxo de hélio.

## 5. CONCLUSÕES

Dentre os catalisadores testados: 5% Ni/NFC, 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% Cu/NFC e 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aquele que apresentou os melhores resultados nos testes catalíticos da WGSR foi o cobre suportado em alumina. Níquel suportado em alumina se mostrou praticamente inativo na faixa de temperatura avaliada (entre 200 e 300 °C). Enquanto isso, Ni/NFC e Cu/NFC apresentaram conversões de monóxido de carbono semelhantes para as temperaturas reacionais estudadas.

Os metais suportados em nanofibras de carbono tiveram baixas atividades devido à hidrofobicidade do suporte, que dificulta a adsorção da água e, conseqüentemente, a reação de deslocamento de gás d'água. Além disso, foi observado por DRX que as partículas metálicas são maiores nos catalisadores à base de NFC, o que representa menor exposição metálica e menor atividade catalítica. Sabe-se ainda que catalisadores à base de NFC apresentam baixa interação metal/suporte.

Entretanto, catalisadores suportados no material com maior área superficial ( $\gamma$ -alumina) não apresentam, necessariamente, maior atividade na reação de deslocamento de gás d'água. O que aconteceu para o níquel, já que Ni/NFC apresentou maior atividade do que Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Níquel suportado em  $\gamma$ -alumina foi pouco ativo devido à alta dispersão do metal no suporte, verificada por DRX. Partículas muito pequenas de níquel dificilmente são reduzidas pelo hidrogênio, de modo que as condições de redução, principalmente a temperatura empregada, podem ter sido insuficientes para garantir a ativação do metal. Enquanto isso, o cobre é mais facilmente reduzido e as condições de redução empregadas provavelmente foram suficientes para ativar o metal. A alta dispersão de cobre na alumina representou maior exposição do metal na superfície catalítica e, conseqüentemente, maior atividade, confirmada pelas altas conversões de CO obtidas. Além disso, a menor atividade de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é explicada, segundo Grenoble et al. (1981), pela alta estabilidade do intermediário de reação CO-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que dificulta a formação dos produtos da reação.

Avaliando a razão molar entre os reagentes (H<sub>2</sub>O:CO) para os catalisadores de cobre através da variação da temperatura de saturação da água, observou-se que maiores valores

dessa variável tenderam a favorecer a WGSR para o catalisador Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Enquanto isso, para o catalisador Cu/NFC a influência da quantidade de água alimentada foi pequena e não foi possível observar tendência entre a variação de  $X_{CO}$  e  $T_{sat}$ . Deve-se considerar nesse caso a hidrofobicidade do suporte e a estreita faixa de variação das conversões de CO. Cobre suportado em NFC apresentou maior atividade quando  $T_{sat}$  foi a menor estudada e a razão molar dos reagentes (H<sub>2</sub>O:CO) foi 3,05.

Ao se variar a pressão parcial de monóxido de carbono, mantendo-se fixa a pressão parcial de água em 31,26 kPa, observa-se que o aumento em  $p_{CO}$  favoreceu a WGSR para o catalisador 5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No caso do catalisador de 5% Cu/NFC,  $X_{CO}$  praticamente não se alterou com as variações em  $p_{CO}$  nas temperaturas reacionais estudadas.

A partir do balanço molar dos compostos presentes no sistema reacional, admitimos que houve formação de coque em quantidades muito pequenas. Entretanto, essa formação pode não ter ocorrido e a quantidade associada ao coque corresponderia a erros experimentais.

Assumindo mecanismo redox para a WGSR foram propostas algumas equações de taxa. Ajustes não lineares das velocidades de reação medidas experimentalmente às equações propostas permitiram determinar os parâmetros cinéticos para o catalisador de Cu/NFC. O mecanismo da WGSR sobre esse catalisador é do tipo redox de cooperação, como apresentado por Li et al. (2000).

Nas condições reacionais estudadas, a energia de ativação aparente para 5% Cu/NFC foi de 69,80 kJ/mol e as ordens de reação aparentes em relação ao CO e à água foram 0,64 e -0,02, respectivamente. Resultados semelhantes a esses já tinham sido obtidos para Cu (111) por Campbell e Daube (1987), sugerindo que há pouca influência do suporte no desempenho catalítico de Cu/NFC. Tal fato condiz com a identificação por DRX de partículas maiores de cobre, as quais fizeram com que o material se comportasse de maneira semelhante ao metal puro e causaram menor atividade catalítica do sólido.

Os testes com corrente elétrica permitiram concluir que essa variável não influencia a atividade catalítica do níquel suportado em nanofibras de carbono. Entretanto, esse estudo deve ser estendido para o cobre, e outros valores de correntes elétricas devem ser testados.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura permitiram observar a morfologia das nanofibras de carbono e dos catalisadores nelas suportados, porém imagens com maior resolução obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) são necessárias para melhor avaliar a superfície desses sólidos, assim como daqueles à base de alumina. Os modernos aparelhos de MET têm elevada resolução e permitem distinguir partículas com dimensões da ordem de 0,2 nm. Segundo Figueiredo e Ribeiro (1989), a observação de partículas metálicas por MET tem a vantagem de fornecer imagens mais minuciosas da realidade, permitindo determinar a distribuição de tamanhos das diferentes partículas.

Além disso, a caracterização por Difração de Raios X dos catalisadores reduzidos poderá ser feita e seus resultados serão comparados aos apresentados neste trabalho para catalisadores calcinados. Desse modo, será possível avaliar se a temperatura e o tempo de redução foram suficientes para reduzir os agentes ativos à forma metálica. A técnica de DRX também pode ser utilizada para caracterizar os catalisadores após a reação e avaliar como o material foi alterado.

Uma sugestão é quantificar a área superficial metálica dos catalisadores testados. Tal caracterização acrescentará muito aos resultados, pois permitirá quantificar os mols de CO consumidos por unidade de área metálica, ou seja, calcular a taxa de giro (TOR). Uma busca preliminar na literatura nos permite afirmar que a quimissorção de  $N_2O$  seria a técnica mais adequada nos casos em que o metal catalisador é cobre (KORYABKINA et al., 2003; FIGUEIREDO et al., 2005; CHEN et al., 2008).

Recomenda-se que seja feita a quimissorção de hidrogênio sobre os catalisadores utilizados, a fim de se analisar se a temperatura de redução empregada foi suficiente para ativar os metais. Através de uma Redução à Temperatura Programada (RTP) verifica-se se há consumo de  $H_2$  e com isso é possível inferir se o metal foi reduzido nas condições de ativação utilizadas.

Outra sugestão é que o suporte de nanofibras de carbono seja tratado previamente, levando a um maior aproveitamento das suas ótimas características estruturais. Uma forma de

melhorar o desempenho desse material seria o tratamento para reduzir sua hidrofobicidade, lavando-o em ácido nítrico concentrado antes da impregnação do metal, assim como foi feito com o feltro antes da reação de síntese das NFC. Isso irá, provavelmente, aumentar a atividade catalítica do metal suportado em NFC na reação de deslocamento de gás d'água.

Sugere-se também a realização de testes catalíticos em que os produtos da reação de deslocamento de gás d'água sejam alimentados ao reator. Assim, será possível considerar os efeitos da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  na taxa de reação.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.
- BOISEN, A. et al. Support effects and catalytic trends for water gas shift activity of transition metals. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 315, p. 163-170, 2010.
- BOLLMANN, L. et al. Effect of Zn addition on the water-gas shift reaction over supported palladium catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 257, p. 43-54, 2008.
- CAMPBELL, C. T.; DAUBE, K. A. A surface science investigation of the water-gas shift reaction on Cu (111). *Journal of Catalysis*, v. 104, p. 109-119, 1987.
- CHEN, W-H.; HSIEH, T-C.; JIANG, T. L. An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction. *Energy Conversion and Management*, v. 49, p. 2801-2808, 2008.
- COSTA, A. C. F. M. et al. Preparation of nanostructured NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysis by combustion reaction. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 15, p. 4871-4875, 2006.
- DISSANAYAKE, D. et al. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 132, n. 1, p. 117-127, 1991.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- FIGUEIREDO, R. T. et al. Effect of low steam/carbon ratio on water gas shift reaction. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 671-675, 2005.
- FUENTES, E. M. *Avaliação de catalisadores na reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água*. Dissertação (mestrado), UFBA, Salvador – BA, 108 p., 2006.
- FURTADO, J. L. B. *Desenvolvimento de um novo catalisador monolítico à base de nanofibras de carbono para a produção de combustíveis limpos através da síntese de Fischer-Tropsch*. Tese (doutorado), INPE, São José dos Campos – SP, 151 p., 2009.
- GRENOBLE, D. C.; ESTADT, M. M.; OLLIS, D. F. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction. *Journal of Catalysis*, v. 67, p. 90-102, 1981.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Plenum Press, New York, 1992.

- GUNAWARDANA, P. V. D. S.; LEE, H. C.; KIM, D. H. Performance of copper-ceria catalysts for water gas shift reaction in medium temperature range. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 1336-1341, 2009.
- HAMMER, N. et al. Au-TiO<sub>2</sub> catalysts stabilized by carbon nanofibres. *Catalysis Today*, v. 122, p. 365-369, 2007a.
- HAMMER, N. et al. Au-TiO<sub>2</sub> catalysts on carbon nanofibres prepared by deposition-precipitation and from colloid solutions. *Catalysis Today*, v. 123, p. 245-256, 2007b.
- HUBER, F. et al. Nanocrystalline Cu-Ce-Zr mixed oxide catalysts for water-gas-shift: Carbon nanofibers as dispersing agent for the mixed oxide particles. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 71, p. 7-15, 2007.
- KORYABKINA, N. A. et al. Determination of kinetic parameters for the water-gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications. *Journal of Catalysis*, v. 217, p. 233-239, 2003.
- LI, Y.; FU, Q.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 27, p. 179-191, 2000.
- LING, P.; LI, D.; WANG, X. Supported CuO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as heterogeneous catalyst for synthesis of diaryl ether under ligand-free conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 357, p. 112-116, 2012.
- LOUIS, B. et al. Carbon nanofibers grown over graphite supported Ni catalyst: relationship between octopus-like growth mechanism and macro-shaping. *Topics in Catalysis*, v. 45, n. 1-4, p. 75-80, 2007.
- LU, G. Q. et al. Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 314, p. 589-603, 2007.
- LUND, C. R. F. *Water-gas shift kinetics over iron oxide catalysts at membrane reactor conditions*. Final Report to the United States Department of Energy, DOE Award No: DE-FG2699-FT40590, 2002.
- MARIÑO, F. et al. Optimized CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for COPROX reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 1345-1353, 2008.
- MINDRUP, R. The analysis of gases and light hydrocarbons by gas chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, v. 16, p. 380-389, 1978.
- OVESEN, C. V. et al. A microkinetic analysis of the water-gas shift reaction under industrial conditions. *Journal of Catalysis*, v. 158, p. 170-180, 1996.

- PAZMIÑO, J. H. et al. Metallic Pt as active sites for the water-gas shift reaction on alkali-promoted supported catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 286, p. 279-286, 2012.
- PHAM-HUU, C. et al. *French pat. 0115178*, 2001.
- PHATAK, A. A. et al. Kinetics of the water-gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria. *Catalysis Today*, v. 123, p. 224-234, 2007.
- RATNASAMY, C.; WAGNER, J. P. Water gas shift catalysis. *Catalysis Reviews*, v. 51, n. 3, p. 325-440, 2009.
- SANCHES, S. G. *Síntese e caracterização de catalisadores baseados em Cu usados na reforma a vapor do metanol*. Dissertação (mestrado), PUC-Rio, Rio de Janeiro – RJ, 109 f., 2009.
- SANTOS, A. C. S. F. *Efeito do teor de CeO<sub>2</sub> em catalisadores de Pt/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para as reações de oxidação parcial e reforma do metano*. Tese (Doutorado), UFSCAR, São Carlos – SP, 147 p., 2005.
- SANTOS, P. T. A. et al. Efeito do tipo de combustível na síntese do catalisador de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para a reação de deslocamento do gás água (WGSR). In: *17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu – PR, 2006.
- SANTOS, P. T. A. et al. Síntese do catalisador NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para reação de deslocamento de vapor d'água (WGSR). In: *51º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Salvador – BA, 2007.
- SILVA, A. L. M. *Estudo do efeito da adição de Au, Pd e Pt em catalisadores Cu/CeO<sub>2</sub> aplicados à reação de deslocamento gás-água a baixa temperatura*. Tese (doutorado), UFSCAR, São Carlos – SP, 138 f., 2008a.
- SILVA, L. C. *Otimização da produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano em reator com membrana laboratorial*. Dissertação (mestrado), PPG-EQ, UFU, Uberlândia – MG, 168 f., 2008b.
- SJARDIN, M.; DAMEN, K. J.; FAAIJ, A. P. C. Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector. *Energy*, v. 31, p. 2523-2555, 2006.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. van; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da Engenharia Química*. LTC, Rio de Janeiro – RJ. Traduzido por QUEIROZ, E. M. e PESSOA, F. L., 2007.
- SUN, J. et al. Ni-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed N-alkylation of amines with alcohols. *Catalysis Communications*, v. 24, p. 30-33, 2012.
- VIEIRA, R. et al. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. *Química Nova*, v. 26, n. 5, p. 665-669, 2003.

- VIEIRA, R. et al. Decomposição catalítica da hidrazina sobre irídio suportado em compósitos à base de nanofibras de carbono para propulsão espacial. Testes em Condições Reais. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 42-45, 2005.
- WIKIPÉDIA. *Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente*. Disponível em: [http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectrometria\\_de\\_Plasma\\_ICP](http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectrometria_de_Plasma_ICP). Acesso em: 18 de maio de 2012.
- YU, Z. et al. Role of surface oxygen in the preparation and deactivation of carbon nanofiber supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Topics in Catalysis*, v. 45, n. 1-4, p. 69-74, 2007.

## APÊNDICE A

### Reatores Integrais e Diferenciais

Estritamente falando, os reatores integrais não podem ser tratados como diferenciais, pois para isso é necessário que a variação da conversão no leito do reator seja realmente muito pequena, a ponto de ser considerada apenas uma variação diferencial, algo que não ocorre na prática. Assim, o reator que opera com fluxo uniforme de gás no leito, sem formação de caminhos preferenciais e com temperatura uniforme pode, quando muito, ser considerado um reator de leito fixo ideal.

O tratamento matemático da taxa de reação em um reator de leito fixo, também conhecido como reator integral, é diferente daquele para um reator diferencial. No caso de um reator de leito fixo, que opera em condições de fluxo e temperatura uniformes no leito, a equação do reator é dada como apresentado a seguir.

$$W = F_A^0 \int_0^X \frac{dX}{-r_A} \quad (\text{A.1})$$

Para que um reator de leito fixo possa ser considerado diferencial é necessário que as massas de catalisador calculadas pelas Equações 3.15 e A.1 sejam iguais, dentro do erro experimental do sistema reacional avaliado.

A conversão real de qualquer reagente em uma determinada reação é denotada por  $X$ . Considera-se que  $X$  é dada para um reator integral e que a conversão utilizada para o cálculo da taxa de reação, assumindo que o reator opera de maneira diferencial, é apenas uma conversão média ( $\bar{X}$ ). Assim, pode-se igualar as Equações 3.15 e A.1 e obter a Equação A.2. Na qual  $-\bar{r}_A$  é a expressão algébrica para a taxa de reação baseada no valor médio da conversão.

$$\frac{F_A^0 \cdot \bar{X}}{-\bar{r}_A} = F_A^0 \int_0^X \frac{dX}{-r_A} \quad (\text{A.2})$$

Resolvendo a equação (A.2) para uma reação de primeira ordem, por exemplo, obtém-se a Equação A.3, cuja solução é a Equação A.4.

$$\frac{\bar{X}}{k \cdot C_A^0 \cdot (1 - \bar{X})} = \int_0^X \frac{dX}{k \cdot C_A^0 \cdot (1 - X)} \quad (\text{A.3})$$

$$\bar{X} = \frac{\ln(1 - X)}{\ln(1 - X) - 1} \quad (\text{A.4})$$

A solução da Equação A.4 para vários valores de conversão resulta em valores de conversão média que um reator diferencial teria para uma mesma massa de catalisador utilizada em um reator real integral. Esses valores são apresentados na Tabela A.1 para reações de ordem 1, 2, 0, -1 e -2, sendo que outros valores podem ser obtidos para outras ordens de reação.

Tabela A.1: Comparação dos valores de  $\bar{X}$  e  $X$  para um reator de leito fixo considerado operando em condições diferenciais de reação

Conversão real (X)	Conversão média ( $\bar{X}$ )				
	Ordem 1	Ordem 2	Ordem 0	Ordem -1	Ordem -2
0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
0,10	0,10	0,09	0,10	0,11	0,12
0,15	0,14	0,13	0,15	0,17	0,2
0,20	0,18	0,17	0,20	0,24	>1,0
0,25	0,22	0,21	0,25	0,32	
0,30	0,26	0,24	0,30		
0,35	0,30	0,28	0,35		
0,40	0,34	0,31	0,40		
0,50	0,41	0,38	0,50		
0,60	0,48	0,45	0,60		

Sabe-se que para a maioria das reações que ocorrem na superfície de catalisadores sólidos a ordem de reação está entre -1 e 1. Observa-se na Tabela A.1 que quanto maior a ordem de reação menor devem ser as conversões para que os valores reais sejam próximos dos médios.

No caso particular em que a reação é de ordem zero, ambas as análises apresentam o mesmo resultado ( $\bar{X} = X$ ), como mostrado na Tabela A.1.

Além disso, a temperatura do reator variando no intervalo de  $\pm 1$  °C resulta em um erro de até 20% nas medidas cinéticas. De modo que, quando a ordem da reação é desconhecida, reatores diferenciais podem ser seguramente tratados como integrais até conversões de 10%.

Conclui-se, portanto, que reatores de leito fixo só podem ser tratados como reatores diferenciais se os dados de reação forem obtidos com conversões abaixo de 10% na maioria dos casos, sendo que em alguns experimentos a conversão poderá ser de até 25%.

Essa análise se faz necessária para justificar o tratamento dos dados feito como se o regime de reação fosse diferencial, mesmo utilizando um reator integral. Tal consideração é válida, uma vez que dentro da faixa de conversões estudada ambos os reatores apresentam o mesmo resultado.



## APÊNDICE B

### Isotermas de Adsorção e Dessorção

A informação mais valiosa no estudo da fissorção é a isoterma de adsorção, que constitui em um gráfico da quantidade adsorvida *versus* pressão relativa ( $P/P_0$ ), em que  $P_0$  é a pressão de saturação da substância adsorvida à temperatura do ensaio.

A isoterma é uma curva contínua, sem saltos, refletindo assim o comportamento da adsorção que é um processo dinâmico sem intermitências. De acordo com Figueiredo e Ribeiro (1989), as isotermas estão classificadas em seis tipos característicos, representados na Figura B.1.

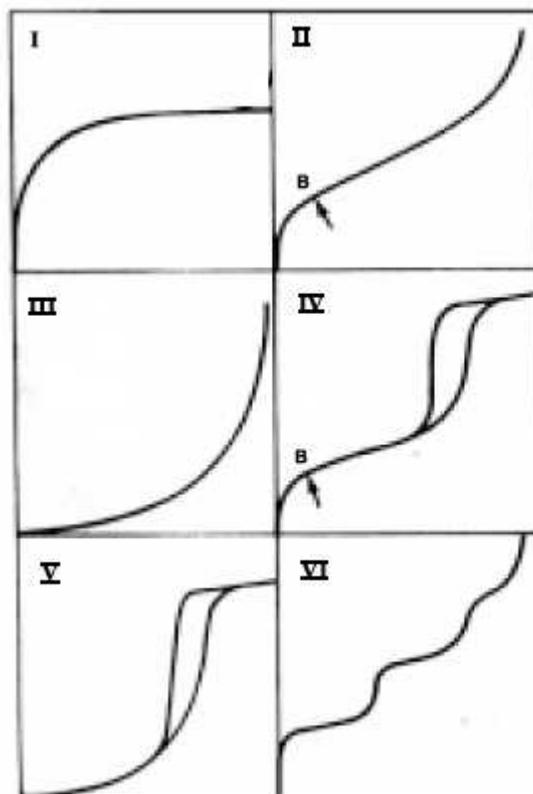


Figura B.1: Comportamento típico de cada grupo de isotermas de adsorção (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

As isotermas do tipo I atingem um valor máximo, sem apresentar inflexões, quando a pressão relativa tende a 1. Observa-se que o gradiente ocorre em regiões de baixa pressão. O valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida. Elas são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como por exemplo, carvões ativos e peneiras moleculares (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

As isotermas do tipo II e III correspondem à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, já que a quantidade adsorvida tende para infinito quando  $P/P_0$  tende a 1. Elas ocorrem quando os sólidos não são porosos ou são macroporosos. No grupo II elas apresentam uma inflexão em regiões de baixa pressão e um aumento significativo na adsorção a elevadas pressões (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Já a isoterma tipo III é no formato convexo e é oriunda da adsorção em sítios ativos de baixo potencial.

Quando o sólido é mesoporoso, poros com diâmetro entre 2 e 50 nm, as isotermas são do tipo IV e V, correspondente às do tipo II e III. Verifica-se que há histerese nas curvas, isto é, a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, ou seja, não há reversibilidade. Isso acontece porque nos sólidos mesoporosos ocorre o fenômeno da condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Segundo esses autores, as isotermas do tipo III e V são pouco frequentes.

Já a isoterma do tipo VI apresenta formato em degraus. Ela ocorre quando as superfícies são uniformes e não porosas, e representa uma adsorção camada a camada (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

A seguir estão apresentadas as isotermas obtidas para os suportes empregados nesse trabalho, os quais foram caracterizados no equipamento de adsorção ASAP 2020 da Micromeritics localizado no LEPAC-FEQ-Unicamp.

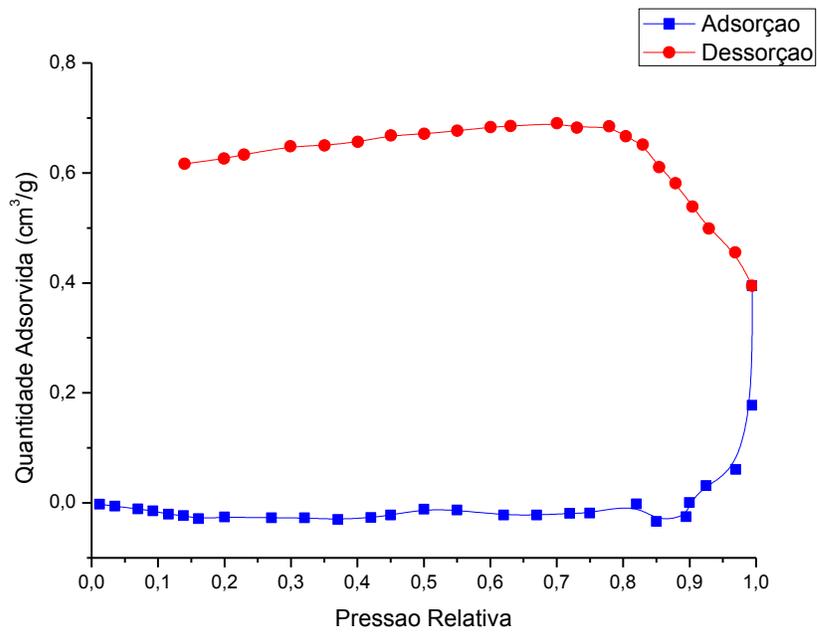


Figura B.2: Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para o feltro de grafite.

As isotermas do feltro de grafite (Figura B.2) apresentam formato atípico. Isso acontece porque a área superficial do material é extremamente baixa ( $< 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ), inferior ao limite de detecção do equipamento.

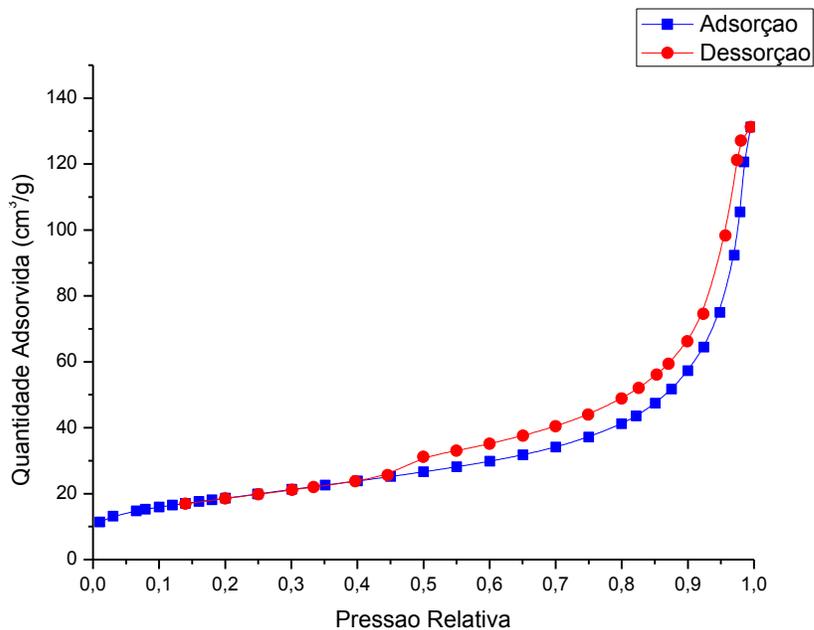


Figura B.3: Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para as nanofibras de carbono.

As isotermas das nanofibras de carbono (Figura B.3) são do tipo IV, características de sólidos mesoporosos. Observa-se que ocorre histerese, um indicativo de condensação capilar.

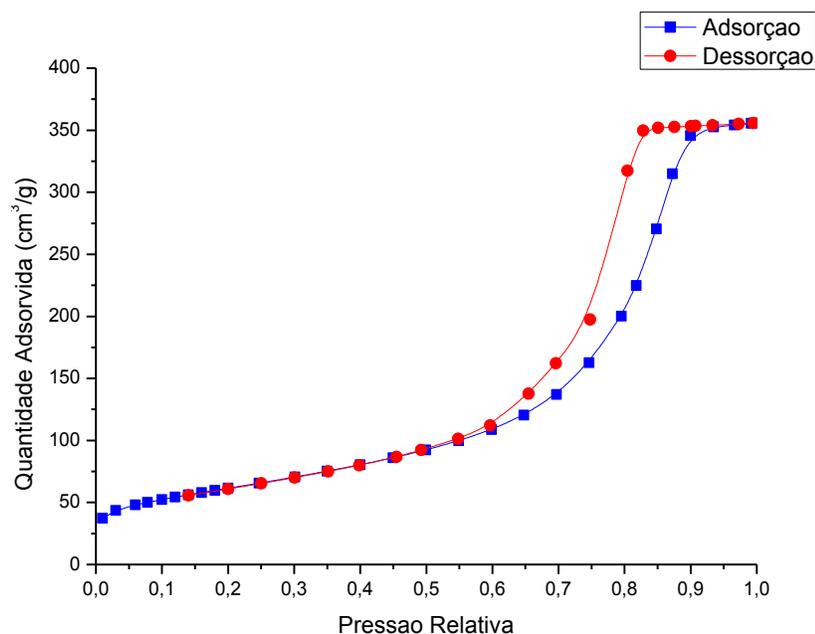


Figura B.4: Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> obtidas para a  $\gamma$ -alumina.

As isotermas da  $\gamma$ -alumina (Figura B.4), assim como as das nanofibras de carbono, são do tipo IV, características de sólidos mesoporosos. A histerese ocorre de maneira mais acentuada, evidenciando o fenômeno de condensação capilar.

## APÊNDICE C

### Balanço de Carbono

Os valores de fluxo molar de CO na entrada do reator foram comparados com a soma do fluxo molar de CO e CO<sub>2</sub> na saída do reator. Tal balanço de carbono foi feito para todos os testes catalíticos realizados e os erros obtidos estão apresentados na Tabela C.1.

Tabela C.1: Erros obtidos no balanço de carbono dos dados reacionais

Metal	Suporte	H <sub>2</sub> O:CO	F <sub>CO</sub> <sup>0</sup> (mol.min <sup>-1</sup> )	T <sub>reação</sub> (°C)	F <sub>CO</sub> + F <sub>CO<sub>2</sub></sub> (mol.min <sup>-1</sup> )	Erro (%)
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,57	2,28E-04	200	2,28E-04	0,00
				225	2,28E-04	0,00
				250	2,28E-04	0,00
				275	2,28E-04	0,09
				300	2,28E-04	0,24
Ni	NFC	5,59	2,28E-04	200	2,28E-04	0,00
				225	2,27E-04	0,30
				250	2,27E-04	0,45
				275	2,27E-04	0,45
				300	2,26E-04	0,74
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,75	4,61E-04	125	4,59E-04	0,36
				150	4,59E-04	0,36
				175	4,55E-04	1,31
				200	4,52E-04	1,90
				225	4,46E-04	3,21
				250	4,42E-04	4,16
				275	4,35E-04	5,62
				300	4,35E-04	5,55
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,03	2,37E-04	125	2,37E-04	0,00
				150	2,37E-04	0,00
				175	2,37E-04	0,00
				200	2,37E-04	0,00
				225	2,37E-04	0,00
				250	2,37E-04	0,00
				275	2,35E-04	0,71
				300	2,35E-04	0,86

Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,53	3,55E-04	125	3,55E-04	0,19
				150	3,54E-04	0,28
				175	3,54E-04	0,47
				200	3,52E-04	0,84
				225	3,49E-04	1,69
				250	3,46E-04	2,53
				275	3,46E-04	2,63
				300	3,46E-04	2,72
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,09	2,33E-04	125	2,33E-04	0,00
				150	2,33E-04	0,00
				175	2,33E-04	0,00
				200	2,33E-04	0,00
				225	2,33E-04	0,00
				250	2,32E-04	0,44
				275	2,32E-04	0,44
				300	2,30E-04	1,16
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,41	2,35E-04	125	2,35E-04	0,00
				150	2,35E-04	0,14
				175	2,35E-04	0,29
				200	2,34E-04	0,58
				225	2,33E-04	0,72
				250	2,33E-04	0,72
				275	2,33E-04	1,01
				300	2,32E-04	1,15
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,38	2,34E-04	125	2,34E-04	0,00
				150	2,33E-04	0,29
				175	2,31E-04	1,16
				200	2,30E-04	1,59
				225	2,30E-04	1,59
				250	2,28E-04	2,46
				275	2,28E-04	2,75
				300	2,26E-04	3,61
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,33	2,28E-04	125	2,28E-04	0,00
				150	2,27E-04	0,44
				175	2,28E-04	0,29
				200	2,27E-04	0,44
				225	2,28E-04	0,29
				250	2,26E-04	1,16
				275	2,26E-04	1,16
				300	2,25E-04	1,31

Cu	NFC	2,76	4,60E-04	125	4,60E-04	0,00
				150	4,60E-04	0,00
				175	4,60E-04	0,00
				200	4,60E-04	0,07
				225	4,59E-04	0,22
				250	4,59E-04	0,37
				275	4,58E-04	0,44
				300	4,58E-04	0,59
Cu	NFC	3,07	2,34E-04	125	2,34E-04	0,00
				150	2,34E-04	0,00
				175	2,34E-04	0,00
				200	2,34E-04	0,00
				225	2,32E-04	0,58
				250	2,32E-04	0,87
				275	2,31E-04	1,01
				300	2,31E-04	1,01
Cu	NFC	3,61	3,50E-04	125	3,50E-04	0,00
				150	3,50E-04	0,00
				175	3,50E-04	0,00
				200	3,50E-04	0,00
				225	3,50E-04	0,10
				250	3,49E-04	0,38
				275	3,49E-04	0,38
				300	3,46E-04	1,06
Cu	NFC	4,10	2,32E-04	125	2,32E-04	0,00
				150	2,32E-04	0,00
				175	2,32E-04	0,00
				200	2,32E-04	0,00
				225	2,32E-04	0,00
				250	2,32E-04	0,00
				275	2,32E-04	0,15
				300	2,31E-04	0,58
Cu	NFC	5,45	2,34E-04	125	2,34E-04	0,00
				150	2,34E-04	0,00
				175	2,34E-04	0,00
				200	2,34E-04	0,00
				225	2,33E-04	0,29
				250	2,32E-04	0,72
				275	2,32E-04	0,72
				300	2,32E-04	0,87

Cu	NFC	7,27	2,38E-04	125	2,38E-04	0,00
				150	2,38E-04	0,00
				175	2,38E-04	0,00
				200	2,38E-04	0,00
				225	2,38E-04	0,00
				250	2,37E-04	0,28
				275	2,37E-04	0,43
				300	2,36E-04	0,85
Cu	NFC	10,12	2,37E-04	125	2,37E-04	0,00
				150	2,37E-04	0,00
				175	2,37E-04	0,00
				200	2,37E-04	0,00
				225	2,37E-04	0,14
				250	2,36E-04	0,43
				275	2,36E-04	0,71
				300	2,35E-04	1,00

## APÊNDICE D

### Taxas de Reação

As taxas de consumo de monóxido de carbono para formação de dióxido de carbono e coque, representadas pelas Equações 1.1 e 3.9 respectivamente, foram calculadas pelo balanço molar e estão apresentadas na Tabela D.1.

Tabela D.1: Taxas de consumo de CO para produção de CO<sub>2</sub> ( $-r_{CO(1)}$ ) e coque ( $-r_{CO(2)}$ )

Metal	Suporte	H <sub>2</sub> O:CO	T <sub>reação</sub> (°C)	$-r_{CO(1)}$ (mol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$-r_{CO(2)}$ (mol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	$-r_{CO}$ (mol.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,57	200	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			225	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			250	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			275	9,23E-09	5,54E-09	1,48E-08
			300	1,85E-08	1,48E-08	3,32E-08
Ni	NFC	5,59	200	8,88E-09	7,94E-22	8,88E-09
			225	1,78E-08	1,78E-08	3,55E-08
			250	4,44E-08	2,66E-08	7,10E-08
			275	1,07E-07	2,66E-08	1,33E-07
			300	2,84E-07	4,44E-08	3,28E-07
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,75	125	2,80E-08	4,66E-08	7,46E-08
			150	3,36E-07	4,66E-08	3,82E-07
			175	4,57E-07	1,68E-07	6,25E-07
			200	1,13E-06	2,42E-07	1,37E-06
			225	2,49E-06	4,10E-07	2,90E-06
			250	4,51E-06	5,31E-07	5,04E-06
			275	6,10E-06	7,18E-07	6,81E-06
			300	6,98E-06	7,08E-07	7,69E-06
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,03	125	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			150	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			175	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			200	9,29E-09	7,48E-22	9,29E-09
			225	3,71E-08	7,61E-22	3,71E-08
			250	8,36E-08	1,53E-21	8,36E-08
			275	1,95E-07	4,64E-08	2,41E-07
			300	3,62E-07	5,57E-08	4,18E-07

Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,53	125	3,68E-08	1,84E-08	5,52E-08
			150	4,60E-08	2,76E-08	7,37E-08
			175	7,37E-08	4,60E-08	1,20E-07
			200	2,49E-07	8,29E-08	3,31E-07
			225	9,30E-07	1,66E-07	1,10E-06
			250	2,03E-06	2,49E-07	2,27E-06
			275	3,27E-06	2,58E-07	3,53E-06
			300	4,19E-06	2,67E-07	4,46E-06
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,09	125	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			150	9,31E-09	7,50E-22	9,31E-09
			175	9,31E-09	7,50E-22	9,31E-09
			200	3,72E-08	7,63E-22	3,72E-08
			225	1,21E-07	0,00E+00	1,21E-07
			250	2,98E-07	2,79E-08	3,26E-07
			275	5,96E-07	2,79E-08	6,24E-07
			300	1,01E-06	7,45E-08	1,09E-06
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,41	125	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			150	2,81E-08	9,37E-09	3,75E-08
			175	2,81E-08	1,87E-08	4,68E-08
			200	5,62E-08	3,75E-08	9,37E-08
			225	2,53E-07	4,68E-08	3,00E-07
			250	7,21E-07	4,68E-08	7,68E-07
			275	1,46E-06	6,56E-08	1,53E-06
			300	2,19E-06	7,49E-08	2,27E-06
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,38	125	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			150	1,87E-08	1,87E-08	3,73E-08
			175	1,59E-07	7,47E-08	2,33E-07
			200	4,57E-07	1,03E-07	5,60E-07
			225	1,55E-06	1,03E-07	1,65E-06
			250	2,72E-06	1,59E-07	2,88E-06
			275	3,60E-06	1,77E-07	3,78E-06
			300	4,07E-06	2,33E-07	4,30E-06
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,33	125	0,00E+00	7,51E-22	7,51E-22
			150	3,68E-08	2,76E-08	6,44E-08
			175	9,20E-08	1,84E-08	1,10E-07
			200	3,50E-07	2,76E-08	3,77E-07
			225	1,00E-06	1,84E-08	1,02E-06
			250	1,90E-06	7,36E-08	1,97E-06
			275	2,76E-06	7,36E-08	2,83E-06
			300	3,54E-06	8,28E-08	3,63E-06

Cu	NFC	2,76	125	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			150	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			175	9,19E-09	8,21E-22	9,19E-09
			200	1,84E-08	9,19E-09	2,76E-08
			225	6,43E-08	2,76E-08	9,19E-08
			250	1,29E-07	4,59E-08	1,75E-07
			275	2,85E-07	5,51E-08	3,40E-07
			300	5,79E-07	7,35E-08	6,52E-07
Cu	NFC	3,07	125	1,81E-08	7,33E-22	1,81E-08
			150	1,81E-08	7,33E-22	1,81E-08
			175	2,71E-08	0,00E+00	2,71E-08
			200	4,52E-08	7,47E-22	4,52E-08
			225	8,14E-08	3,62E-08	1,18E-07
			250	1,45E-07	5,43E-08	1,99E-07
			275	3,17E-07	6,33E-08	3,80E-07
			300	6,42E-07	6,33E-08	7,06E-07
Cu	NFC	3,61	125	8,32E-09	1,60E-22	8,32E-09
			150	8,32E-09	1,60E-22	8,32E-09
			175	8,32E-09	1,60E-22	8,32E-09
			200	3,33E-08	6,39E-22	3,33E-08
			225	6,65E-08	0,00E+00	7,48E-08
			250	1,41E-07	3,33E-08	1,75E-07
			275	3,08E-07	3,33E-08	3,41E-07
			300	6,65E-07	9,15E-08	7,57E-07
Cu	NFC	4,10	125	0,00E+00	1,44E-21	1,44E-21
			150	0,00E+00	1,44E-21	1,44E-21
			175	9,00E-09	0,00E+00	9,00E-09
			200	1,80E-08	1,45E-21	1,80E-08
			225	3,60E-08	2,18E-21	3,60E-08
			250	7,20E-08	7,55E-22	7,20E-08
			275	1,71E-07	9,00E-09	1,80E-07
			300	3,78E-07	3,60E-08	4,14E-07
Cu	NFC	5,45	125	0,00E+00	0,00E+00	1,42E-21
			150	8,88E-09	0,00E+00	8,88E-09
			175	1,78E-08	7,20E-22	1,78E-08
			200	3,55E-08	7,28E-22	3,55E-08
			225	4,44E-08	1,78E-08	6,22E-08
			250	6,22E-08	4,44E-08	1,07E-07
			275	1,15E-07	4,44E-08	1,60E-07
			300	2,40E-07	5,33E-08	2,93E-07

Cu	NFC	7,27	125	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			150	8,81E-09	7,10E-22	8,81E-09
			175	8,81E-09	7,10E-22	8,81E-09
			200	2,64E-08	0,00E+00	2,64E-08
			225	6,16E-08	0,00E+00	6,16E-08
			250	1,14E-07	1,76E-08	1,32E-07
			275	2,55E-07	2,64E-08	2,82E-07
			300	5,28E-07	5,28E-08	5,81E-07
Cu	NFC	10,12	125	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
			150	9,44E-09	0,00E+00	9,44E-09
			175	1,89E-08	0,00E+00	1,89E-08
			200	3,78E-08	0,00E+00	3,78E-08
			225	5,66E-08	9,44E-09	6,61E-08
			250	8,49E-08	2,83E-08	1,13E-07
			275	1,70E-07	4,72E-08	2,17E-07
			300	2,93E-07	6,61E-08	3,59E-07

## APÊNDICE E

### Obtenção das Equações da Taxa de Reação

A equação da taxa apresentada no trabalho de Li et al. (2000) foi obtida considerando o seguinte mecanismo de reação:



Os pesquisadores (LI et al., 2000) assumiram que a taxa da reação global é igual à taxa de oxidação do CO adsorvido no metal e igual à taxa de adsorção dissociativa da água.

$$k_1 \cdot p_{H_2O} \cdot [*] = k_2 \cdot p_{CO} \cdot [O *] \quad (E.1)$$

$$[O *] = \left( \frac{k_1 \cdot p_{H_2O}}{k_2 \cdot p_{CO}} \right) [*] \quad (E.2)$$

$$[L] = [O *] + [*] \quad (E.3)$$

A Equação E.3 é o balanço de sítios ativos do catalisador, que contabiliza tanto os sítios ocupados por moléculas e os vazios, sendo [L] o número total de sítios ativos presentes no catalisador. Substituindo [O\*] da Equação E.2 na Equação E.3, e isolando [\*], obtém-se a Equação E.4.

$$[*] = \frac{[L]}{1 + \frac{k_1 \cdot p_{H_2O}}{k_2 \cdot p_{CO}}} \quad (E.4)$$

Substituindo a concentração de sítios ativos vazios (Equação E.4) na equação da taxa (Equação E.1), obtém-se as Equações E.5 e E.6.

$$r = r_1 = k_1 \cdot p_{H_2O} \cdot [*] = k_1 \cdot p_{H_2O} \cdot \frac{[L]}{1 + \frac{k_1 \cdot p_{H_2O}}{k_2 \cdot p_{CO}}} \quad (E.5)$$

$$r' = \frac{r}{[L]} = \frac{k_1 \cdot p_{H_2O}}{1 + \frac{k_1 \cdot p_{H_2O}}{k_2 \cdot p_{CO}}} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{k_1 \cdot p_{H_2O} + k_2 \cdot p_{CO}} \quad (E.6)$$

Substituindo a Equação de Arrhenius (Equação 3.17) na Equação E.6, tem-se a forma final da equação da taxa (Equação 4.12) apresentada por Li et al. (2000).

$$r' = \frac{A_1 \cdot A_2 \cdot \exp\left[-\frac{E_{a_1} + E_{a_2}}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{A_1 \cdot \exp\left[-\frac{E_{a_1}}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO} + A_2 \cdot \exp\left[-\frac{E_{a_2}}{R \cdot T}\right] \cdot p_{H_2O}} \quad (4.12)$$

Entretanto, considerando que a adsorção de água é a etapa determinante da velocidade da reação, como mostra as Equações 4.13, 4.10 e 4.14, obtém-se a Equação E.7 para a taxa.



$$r = k_2 \cdot p_{H_2O} \cdot [*] \quad (E.7)$$

Considera-se que as reações de adsorção de CO e formação de CO<sub>2</sub> (Equações 4.13 e 4.14 respectivamente) estão em equilíbrio.

$$k_1 \cdot p_{CO} \cdot [*] = k_{-1} \cdot [CO *] \quad (E.8)$$

$$[CO *] = K_1 \cdot p_{CO} \cdot [*] \quad (E.9)$$

$$k_3 \cdot [CO *] \cdot [O *] = k_{-3} \cdot p_{CO_2} \cdot [*]^2 \quad (E.10)$$

$$[O *] = \frac{p_{CO_2} \cdot [*]^2}{K_3 \cdot [CO *]} \quad (E.11)$$

A Equação E.12 pode ser obtida substituindo a Equação E.9 na Equação E.11. O balanço de sítios é dado pela Equação E.13, já que os sítios ativos podem estar vazios ou ocupados por átomos de oxigênio ou moléculas de CO.

$$[O *] = \frac{p_{CO_2} \cdot [*]^2}{K_3 \cdot K_1 \cdot p_{CO} \cdot [*]} = \frac{p_{CO_2} \cdot [*]}{K_3 \cdot K_1 \cdot p_{CO}} \quad (E.12)$$

$$[L] = [O *] + [CO *] + [*] \quad (E.13)$$

Os valores de  $[O^*]$  e  $[CO^*]$  dados pelas Equações E.9 e E.12 são substituídos no balanço de sítios (Equação E.13), de modo que  $[*]$  possa ser obtido em função de pressões parciais, constantes de equilíbrio e constantes de velocidade.

$$[L] = \frac{p_{CO_2} \cdot [*]}{K_3 \cdot K_1 \cdot p_{CO}} + K_1 \cdot p_{CO} \cdot [*] + [*] \quad (E.14)$$

$$[L] = \frac{p_{CO_2} + K_1^2 \cdot K_3 \cdot p_{CO}^2 + K_3 \cdot K_1 \cdot p_{CO}}{K_3 \cdot K_1 \cdot p_{CO}} \cdot [*] \quad (E.15)$$

$$[*] = \frac{K_3 \cdot K_1 \cdot p_{CO}}{p_{CO_2} + K_1^2 \cdot K_3 \cdot p_{CO}^2 + K_3 \cdot K_1 \cdot p_{CO}} \cdot [L] \quad (E.16)$$

Assumindo que a quantidade de  $CO_2$  formada é muito pequena e que sua pressão parcial é bem próxima de zero ( $p_{CO_2} \approx 0$ ) a Equação E.16 é simplificada sobremaneira.

$$[*] = \frac{[L]}{K_1 \cdot p_{CO} + 1} \quad (E.17)$$

Substituindo a Equação E.17 na equação da taxa (Equação E.7) obtém-se a expressão final para taxa de reação, caso a adsorção dissociativa de água seja a etapa determinante.

$$r = k_2 \cdot p_{H_2O} \cdot \frac{[L]}{K_1 \cdot p_{CO} + 1} \quad (E.18)$$

$$\frac{r}{[L]} = \frac{k_2 \cdot p_{H_2O}}{K_1 \cdot p_{CO} + 1} \quad (E.19)$$

$$r' = \frac{A \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{R \cdot T}\right] \cdot p_{H_2O}}{1 + C \cdot \exp\left[-\frac{H}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO}} \quad (4.15)$$

Entretanto, considerando-se que a formação de gás carbônico (Equação 4.14) é a etapa determinante, a equação da taxa é dada pela Equação E.20.



$$r = k_3 \cdot [CO *] \cdot [O *] \quad (E.20)$$

De modo que as reações de adsorção de CO e adsorção de H<sub>2</sub>O estarão em equilíbrio químico.

$$k_1 \cdot p_{CO} \cdot [*] = k_{-1} \cdot [CO *] \quad (E.8)$$

$$[CO *] = K_1 \cdot p_{CO} \cdot [*] \quad (E.9)$$

$$k_2 \cdot p_{H_2O} \cdot [*] = k_{-2} \cdot p_{H_2} \cdot [O *] \quad (E.21)$$

$$[O *] = \frac{K_2 \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot [*] \quad (E.22)$$

Substituindo as Equações E.9 e E.22 na Equação E.13 do balanço de sítios obtém-se a Equação E.25.

$$[L] = \frac{K_2 \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot [*] + K_1 \cdot p_{CO} \cdot [*] + [*] \quad (E.23)$$

$$[L] = \left( \frac{K_2 \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} + K_1 \cdot p_{CO} + 1 \right) \cdot [*] \quad (E.24)$$

$$[*] = \frac{p_{H_2}}{K_2 \cdot p_{H_2O} + K_1 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2} + p_{H_2}} \cdot [L] \quad (E.25)$$

Substituindo as Equações E.9, E.22 e E.25 na equação da taxa (Equação E.20) tem-se a equação da taxa, caso a etapa determinante seja a formação de CO<sub>2</sub> (Equação 4.16).

$$r = k_3 \cdot K_1 \cdot p_{CO} \cdot [*] \cdot \frac{K_2 \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot [*] = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot [*]^2 \quad (E.26)$$

$$r = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O} \cdot p_{H_2}}{(K_2 \cdot p_{H_2O} + K_1 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2} + p_{H_2})^2} \cdot [L]^2 \quad (E.27)$$

Nas condições reacionais testadas neste trabalho a quantidade de hidrogênio formada é muito pequena, portanto, pode-se considerar que  $p_{H_2} \approx 0$  e  $K_1 \cdot p_{H_2} = K$ .

$$r = \frac{k_3 \cdot K \cdot K_2 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{(K_2 \cdot p_{H_2O} + K \cdot p_{CO})^2} \cdot [L]^2 \quad (E.28)$$

$$r'' = \frac{r}{[L]^2} = \frac{k_3 \cdot K \cdot K_2 \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{(K_2 \cdot p_{H_2O} + K \cdot p_{CO})^2} \quad (E.29)$$

$$r'' = \frac{A \cdot C' \cdot C_2 \cdot \exp\left[-\frac{E_a + H' + H_2}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{\left(C' \cdot \exp\left[-\frac{H'}{R \cdot T}\right] \cdot p_{CO} + C_2 \cdot \exp\left[-\frac{H_2}{R \cdot T}\right] \cdot p_{H_2O}\right)^2} \quad (4.16)$$

A Equação 4.16 é a equação da taxa caso a formação de dióxido de carbono seja a etapa determinante da velocidade da reação.

No entanto, assumindo que a adsorção de CO (Equação 4.13) é a etapa determinante da velocidade de reação obtém-se outra equação para a taxa, como apresentado a seguir.



$$r = k_1 \cdot p_{CO} \cdot [*] \quad (E.30)$$

Nesse caso a adsorção de H<sub>2</sub>O e a formação de CO<sub>2</sub> estão em equilíbrio químico.

$$k_2 \cdot p_{H_2O} \cdot [*] = k_{-2} \cdot p_{H_2} \cdot [O *] \quad (E.21)$$

$$[O *] = \frac{K_2 \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot [*] \quad (E.22)$$

$$k_3 \cdot [CO *] \cdot [O *] = k_{-3} \cdot p_{CO_2} \cdot [*]^2 \quad (E.10)$$

$$[CO *] = \frac{p_{CO_2} \cdot [*]^2}{K_3 \cdot [O *]} \quad (E.11)$$

Substituindo a Equação E.22 na Equação E.11, tem-se a Equação E.31.

$$[CO *] = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2} \cdot [*]^2}{K_2 \cdot K_3 \cdot p_{H_2O} \cdot [*]} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_2 \cdot K_3 \cdot p_{H_2O}} \cdot [*] \quad (E.31)$$

Para obter a Equação E.34 é necessário substituir as Equações E.22 e E.31 no balanço de sítios (Equação E.13) e isolar [\*]. Considera-se que  $K_2/p_{H_2} = K'_2$  e  $K_3/p_{CO_2} = K'_3$ .

$$[L] = \frac{K_2 \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} \cdot [*] + \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_2 \cdot K_3 \cdot p_{H_2O}} \cdot [*] + [*] \quad (E.32)$$

$$[L] = \left( \frac{K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O}^2 + K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O} + 1}{K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O}} \right) \cdot [*] \quad (E.33)$$

$$[*] = \left( \frac{K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O}}{K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O}^2 + K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O} + 1} \right) \cdot [L] \quad (E.34)$$

Substituindo a expressão obtida para [\*] na equação da taxa (Equação E.30), obtém-se a equação final da taxa (Equação 4.17) caso a adsorção de CO seja a etapa determinante da velocidade de reação.

$$r = k_1 \cdot p_{CO} \cdot \frac{K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O}}{K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O}^2 + K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O} + 1} \cdot [L] \quad (E.35)$$

$$r' = \frac{r}{[L]} = k_1 \cdot p_{CO} \cdot \frac{K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O}}{K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O}^2 + K'_2 \cdot K'_3 \cdot p_{H_2O} + 1} \quad (E.36)$$

$$r' = \frac{A \cdot C_2 \cdot C_3 \cdot \exp \left[ -\frac{E_a + H_2 + H_3}{R \cdot T} \right] \cdot p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{C_2 \cdot C_3 \cdot \exp \left[ -\frac{H_2 + H_3}{R \cdot T} \right] \cdot p_{H_2O} + C_2^2 \cdot C_3 \cdot \exp \left[ -\frac{2 \cdot H_2 + H_3}{R \cdot T} \right] \cdot p_{H_2O}^2 + 1} \quad (4.17)$$