

Marcos Aurélio da Silva

***Catalisadores para Produção de
Hidrogênio por Reforma a Vapor do
Etanol e seu uso em SOFC***

Dissertação apresentada como
requisito à obtenção do Grau de Mestre
em Química, Curso de Pós-Graduação
em Química, Instituto de Química,
Universidade Federal da Bahia.

Aluno: Marcos Aurélio da Silva

Orientadora: Soraia Teixeira Brandão

Co-orientador: Jaime Soares Boaventura Filho

Setembro – 2007

Salvador – Bahia

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Soraia Teixeira Brandão
(Orientadora – IQ/UFBA)

Prof. Dr. Jaime S. Boaventura Filho
(Co-orientador – IQ/UFBA)

Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes
(UNIFACS)

Dr. Emerson Andrade Sales
(IQ/UFBA)

Homologada pelo Colegiado dos Cursos de Pós-Graduação em Química em:

_____/_____/_____.

*“Tudo que uma pessoa
pode imaginar, outras
podem tornar real”.*

Julio Verne

Sumário

| | |
|---|--------|
| Dedicatória | viii |
| Agradecimentos..... | ix |
| Simbologia Utilizada | x |
| Lista de Figuras | xiii |
| Lista de Tabelas | xviii |
| RESUMO | xix |
| Abstract | xx |
| Capítulo 1 | - 21 - |
| 1.1. Introdução | - 21 - |
| 1.2. Objetivos gerais | - 24 - |
| 1.3. Objetivos específicos | - 24 - |
| Capítulo 2 | - 36 - |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | - 26 - |
| 2.1 Célula a combustível | - 26 - |
| 2.1.1 Tipos de Células a Combustível | - 27 - |
| 2.1.1.1 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC – Phosforic Acid Fuel cell) | - 28 - |
| 2.1.1.2 Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC – proton exchange membrane fuel cell) | - 28 - |
| 2.1.1.3 Célula a combustível de eletrólito alcalino (AFC – alkaline fuel cell) | - 29 - |
| 2.1.1.4 Célula a combustível a metanol direto (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell) | - 29 - |

| | | |
|--------------|---|--------|
| 2.1.1.5 | Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC – molten carbonate fuel cell) | - 29 - |
| 2.1.1.6 | Célula a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) | - 30 - |
| 2.1.2 | Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC) | - 31 - |
| 2.1.3 | Operação de uma SOFC com reforma direta | - 32 - |
| 2.1.4 | Componentes de uma SOFC | - 33 - |
| 2.1.4.1 | O Eletrólito | - 34 - |
| 2.1.4.2 | Catodo | - 35 - |
| 2.1.4.3 | Anodo | - 37 - |
| 2.1.4.4 | Outros componentes para SOFC | - 40 - |
| 2.1.4.5 | Interconectores | - 40 - |
| 2.1.4.6 | Selantes | - 42 - |
| 2.1.5 | SOFC com reforma direta do etanol | - 43 - |
| 2.2 | Reforma a vapor do etanol | - 44 - |
| 2.2.1 | Catalisadores para reforma a vapor do etanol | - 47 - |
| 2.2.2 | Catalisadores Óxidos | - 47 - |
| 2.2.3 | Catalisadores de cobalto suportados | - 48 - |
| 2.2.4 | Catalisadores de níquel suportados | - 49 - |
| 2.2.5 | Catalisadores de metais nobres | - 50 - |
| 2.2.6 | Catalisadores bimetálicos Ni-Co | - 51 - |
| 2.2.7 | Preparação de catalisadores com ácido cítrico | - 52 - |
| Capítulo 3 | | - 54 - |
| EXPERIMENTAL | | - 54 - |
| 3.1 | Introdução | - 54 - |

| | | |
|------------|---|--------|
| 3.2 | Preparação dos Catalisadores | - 55 - |
| 3.3 | Caracterização dos Catalisadores | - 55 - |
| 3.3.1 | Análise por Fluorescência de Raios X | - 56 - |
| 3.3.2 | Análise por Difração de Raios X (DRX) | - 56 - |
| 3.3.3 | Redução Termoprogramada com CO (TPR-CO) | - 56 - |
| 3.3.4 | Dessorção termoprogramada com CO (TPD-CO) | - 56 - |
| 3.3.5 | Estudo da deposição de carbono | - 57 - |
| 3.3.6 | Estudo da Área Superficial Específica | - 57 - |
| 3.3.7 | Avaliação dos Catalisadores | - 58 - |
| 3.4 | Preparação da célula unitária SOFC | - 60 - |
| 3.4.1 | Preparação dos eletrocatalisadores para SOFC | - 60 - |
| 3.4.2 | Redução Termoprogramada com H ₂ – TPR H ₂ | - 62 - |
| 3.4.3 | Avaliação catalítica das Amostras CATA02 e CATY | - 62 - |
| 3.4.4 | Preparação do Protótipo SOFC | - 63 - |
| 3.4.5 | Avaliação dos Protótipos de SOFC | - 64 - |
| Capítulo 4 | | - 66 - |
| | RESULTADOS E DISCUSSÕES I | - 66 - |
| | REFORMA A VAPOR DO ETANOL | - 66 - |
| 4.1 | Introdução | - 66 - |
| 4.2 | Caracterização dos Catalisadores | - 67 - |
| 4.2.1 | Análise por fluorescência de raios X (XRF) | - 67 - |
| 4.2.2 | Análise por difração de raios X (DRX) | - 68 - |
| 4.2.3 | Redução Termoprogramada com CO (TPR-CO) | - 70 - |
| 4.2.4 | Dessorção termoprogramada com CO (TPD-CO) | - 72 - |
| 4.2.5 | Estudo da deposição de carbono | - 76 - |

| | | |
|------------|--|---------|
| 4.2.6 | Estudo da superfície específica total | - 77 - |
| 4.3 | Avaliação Catalítica | - 78 - |
| 4.3.1 | Resumo dos resultados da avaliação catalítica | - 78 - |
| 4.3.2 | Conversão do etanol | - 79 - |
| 4.3.3 | Seletividade a hidrogênio | - 81 - |
| 4.3.4 | Produção de Hidrogênio | - 83 - |
| 4.3.5 | Distribuição dos produtos em função do tempo | - 85 - |
| 4.3.6 | Reforma do etanol em função da temperatura | - 86 - |
| 4.4 | Eletrocatalisadores para SOFC | - 89 - |
| 4.4.1 | Caracterização dos eletrocatalisadores | - 90 - |
| 4.4.2 | Análise de MEV e EDX | - 90 - |
| 4.4.3 | Avaliação catalítica dos eletrocatalisadores | - 91 - |
| Capítulo 5 | | - 96 - |
| | RESULTADOS E DISCUSSÕES II | - 96 - |
| | PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PROTÓTIPO DE SOFC | - 96 - |
| 5.1 | Introdução | - 96 - |
| 5.1.1 | Redução Termoprogramada com H ₂ (TPR-H ₂) | - 97 - |
| 5.1.2 | Avaliação Catalítica | - 98 - |
| 5.2 | Caracterização da célula unitária SOFC | - 101 - |
| 5.2.1 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | - 101 - |
| 5.2.2 | Avaliação de desempenho do protótipo de SOFC | - 103 - |
| Capítulo 6 | | - 114 - |
| 6.1 | Conclusões | - 114 - |
| 6.2 | Recomendações | - 117 - |

Dedicatória

Dedicada a:

Ziggy e Selma

Agradecimentos

- Ao Doutor Jaime Soares Boaventura Filho e à Doutora Soraia Teixeira Brandão, pela inestimável ajuda e orientação.
- À Doutora Nádia Mamede José, pela sua preciosa colaboração.
- Aos colegas do curso de Pós-Graduação: Márcio e Lenise.
- Ao Sr. Vilberto pelas análises de DRX.
- À Sra. Célia pelas análises de XRF.
- Ao Sr. Raigenis Fiúza pelas análises de MEV e EDX.
- A todas as pessoas que contribuíram, mesmo que indiretamente, para o sucesso deste trabalho.
- Aos colegas de laboratório: Raildo, Daniele, Michel, João Paulo, Lílian e Márcio.
- À Rede PaCOS por apoio financeiro em aquisição de reagentes.
- À Petrobras por apoio financeiro na aquisição de equipamentos.
- À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.
- À RECAT por apoios financeiros para execução dos trabalhos, equipamentos, materiais e participação em eventos.

Simbologia Utilizada

| | |
|---------------|--|
| AFC | alkaline fuel cell - célula a combustível de eletrólito alcalino |
| Anodo | Eléctrodo de carga negativa do lado do hidrogénio da célula de combustível. |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller, técnica para medida de área superficial específica de sólidos. |
| Catodo | Eléctrodo de carga positiva do lado do oxigénio da célula de combustível. |
| Cermet | Anodo formado pelo eletrocatalizador sinterizado a 1400°C com porosidade para permeação do combustível. O mais com é o Ni-YSZ. |
| DMFC | Célula a combustível a metanol direto (DMFC – <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>). |
| DRX | Difração de raios X. |
| EDX | Energia disperssiva de raios X. |
| Eletrólito | Meio onde os iões podem se mover. Na célula de combustível do SOFC, é um é um óxido sólido que conduz íons oxigênio. |
| GDC | Óxido de cério dopado com óxido de gadolínio. |
| Interconector | Conecta eletronicamente o anodo célula unitária com o |

cátodo de outra, formando o empilhamento ou stacks.

| | |
|----------|--|
| LSM | manganita de lantânio dopada com estrôncio $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$. |
| MCFC | Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC - <i>molten carbonate fuel cell</i>). |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura. |
| Ni-YSZ | Cermet de níquel e YSZ |
| PAFC | Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC <i>Phosforic Acid Fuel cell</i>). |
| PEMFC | Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC – <i>proton exchange membrane fuel cell</i>). |
| ScSZ | zircônia estabilizada com escandia |
| Selantes | Materiais selantes são responsáveis pela estanqueidade de um empilhamento das células unitárias de uma SOFC. |
| SOFC | Célula a combustível de óxido sólido (SOFC - <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>). |
| TPD | Dessorção termoprogramada. |
| TPD-CO | Dessorção Termoprogramada com CO. |
| TPR | Redução termoprogramada. |
| TPR-CO | Redução Termoprogramada com CO. |
| TPR-H2 | Redução Termoprogramada com H ₂ . |
| WGS | Water gas shift |

| | |
|-----|---|
| XPS | Espectroscopia fotoeletrônica de raios X. |
| XRF | Fluorescência de raios X. |
| YSZ | Óxido de zircônio (ZrO_2) estabilizado por óxido de ítrio (Y_2O_3). |

Lista de Figuras

| Figura | Página |
|--|---------------|
| Figura 2.1. Uma célula a combustível operando com H ₂ e O ₂ . | 26 |
| Figura 2.2. Princípio de funcionamento de uma célula a combustível do tipo SOFC com reforma interna. | 32 |
| Figura 3.1. Diagrama do teste catalítico (após seringa de injeção de líquido toda a tubulação e mantida a 120°C). | 58 |
| Figura 3.2. Fotos do teste catalítico a) visão geral; b) Forno de alta temperatura com o reator; c) reator de quartzo. | 59 |
| Figura 3.3. Esquema de prensagem e componentes da célula da SOFC. | 63 |
| Figura 3.4. Esquema de montagem da SOFC no sistema de alimentação de combustível. | 64 |
| Figura 3.5. Circuito de teste de desempenho da célula. | 65 |
| Figura 4.1. Difratoograma de raios X do suporte e dos catalisadores. | 69 |
| Figura 4.2. Resultado TPR-CO; consumo de CO em função da temperatura para diferentes amostras de | 70 |

catalisadores.

Figura 4.3. Dessorção de CO₂ durante as análises de TPR-CO. 72

Figura 4.4. Redução termoprogramada com CO (TPR-CO); CO desorvido em função da temperatura para algumas amostras de catalisadores. 73

Figura 4.5. Dessorção de CO₂ durante a análise de TPD-CO; CO₂ desorvido em função da temperatura para algumas amostras de catalisador. 74

Figura 4.6. Conversão do etanol em função do tempo de reação, sobre diferentes amostras de catalisadores. 81

Figura 4.7. Seletividade a hidrogênio em função do tempo de reação para a reforma a vapor do etanol sobre diferentes amostras de catalisadores. 83

Figura 4.8. Produção de hidrogênio em função do tempo de reação de reforma a vapor do etanol para diferentes amostras de catalisadores. 85

Figura 4.9. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação sobre os catalisadores Ni₅Co₅YSZ e Ni₅Co₅YSZca. 86

Figura 4.10. Conversão do etanol e distribuição dos produtos em função da temperatura de reação, para a reforma a vapor do etanol sobre o catalisador Ni₁₀YSZ. 87

| | |
|--|-----|
| Figura 4.11. EDX das amostras Ni10YSZ (A) e Ni32Co3YSZac (B). | 90 |
| Figura 4.12. Conversão do etanol em função da temperatura. | 92 |
| Figura 4.13. Produção de hidrogênio em função da temperatura, em composição percentual do hidrogênio na saída do reator. | 93 |
| Figura 4.14. Produção de metano em função da temperatura, em composição percentual do metano na saída do reator. | 94 |
| Figura 4.15. Produção de CO ₂ em função da temperatura, composição percentual do CO ₂ na saída do reator. | 95 |
| Figura 5.1. Perfil de TPR para os catalisadores CATA02, Co/YSZ (CoOYSZ) e Ni/YSZ (NiOYSZ). | 97 |
| Figura 5.2. Formação de hidrogênio em função da temperatura sobre CATA02 e CATY. | 99 |
| Figura 5.3. Produção de H ₂ , CO e CO ₂ na reforma do etanol, em função da temperatura sobre CATA02. As curvas mostram a área do pico cromatográfico, para cada produto, à saída do reator de reforma do etanol. | 100 |
| Figura 5.4. Micrografias dos componentes da célula, obtidas pormicroscopia eletrônica de varredura [A/E/C se refere à estruturaanodo/eletrólito/catodo] (A) anodo/eletrólito/catodo, ampliação x60; (B) eletrólito, | |

| | |
|---|-----|
| ampliação x6000; catodo, ampliação x240. | 102 |
| Figura 5.5. Desempenho de SOFC operando com hidrogênio em gás inerte a 850 e 950°C (tensão versus corrente). | 105 |
| Figura 5.6. Desempenho de SOFC operando com hidrogênio em gás inerte a 850 e 950°C (potência versus corrente). | 106 |
| Figura 5.7. Desempenho de SOFC unitária operando com etanol hidratado e em gás inerte em função da temperatura. | 107 |
| Figura 5.8. Desempenho de SOFC unitária operando com etanol em gás inerte a 850 e 950°C (tensão versus corrente). | 108 |
| Figura 5.9. Desempenho de SOFC unitária operando com etanol em gás inerte a 850 e 950°C (Potência versus corrente). | 109 |
| Figura 5.10. Curvas de desempenho (tensão versus corrente) para SOFC operando com mistura de etanol e hidrogênio ou metano a 850°C. | 111 |
| . Figura 5.11. Curvas de desempenho (tensão versus corrente) para SOFC operando com mistura de etanol e hidrogênio ou metano a 950°C. | 112 |
| Figura 5.12. Curvas de desempenho (potência versus corrente) para SOFC operando com mistura de etanol e hidrogênio ou metano a 850°C. | 112 |

Figura 5.13. Curvas de desempenho (potência versus corrente) para SOFC operando com mistura de etanol e hidrogênio ou metano a 950°C.

106

Lista de Tabelas

| Tabela | Página |
|---|---------------|
| Tabela 3.1 – Amostras de catalisadores e eletrocatalisadores preparadas neste trabalho. | 61 |
| Tabela 4.1 Nomenclatura e composição química dos catalisadores em % mássica, determinada por XRF. | 67 |
| Tabela 4.2 – Deposição de carbono durante a reação de reforma a vapor do etanol a 450°C durante 1 hora de reação. | 76 |
| Tabela 4.3 – Área superficial específica do suporte e das amostras calcinadas e área obtida após 1 hora de reação a 450°C. | 78 |
| Tabela 4.4 Conversão do etanol, rendimento em hidrogênio e produção de hidrogênio. Parâmetros calculados sobre diferentes amostras de catalisadores a pressão atmosférica e 450°C durante 1 hora de reação. | 79 |

RESUMO

Catalisadores e eletrocatalisadores a base de níquel e cobalto suportado em YSZ foram preparados por impregnação úmida com e sem a adição de ácido cítrico. O teor metálico foi de 10 e 35% em massa para os catalisadores e eletrocatalisadores, respectivamente. As amostras foram avaliadas na reação de reforma a vapor do etanol (3mol de água para 1 de etanol) a pressão atmosférica e 450°C em função do tempo e em função da temperatura. A adição do ácido cítrico aumentou a atividade para os catalisadores de níquel sem efeito significativo na seletividade. A atividade do catalisador de cobalto foi reduzida com a adição de ácido cítrico enquanto a atividade aumento de 42 para 80%. Para uma amostra de eletrocatalisador foi preparada uma célula unitária de SOFC. A célula unitária foi operada com etano, metano, hidrogênio ou mistura destes combustíveis. O teste eletroquímico de desempenho da célula mostrou que a SOFC opera com maior eficiência a 950°C e com uma mistura etanol e metano.

Abstract

Catalysts and electrocatalysts of nickel and cobalt supported in YSZ has been prepared by humid impregnation with and without the acid citric addition. The metallic load was of 10 and 35% in mass for the catalysts and electrocatalysts, respectively. The samples has been evaluated in ethanol steam reform reaction (3 mol of water for 1 of ethanol) at atmospheric pressure and 450°C in function of the time and function of the temperature. The citric acid addition increased the activity for the nickel catalysts without significant effect in the selectivity. The activity of the cobalt catalysts was reduced with citric acid addition of while the activity increase of 42 for 80%. For a sample of electrocatalyst a solid oxide fuel cell was prepared. The solid oxide fuel celll was operated with ethanol, methane, hydrogen or mixture of these fuels. The electrochemical test of performance of the cell showed that the SOFC operates with better efficiency at 950°C and with a mixture ethanol and methane.

Capítulo 1

1.1. INTRODUÇÃO

As células a combustível são dispositivos que convertem eletroquimicamente a energia química dos combustíveis em eletricidade, com eficiência termodinâmica não limitada pelo ciclo de Carnot [1-3]. Entre os vários modelos, a célula a combustível de óxido sólido (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) atrai especial interesse [4]. A alta temperatura de operação da SOFC (acima de 600°C) permite reformar diretamente o combustível no anodo e oferece elevada flexibilidade na escolha do combustível [5]. Várias opções de combustível, tais como gás natural, etanol e hidrocarbonetos podem ser utilizados na operação da SOFC, oferecendo uma dimensão ecológica significativa no problema da conversão eficaz da energia [6]. Um diferencial do etanol é a possibilidade de sua produção por biomassa. Assim, o etanol pode ser considerado uma alternativa economicamente atraente como fonte de energia verde, apresentando baixas emissões e uma combustão controlada, com impactos positivos tanto na economia como no ambiente [7,8]. No Brasil, maior produtor mundial de etanol combustível, há um forte interesse no desenvolvimento de sua utilização em células a combustível, porque o etanol é um combustível renovável que não contribui para o aumento do efeito estufa [9,10].

De modo geral, as células a combustível estão associadas à produção transporte e armazenamento do hidrogênio. Atualmente, a produção de hidrogênio é quase completamente obtida da reforma do gás natural estando assim sempre associada com a emissão de gases de efeito estufa. Em contraste, a produção de H₂ da reforma a vapor do etanol seria menos agressiva ao meio ambiente e abriria oportunidades para a utilização de novos recursos renováveis [11-13]. Além do baixo impacto ambiental, o etanol também apresenta vantagens do ponto de vista de manipulação, estocagem e, particularmente no Brasil, apresenta facilidade de distribuição ao consumidor final, tendo em vista a ampla rede já instalada de pontos de distribuição do combustível. Como vantagem adicional, pode-se citar que o processo de reforma a vapor opera com álcool hidratado, eliminando o custoso processo de separação etanol-água, que é empregado na produção do álcool anidro, atualmente utilizado em mistura com a gasolina [14].

Atualmente, a maior parte do hidrogênio produzido no mundo é utilizada como matéria-prima na fabricação de produtos como os fertilizantes, na conversão de óleo líquido em margarina, no processo de fabricação de plásticos e no resfriamento de geradores e motores [15]. Atualmente, as pesquisas sobre hidrogênio estão concentradas na geração de energia elétrica através das células a combustível [16].

Embora a reforma a vapor do metano tenha sido amplamente estudada [17-19], apenas recentemente trabalhos foram dedicados à

reforma do etanol [20]. Estudos da termodinâmica do processo têm mostrado que a reforma é possível em temperaturas superiores a 230°C, tendo como principais produtos hidrogênio, óxidos de carbono e metano [21]. Outros produtos, tais como eteno, acetona, éter etílico, acetato de etila e acetaldeído, resultantes de reações paralelas, podem ser gerados no processo. Em contraste, a reforma a vapor do metano necessita de elevadas temperaturas (~900°C) para um rendimento apreciável [22,23].

Catalisadores a base de níquel, cobalto [24, 25] e metais nobres têm sido bastante estudados na reforma a vapor do etanol, mostrando elevada atividade e seletividade para formação de hidrogênio. A maior barreira tecnológica é o desenvolvimento de catalisadores resistentes à formação de coque [26]. As propriedades catalíticas, inclusive formação de coque, são influenciadas pelos precursores metálicos, pelo suporte, pelo método de preparação e pelas condições da reação como temperatura e relação etanol-água [27].

O cermet Ni-YSZ é o mais utilizado como anodo para SOFC, sendo este material composto por elevada carga metálica (35% massa) [28-30]. Para a produção deste material, é inicialmente preparado o eletrocatalisador de alto teor metálico. A sinterização pode ocorrer com os eletrocatalisadores devido a sua alta concentração de metal na superfície do suporte. O método de preparação de catalisadores empregando o ácido cítrico mostrou que a agregação do metal é inibida, mesmo para elevadas

concentrações de metal, pois o ácido cítrico funciona como redutor e estabilizante da química nano-coloidal [31].

1.2. OBJETIVOS GERAIS

1.2.1. Preparar catalisadores e eletrocatalisadores a base de níquel e cobalto para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol.

1.2.2. Produzir uma célula unitária de SOFC e avaliar seu desempenho com etanol e outros combustíveis, operando com reforma direta no anodo.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.3.1 Preparar catalisadores e eletrocatalisadores baseados em níquel e cobalto suportados em YSZ, pela técnica da impregnação úmida, com e sem a adição de ácido cítrico;

1.3.2 Empregar as técnicas de caracterização usuais para determinar a composição química e a morfologia das amostras de catalisadores e eletrocatalisadores;

1.3.3 Desenvolver técnicas para a avaliação catalítica dos catalisadores e eletrocatalisadores na reforma a vapor do etanol;

1.3.4 Comparar o efeito dos precursores metálicos e do método de preparação nas propriedades catalíticas das amostras;

- 1.3.5 Comparar o efeito do método de preparação, teor metálico, precursores metálicos na deposição de carbono. Verificar qual efeito é mais significativo na produção de catalisadores com maior resistência a deposição de carbono;
- 1.3.6 Desenvolver técnicas de preparação de uma célula unitária de SOFC com seus três componentes, anodo eletrólito e catodo;
- 1.3.7 Caracterizar a SOFC comparando a construção das interfaces e porosidade dos eletrodos com as técnicas de preparação aplicadas;
- 1.3.8 Avaliar o desempenho eletroquímico da SOFC operando com etanol direto no anodo;
- 1.3.9 Comparar o efeito do tipo de combustível, etanol, hidrogênio e metano, no desempenho da SOFC unitária;
- 1.3.10 Avaliar o efeito da temperatura de operação no desempenho eletroquímico da célula SOFC;
- 1.3.11 Avaliar o efeito da utilização de misturas de combustíveis, etanol-metano, metano-hidrogênio, etanol-hidrogênio, no desempenho da SOFC unitária.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Célula a combustível

A figura 2.1 mostra o exemplo de uma célula a combustível operando com H_2 e O_2 . Esta célula a combustível consiste de dois eletrodos de platina imersos em uma solução aquosa de ácido sulfúrico (um eletrólito ácido).

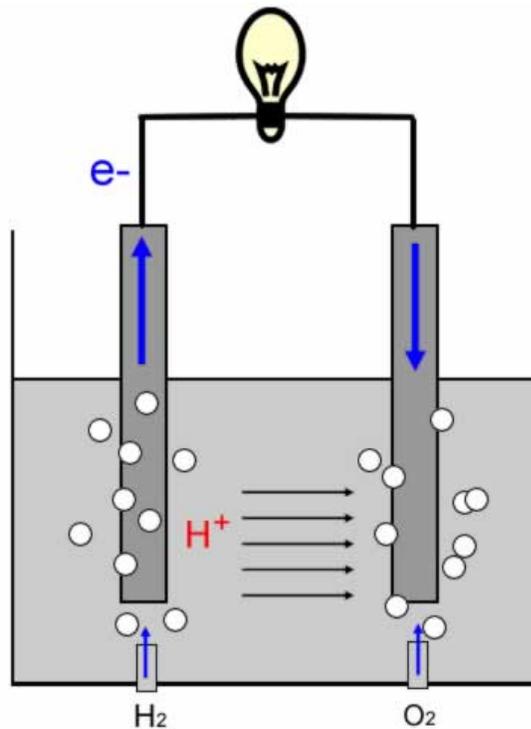


Figura 2.1. Uma célula a combustível operando com H_2 e O_2 . Figura adaptada da referência [32].

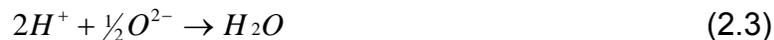
O hidrogênio gasoso é borbulhado no eletrodo à esquerda (anodo), onde é oxidado a íons H^+ e produz dois elétrons através da reação:



Os elétrons produzidos no anodo percorrem o fio condutor até o eletrodo à direita (catodo), enquanto os íons H^+ se deslocam até o catodo através do eletrólito. No catodo o gás oxigênio é reduzido pelos elétrons provenientes do anodo através da reação:



Os prótons produzidos no anodo reagem com os íons oxigênio formados no catodo, produzindo água:



A reação global é a combinação do gás hidrogênio com o oxigênio gasoso para a formação de água.



O fluxo de cargas gera uma corrente contínua, desde que sejam fornecidos o combustível (H_2) e o oxidante (O_2) [32-34].

2.1.1 Tipos de Células a Combustível

Muitos tipos de células a combustível foram desenvolvidos, sendo as células classificadas geralmente de acordo com o tipo de eletrólito. Os seis principais tipos são:

2.1.1.1 Célula a combustível de ácido fosfórico (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel cell*)

A PAFC utiliza H_3PO_4 como eletrólito. Apresenta densidade de potência entre 150 – 300 mW/cm², eficiência de 40% e faixa de potência de 50 a 1000 kW. O ótimo desempenho desta célula ocorre entre 180 a 210°C. A PAFC emprega como eletrodos catalisadores de platina e nessa faixa de temperatura é susceptível ao envenenamento por CO e compostos de enxofre. A tolerância a CO pode ser maior que 1,5% e a tolerância a enxofre pode chegar a 50 ppm dependendo das condições de operação [32-34].

2.1.1.2 Célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC – *proton exchange membrane fuel cell*)

A temperatura de operação PEMFC é limitada a 90°C, devido à necessidade de hidratação da membrana. Nesta temperatura, apenas platina pode ser empregada como catalisador nos eletrodos. A PEMFC apresenta elevada densidade de potência (300 – 1000 mW/cm²) e opera na faixa de potência entre 0,001 a 1000 kW, com eficiência de 40 a 50%. A principal desvantagem desta célula é a sua operação que requer H_2 de alta pureza (< 10 ppm de CO) devido ao envenenamento do catalisador [32-34].

2.1.1.3 Célula a combustível de eletrólito alcalino (AFC – *alkaline fuel cell*)

A AFC emprega como eletrólito uma solução aquosa de KOH. Dependendo da concentração de KOH a AFC pode operar entre 60 a 250°C. Nestas condições platina ou níquel podem ser usados como eletrodos, pois a cinética de redução do oxigênio é favorecida em meio alcalino. Este tipo de célula apresenta densidade de potência entre 150 a 400 mW/cm², operando com eficiência de 50% e faixa de potência de 1 a 100 kW. Como toda célula de baixa temperatura, apresenta baixa tolerância a CO (< 50 ppm), além de ser intolerante a CO₂, devido à formação de carbonato [32-35].

2.1.1.4 Célula a combustível a metanol direto (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*)

Este tipo célula é similar a PEM já que ambas usam uma membrana de polímero como eletrólito. Entretanto, nas células DMFC obtém-se o hidrogênio do metanol líquido, tipicamente operando entre 50 a 100°C. Exibe densidade de potência entre 30 e 100 mW/cm², apresenta também baixa tolerância a CO [32-34, 36].

2.1.1.5 Célula a combustível de carbonato fundido (MCFC – *molten carbonate fuel cell*)

A MCFC emprega como eletrólito uma mistura de carbonatos alcalinos fundidos, Li₂CO₃ e K₂CO₃ imobilizados em uma matriz de LiOAlO₂.

Os eletrodos consistem de catalisadores a base de níquel e ligas níquel/cromo. A temperatura de operação relativamente elevada (650°C) permite flexibilidade na escolha do combustível, possibilidade de reforma interna, co-geração e elevada tolerância a CO. Neste caso o CO age como combustível para a célula. Apresenta eficiência em torno de 50%, podendo chegar a 70% de eficiência quando combinada com outro sistema de geração, como a turbina a gás. Apresenta densidade de potência entre 100 a 300 mW/cm² e faixa de potência de 100 a 100.000 kW [32-34,36].

2.1.1.6 Célula a combustível de óxido sólido (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*)

A SOFC emprega como eletrólito uma cerâmica sólida condutora de íons oxigênio (O²⁻). O material mais comum utilizado como eletrólito é o ZrO₂ estabilizado com Y₂O₃ (YSZ). A SOFC apresenta elevada flexibilidade na escolha do combustível por causa da alta temperatura de operação (inicialmente 1000 °C e, mais recentemente 500-600 °C) [37]. A alta temperatura de operação da SOFC é a chave para reforma interna indireta ou diretamente no anodo da célula dispensando um reformador de combustível externo. Como no caso da MCFC o CO é também combustível para SOFC. A SOFC opera com eficiência de 50 a 60% podendo chegar a 75% combinada com outro sistema de geração como turbina a gás e co-geração de calor. A SOFC apresenta densidade de potência moderada (250 – 350 mW/cm²), mas apresenta alta faixa de potência (10 – 10.000 kW) ideal para pequena e moderadas aplicações [5,32,38-41].

2.1.2 Células a Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

A SOFC foi primeiramente desenvolvida em 1937 por Baur e por Preis, que baseou sua pesquisa em compostos sólidos desenvolvidos por Wilhelm Nernst em 1899. Baur e Preis testaram uma série de materiais cerâmicos para o uso como o eletrólito. Os dois cientistas decidiram finalmente que uma combinação de 30% zirconato de lítio, 10% argila de 60% da “massa de Nernst” (85% ZrO_2 e 15% Y_2O_3), material desenvolvido por Nernst) que foi o eletrólito o mais eficaz. Entretanto, os componentes requeridos para a produção deste material eram demasiado caros para uso prático. Apesar deste fato, Bauer e Preis concluíram que os eletrólitos sólidos poderiam ser manufaturados se materiais mais baratos fossem usados no lugar da zirconia e da Ítria. Em 1962, Weissbart e Ruka, na Westinghouse, desenvolveram um célula a combustível que usava 85% ZrO_2 e 15% CaO como o eletrólito, uma variação da “massa de Nernst”. No sistema, a platina porosa foi usada como eletrodos. A pilha passou por rigorosos testes primeiramente com oxigênio puro e hidrogênio ou metano como combustíveis e mais tarde com uma mistura de 3,8% metano, 2,1% água e 94,1% nitrogênio fornecida como combustível ao anodo. O teste ocorreu entre 800 e 1.100°C. A Westinghouse continuou a desenvolver sistemas de SOFC e em 1998 juntou-se com a Siemens e fundou a *Siemens-Westinghouse Power Corporation*, focalizando os conceitos tubular e planar de SOFC [5,32,40,41].

2.1.3 Operação de uma SOFC com reforma direta

Uma SOFC consiste essencialmente de dois eletrodos porosos separados por um eletrólito denso, condutor de íons oxigênio. A figura 2.2 mostra o esquema de funcionamento de uma célula a combustível do tipo SOFC com reforma direta.

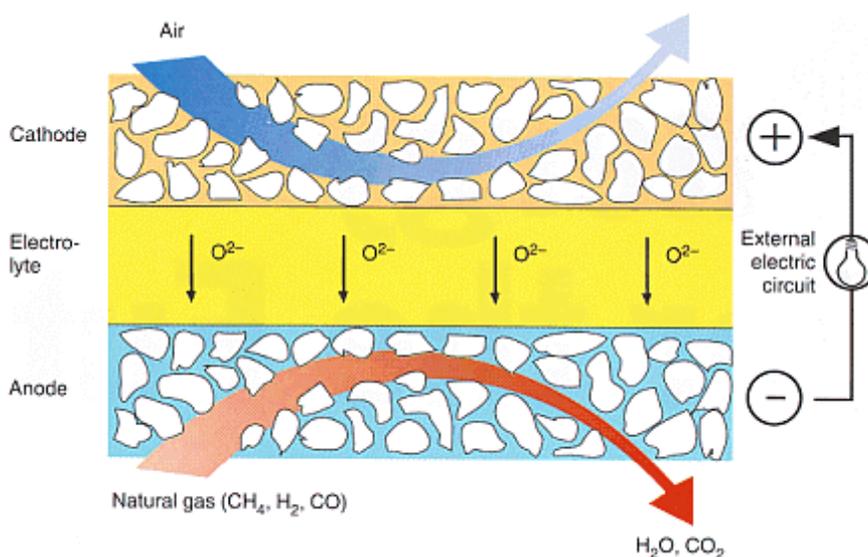


Figura 2.2. Princípio de funcionamento de uma célula a combustível do tipo SOFC com reforma interna (figura obtida de Crawley [41]).

Quando o hidrogênio é usado como combustível, o princípio de operação é parecido com o mostrado da figura 2.1, exceto pelo eletrólito que conduz os íons oxigênio até o anodo, onde água é o produto da reação [38]. Devido à elevada temperatura de operação, a produção de hidrogênio pode ser efetuada diretamente no anodo a partir de uma variedade de combustíveis. Em seguida o hidrogênio é oxidado produzindo dois elétrons (reação 2.1) [42]. A reforma direta do combustível no anodo da SOFC permite projetos mais simples e de baixo custo, em princípio oferece maior

eficiência na conversão da energia. Entretanto, a reforma interna resulta na deposição de carbono, levando à perda de desempenho e baixa durabilidade da célula [40,43].

A deposição de carbono ocorre pela pirólise do hidrocarboneto, especialmente quando se usa anodo baseado em níquel (Ni/YSZ). A formação de carbono pode ser inibida pela adição de vapor. Por outro lado, baixo teor de vapor é desejável devido aos custos e complexidade associada a um excesso de vapor. Adicionalmente, elevado teor de vapor pode levar à sinterização das partículas de níquel [44,45].

2.1.4 Componentes de uma SOFC

Alguns modelos diferentes para a SOFC têm sido desenvolvidos; estes incluem as geometrias planar e tubular. A SOFC com geometria planar os componentes da célula são dispostos na forma de placas planas, permitindo uma construção mais simples, enquanto que o formato tubular os componentes estão dispostos na forma de tubos. A vantagem do formato tubular é que dispensa o uso de materiais selantes, porém sua construção é mais complexa. Os materiais para os componentes destes diferentes modelos são os mesmos ou de natureza similar para ambos. Os materiais para os diferentes componentes da célula são selecionados baseados nos seguintes critérios [5,40,46]:

- a) Apropriada condutividade elétrica ou iônica, propriedades requeridas para os diferentes componentes da célula.

- b) Adequada estabilidade química e estrutural em elevadas temperaturas durante a operação da célula.
- c) Mínima reatividade e interdifusão entre os diferentes componentes da célula.
- d) Expansão térmica similar entre os diferentes componentes.

2.1.4.1 O Eletrólito

O eletrólito para célula a combustível SOFC deve conduzir adequadamente íons oxigênio na temperatura de operação. O eletrólito deve ser também não-condutor de elétrons e impermeável ao combustível e ao oxigênio molecular. Materiais baseados em zircônio dopado oferecem as melhores propriedades e estão em maior estágio de desenvolvimento. Os dopantes são selecionados entre um grande número de óxidos metálicos divalentes ou trivalentes (Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3 , CaO , MgO , etc.), que apresentam estabilidade de fase tetragonal ou cúbica em elevadas temperaturas. No sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , 2,5 mol% Y_2O_3 estabiliza a fase tetragonal (t) e 8,5 mol% Y_2O_3 (YSZ) estabiliza a fase cúbica(c), até 1000°C. A fase tetragonal é um material de grãos pequenos (0,5 μm) com elevada resistência mecânica e condutividade iônica de 0,055 Scm^{-1} a 1000°C. Em comparação, os grãos maiores da fase cúbica apresentam baixa resistência mecânica, mas uma condutividade iônica de 0,15 Scm^{-1} a 1000°C. [3,34,36,47,48].

O óxido de cério dopado com gadolínio (GDC) tem se mostrado o material mais promissor para substituir o YSZ como o eletrólito para SOFC que opera em temperaturas mais baixas. Os dados da literatura indicam que GDC pode ser usado tanto como eletrólito como suporte para a fase ativa do eletrocatalisador, responsável pela oxidação do combustível diretamente no anodo [49]. Dentre os compostos de cério, o GDC parece ser o mais apropriado, mas pode também ser um condutor eletrônico devido à redução do Ce^{4+} a baixas pressões parciais de oxigênio [50]. Esta reação redox pode ser evitada adicionando um co-dopante para estabilizar sua estrutura [51,52] ou reduzindo sua espessura [53]. No último caso, uma camada ultrafina de YSZ poderia agir como uma barreira eletrônica [6, 54]. A combinação do uso de GDC com uma fina camada de YSZ é uma tecnologia que tem sido aplicada com muita eficiência para baixar a resistência ôhmica do eletrólito [55].

2.1.4.2 Catodo

O catodo de uma célula a combustível é a interface entre o ar (ou oxigênio) e o eletrólito; suas principais funções são catalisar a reação de redução do oxigênio e conduzir os elétrons do circuito externo até o sítio da reação de redução. O catodo opera em ambiente oxidante de oxigênio ou ar em alta temperatura (800-1000°C) e participa na redução do oxigênio através da reação: $\frac{1}{2}O_2(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}$. O oxigênio na fase gasosa é reduzido a íons oxigênio consumindo dois elétrons no processo. O catodo

para SOFC deve apresentar também as seguintes características [2,38,56,57].

- a) Alta condutividade eletrônica;
- b) Estabilidade química e dimensional no ambiente e condições de operação da célula;
- c) Expansão térmica compatível com os outros componentes da célula;
- d) Compatibilidade e mínima reatividade com o eletrólito e os outros componentes da célula com que esteja em contato;
- e) Porosidade suficiente para facilitar o transporte do oxigênio molecular na interface catodo/eletrólito.

Para satisfazer estas necessidades, o catodo é confeccionado com materiais cerâmicos com estrutura cristalina do tipo perovskita e com íons lantanídeos na sua composição, uma vez que esses materiais apresentam alta condutividade eletrônica e alta atividade catalítica para redução do oxigênio [47,58]. Dessa classe de materiais destacam-se as manganitas, cobaltitas ou ferritas de lantânio dopadas. A dopagem nesses materiais é feita com o objetivo de otimizar as propriedades de condução eletrônica e iônica, minimizar a reatividade com o eletrólito (geralmente YSZ) e melhorar a compatibilidade do coeficiente de expansão térmica com os outros componentes da célula [59-61]. Os materiais, perovskitas do tipo ABO_3 , mais utilizados como cátodos em células a combustível de óxido sólido, são as cerâmicas à base de manganita de lantânio ($LaMnO_3$) com substituições

dos íons dos sítios A por estrôncio. Este material preenche a maior parte dos requisitos para sua utilização como catodos de células a combustível cerâmicas, operando em temperaturas próximas de 1000 °C. As manganitas de lantânio são semicondutores intrínsecos do tipo p e sua condutividade elétrica pode ser aumentada pela dopagem tanto dos sítios A quanto dos sítios B [2]. As propriedades elétricas dos compostos $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) são determinadas pela estrutura cristalina e pela composição química [62]. Frequentemente, os pós cerâmicos do catodo são misturados aos do eletrólito para aumentar a adesão e o número de sítios reativos. Os compósitos à base de zircônia-ítria/perovskita apresentam uma alta atividade catalítica [63].

2.1.4.3 Anodo

O anodo para SOFC com reforma direta é responsável pelas reações de reforma do combustível (ex. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$) e pela oxidação do hidrogênio ($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-$). O material do anodo deve possuir, nas condições de operação [2,56]:

- a) Boa estabilidade física e química;
- b) Compatibilidade química e estrutural com o eletrólito e com interconector;
- c) Alta condutividade eletrônica
- d) Elevada condutividade iônica; e
- e) atividade catalítica para reforma e oxidação do combustível.

O *cermet* Ni-YSZ tem excelentes propriedades catalíticas para reforma de hidrocarbonetos e estabilidade para a oxidação H_2 nas condições da operação de SOFC [28-30]. Entretanto, o níquel é também um bom catalisador para a reação de craqueamento de hidrocarbonetos, resultando em deposição irreversível de carbono, levando a degradação da célula [38,57,64,65]. A estrutura do anodo é fabricada com uma porosidade de 20-40% para facilitar o transporte de massa dos reagentes e produtos gasosos. Normalmente, a porosidade do anodo é obtida pela adição de formadores de poros como grafite, pois apenas a redução do NiO não garante a porosidade final necessária do compósito [41,66]. O *cermet* Ni-YSZ é o material convencional das células a combustível que utilizam a 40 anos a zircônia estabilizada com ítria como eletrólito [2]. Níquel é utilizado porque além do baixo custo possui boas propriedades elétricas, mecânicas e catalíticas [67-69]. Em termos microestruturais, o compósito deve ter uma dispersão homogênea de partículas finas das fases, especialmente do metal, com alta superfície específica e alta porosidade (~ 40 vol%) [2]. A concentração relativa de Ni deve ser maior que o limite de percolação (~ 40 vol%) para condução eletrônica, tornando possível o transporte dos elétrons resultantes da reação eletroquímica para o circuito externo [70]. Neste compósito, a zircônia estabilizada com ítria tem três funções principais [40,68]:

- a) Evitar a sinterização das partículas metálicas durante a operação da célula a combustível, garantindo sua dispersão e preservando a distribuição de tamanhos das partículas metálicas na temperatura de operação;
- b) Contribuir para minimizar a diferença dos coeficientes de expansão térmica do Ni e do eletrólito; e
- c) Fornecer trajetórias condutoras de íons oxigênio para estender a região de contorno de fase tripla [2].

O anodo da célula a combustível de óxido sólido está exposto a uma atmosfera redutora que pode conter, por exemplo, H₂, CO, CH₄, CO₂ e H₂O. Dependendo do combustível utilizado, o anodo está sujeito à presença, em diferentes concentrações, de materiais particulados, hidrocarbonetos e compostos de enxofre [71]. A escolha e as propriedades do anodo de uma célula a combustível de óxido sólido estão diretamente relacionadas com o combustível utilizado [72]. O cobre tem alta condutividade eletrônica e baixa atividade catalítica para a formação de carbono e por isso é escolhido para substituir o níquel. No entanto, o cobre apresenta algumas limitações como, por exemplo, a baixa atividade catalítica para a oxidação de hidrocarbonetos e os baixos pontos de fusão do óxido de cobre e do cobre, que torna mais difícil a produção de compósitos com cobre e limita a operação da célula a combustível em temperaturas intermediárias, respectivamente [73,74].

2.1.4.4 Outros componentes para SOFC

Além dos componentes da célula unitária (anodo, eletrólito e catodo), dois componentes fundamentais para o funcionamento da SOFC são os materiais interconectores e os selantes. Estes materiais desempenham importantes funções e têm de atender rígidas especificações. Para se obter potências elevadas é necessário um empilhamento de células unitárias que devem estar eletricamente conectadas por um material interconector. No projeto de SOFC planar, existem as placas bipolares (interconectores) e os fluxos dos gases combustível e oxidante. Neste projeto é necessária uma selagem estanque ao longo das extremidades de cada célula unitária, e entre o empilhamento e os distribuidores de gases [3,47].

2.1.4.5 Interconectores

Nos projetos de SOFC planar ou tubular, as principais funções dos interconectores são [40,71]:

- a) Conectar eletricamente o anodo de uma célula unitária ao catodo da célula subsequente de um empilhamento
- b) Separar o anodo da atmosfera oxidante do catodo e, do mesmo modo, evitar o contato do catodo com atmosfera redutora do anodo;
- c) Fazer a distribuição dos fluxos de gases nas superfícies dos eletrodos (anodo e catodo).

Os interconectores estão sujeitos a severas condições de operação estando entre os materiais que devem atender aos requisitos mais

rigorosos entre os componentes de uma célula do tipo SOFC [75]. As características principais desejáveis aos materiais interconectores são [40]:

- a) Alta condutividade elétrica;
- b) Estabilidade química e dimensional sob atmosferas oxidantes, redutoras, gradientes de pressão e elevadas temperaturas;
- c) Não apresentar interdifusão ou reações com os materiais do anodo e do catodo deve ocorrer nas condições de operação;
- d) Alta condutividade térmica, especialmente para SOFC tipo planar;
- e) Possuir valores de coeficiente de expansão térmica, compatíveis com os demais componentes da célula;
- f) Possuir resistência mecânica e ao escoamento em altas temperaturas.

Os materiais interconectores são baseados em materiais cerâmicos, ligas metálicas e *cermets*. As ligas metálicas apresentam a vantagem de possuírem elevada condutividade elétrica e térmica, mas geralmente apresentam baixa resistência à corrosão e alto coeficiente de expansão térmica, incompatíveis com os outros componentes da célula. Ligas metálicas baseadas em cromo têm sido desenvolvidas, mas com temperatura de operação limitada a 700°C [3]. A cromita de lantânio ($\text{La}_{1-x}(\text{Sr}, \text{Mg})_x\text{CrO}_3$) é atualmente o mais adequado material para interconector [75]. Esta cerâmica é um semicondutor tipo p e se torna não-estequiométrica pela formação de vacâncias catiônicas [76]. O valor efetivo

da condutividade elétrica do LaCrO_3 dopado é suficientemente alto para a operação de célula a combustível de óxido sólido a temperaturas maiores que 800°C [77].

2.1.4.6 Selantes

Nas células a combustível do tipo planar os materiais selantes são responsáveis pela estanqueidade de um empilhamento das células unitárias de uma SOFC. Os materiais selantes devem obedecer a requisitos extremos na temperatura de operação da célula. As principais propriedades exigidas dos materiais selantes são [3]:

- a) Coeficiente de expansão térmica próximo aos demais componentes das células;
- b) Compatibilidade química com os demais componentes e com as espécies gasosas dos compartimentos redutores e oxidantes;
- c) Bom isolante elétrico para prevenir curto-circuitos em um empilhamento;
- d) Pressão de vapor baixa e elevada impermeabilidade aos gases durante a vida útil de uma célula a combustível de óxido sólido (> 50.000 h) [70].

Alguns tipos de matérias têm sido explorados para uso como selantes em SOFC, sendo os principais os vidros e vitrocerâmicas [3]. Os materiais comumente citados são à base de vidros soda-cálcia, de outros

silicatos alcalinos, de silicatos alcalinos terrosos e de borosilicatos alcalinos [78].

A principal vantagem dos materiais selantes vítreos é que a composição do vidro pode ser controlada para otimizar as propriedades do material. Entretanto, alguns problemas são associados aos vidros como sua natureza frágil e a reatividade com os demais componentes nas condições de operação da célula a combustível de óxido sólido [47].

2.1.5 SOFC com reforma direta do etanol

A alta temperatura de operação da SOFC oferece elevada flexibilidade na escolha do combustível, além de permitir sua reforma diretamente no anodo da célula [79,80]. A SOFC alimentada com etanol alcança eficiência teórica na faixa de 84 a 93%, operando em condições livre de carbono entre 800 a 1200 K. Essa eficiência classifica o etanol como a opção de combustível mais viável para SOFC que a gasolina e o metanol, perdendo apenas para o gás natural [81,82].

Tsiakara e Demin [83] apresentaram uma análise termodinâmica sobre a utilização do etanol como combustível em SOFC. A máxima eficiência da SOFC, entre 950 e 1100 K, é conseguida com produtos da reforma do etanol com dióxido de carbono; fora dessa faixa, a máxima eficiência é obtida com produtos da reforma do etanol com vapor de água.

O *cermet* Ni-YSZ é o mais aplicado para anodo de SOFC porque apresenta boa atividade para oxidação do hidrogênio nas condições de

operação da célula [49,50]. Entretanto, a utilização de catalisadores de níquel, para SOFC com reforma interna de hidrocarbonetos, resulta na degradação da célula devido à deposição de carbono no anodo [64]. Conseqüentemente, o desenvolvimento de materiais anódicos resistentes à deposição de carbono é um importante objetivo tecnológico. Huang et al. [84] mostraram que catalisadores anódicos compostos de Ni-Fe/ScSZ (zircônia estabilizada com escândia) operando com etanol a 700°C por 12 horas a deposição de carbono é fortemente suprimida. Gupta et al. [85] exploraram a cinética de reação do etanol e do butano em fase gasosa. As temperaturas de conversão total do etanol e do butano foram 750 e 800°C, respectivamente; a deposição de carbono foi muito maior para o butano.

2.2 Reforma a vapor do etanol

A reforma a vapor é a tecnologia mais utilizada para produzir H₂ a partir do gás natural, carvão, metanol e frações leves do petróleo. A gaseificação e os processos de pirólise são empregados quando se usam cargas sólidas (como carvão, madeira e outras biomassas) ou semi-sólidas (como óleos pesados ou resíduos). A reforma a vapor do etanol consiste na associação deste reagente com água para a produção de hidrogênio e dióxido carbono. A reação de reforma a vapor do etanol é muito complexa e pode ocorrer por diversas rotas. Algumas destas rotas são favorecidas dependendo do catalisador utilizado [26]. Estequiometricamente, a reação global pode ser representada como segue:

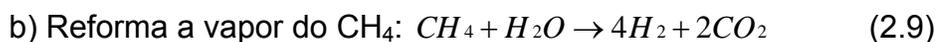


O equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol para produzir hidrogênio foi estudado na faixa de pressão entre 1-9 atmosferas, temperaturas entre 400-800 K e relação molar de água para etanol na alimentação variando de 0 a 10 [86,87]. A melhor condição para a produção do hidrogênio ocorre em temperaturas superiores a 650 K, a pressão atmosférica e excesso de água na alimentação. Nesta circunstância, a produção do metano é minimizada e a formação do carbono é termodinamicamente inibida. Os mecanismos principais envolvem as reações de desidratação ou desidrogenação. A reação de desidratação produz como intermediário o etileno que facilmente é convertido em carbono, envenenando a fase ativa do catalisador. Um conjunto de reações que podem ocorrer na reforma do etanol é mostrado a seguir [26]:

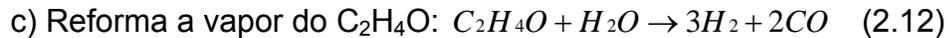
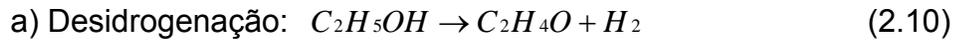
1) Desidratação do etanol para formar eteno (C_2H_4) e água seguida da formação de coque:



2) Decomposição do etanol para formar metano (CH_4), seguido da reforma a vapor do metano:



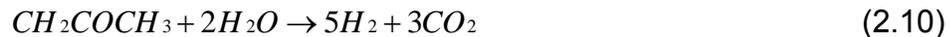
3) Desidrogenação do etanol para formar o acetaldeído (C_2H_4O), seguido da descarboxilação ou reforma a vapor:



4) Decomposição do etanol para formar a acetona (CH_3COCH_3), seguido da reforma a vapor da acetona:



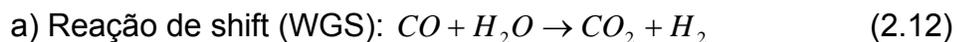
b) Reforma a vapor da acetona:



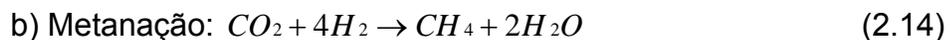
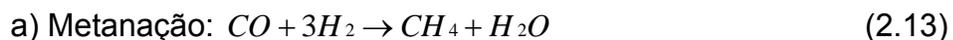
5) Reforma a vapor do etanol para a produção de gás de síntese ($CO + H_2$):



6) Reação de *shift* (Water gas shift - WGS):



7) Metanação:



8) Decomposição do metano gerando coque:



O teor de água na reação de reforma do etanol é importante na reação de deslocamento de água (WGS) para aumentar a formação de hidrogênio, assim como o excesso de água também previne a formação de coque [12,88].

2.2.1 Catalisadores para reforma a vapor do etanol

Na literatura são encontradas referências a catalisadores óxidos e metais suportados [89,90]. Entre os catalisadores metálicos níquel, cobalto, cobre e metais nobres, como platina, rutênio e paládio [91], são os mais estudados. Geralmente, as propriedades dos catalisadores de metais suportados são influenciadas pelo suporte, pelo precursor metálico, pelo método de preparação [92] e pelas condições da reação, por exemplo, temperatura e razão etanol/água [55,93].

2.2.2 Catalisadores Óxidos

A alumina (Al_2O_3) apresenta elevada atividade para a reforma a vapor do etanol, apresentando conversão de 100% do etanol a 400°C. Entretanto, este catalisador apresenta baixa seletividade para a produção de hidrogênio, produzindo grandes quantidades de eteno e acetaldeído. A elevada atividade do catalisador Al_2O_3 foi atribuída a sua alta capacidade de adsorver o etanol, enquanto sua baixa seletividade está associada à rota de desidratação do etanol a eteno seguida da formação de coque. A reação de desidratação do etanol a eteno sobre a alumina foi atribuída a sítios

ácidos característicos deste catalisador [90,93]. Entre os catalisadores óxidos, o óxido de zinco (ZnO) é o que apresentou o melhor desempenho. Este catalisador não só converte completamente o etanol como também apresenta elevada seletividade a produção de hidrogênio (97,7%) [91]. Na literatura encontram-se referências para outros catalisadores óxidos, tais como MgO, V₂O₅, TiO₂, La₂O₃, CeO₂, La₂O₃-Al₂O₃; CeO₂-Al₂O₃; MgO-Al₂O₃, Fe₂O₃ [89,90,94].

2.2.3 Catalisadores de cobalto suportados

Haga et al. [26] investigaram a reforma do etanol a 400°C em catalisadores suportados de vários metais de transição, concluindo que Co/Al₂O₃ foi o catalisador mais efetivo para a reforma total, com 8 e 6% molar de CO e CH₄, respectivamente. A mesma reação foi estudada por meio de um catalisador de cobalto sobre ZrO₂, MgO, SiO₂ e Al₂O₃ [95]; o último sistema foi também preparado usando diversos precursores do cobalto [96]. Observou-se que, enquanto a atividade para a conversão do etanol era independente dos materiais de partida, a seletividade a hidrogênio era relacionada ao tamanho do cristalito de cobalto. Trabalhos complementares mostraram que suportes com propriedades ácidas e baixas cargas de cobalto promovem a desidratação do etanol para eteno [97]. Por outro lado, os catalisadores de Co/SiO₂ ou Co/MgO impedem a formação de eteno, mas a distribuição de produtos (H₂, CO, CO₂ e CH₄) depende das condições da reação [27]. Batista et al. estudaram a reforma do etanol com Co/Al₂O₃ e Co/SiO₂, teor de cobalto entre 8 a 18 % em

massa, mostrando uma conversão maior do que 70% a 400°C, a qual aumentava com o teor de cobalto [14]. Kaddouri e Mazzocchia [98] utilizaram óxidos do cobalto suportados em SiO₂ e Al₂O₃; atividade catalítica elevada foi obtida para a reforma do etanol com 8% em massa do metal. A distribuição dos produtos da reação foi dependente da natureza do suporte e do método de preparação dos catalisadores. Llorca et al. [99], utilizando ZnO e Co/ZnO preparado por impregnação de Co₂(CO)₈, mostraram que acetaldeído era o produto inicial da reforma do etanol; o cobalto favorece a reforma do acetaldeído, através da quebra de ligações C-C. A adição de sódio a esses catalisadores reduziu a deposição de carbono [100]. A respeito do mecanismo da reação, Cavallaro et al. [101] observaram que o acetaldeído, formado pela dehidrogenação do etanol, era descarbonilado produzindo CH₄ e CO, enquanto o eteno, produzido pela desidratação, era convertido a metano.

2.2.4 Catalisadores de níquel suportados

Sun et al. [102] estudaram níquel suportado em Y₂O₃, apresentando elevada atividade para a reforma do etanol, com conversão constante de 98% e seletividade a hidrogênio de 38% e 55%, a 300 e 380°C, respectivamente. A 600°C, a conversão atinge 100%, com seletividade em hidrogênio de 58%. Sun et al. [103] compararam a atividade catalítica de Ni/Y₂O₃, NiLa₂O₃ e Ni/Al₂O₃ para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. Os catalisadores foram preparados usando como precursor metálico o oxalato de níquel. Operando a pressão ambiente

e a 593 K, a conversão do etanol usando Ni/Y₂O₃ e Ni/La₂O₃ foi de 93,1% e 99,5%, respectivamente, enquanto que a seletividade a hidrogênio foi 93,1 e 99,5%, respectivamente. A alta atividade e estabilidade do Ni/La₂O₃ foi devido formação de oxicarbonato de lantânio (La₂O₂CO₃), o qual reage com o carbono depositado na superfície, prevenindo da desativação do catalisador.

Yang et al. [104] avaliaram o efeito do suporte para a reforma a vapor de etanol sobre catalisadores a base de níquel. A 700°C e com carga de 10% de Ni, 100% de conversão do etanol foi observada para todos os catalisadores. A seletividade a hidrogênio decresceu na seguinte ordem: Ni/ZnO ≈ Ni/La₂O₃ > Ni/MgO > Ni/γ-Al₂O₃. Frusteri et al. [105] avaliaram o efeito da adição de (Li, Na e K) sobre o desempenho de catalisadores de Ni/MgO. A adição de potássio aumentou a estabilidade do catalisador pela diminuição da sinterização do níquel.

2.2.5 Catalisadores de metais nobres

Goula et al. [106] investigaram a reforma a vapor do etanol para a produção de um gás rico em hidrogênio, catalisada por paládio suportado em alumina, encontrando que a seletividade a hidrogênio foi proporcional à relação água/etanol, sendo o etanol completamente convertido a baixas temperaturas. Seletividades a hidrogênio de 95% foram obtidas próximo a 650°C; a concentração do monóxido de carbono exibiu um mínimo próximo a 450°C. A formação de carbono é insignificante para relações água/etanol maiores que a estequiométrica. Liguras et al. [91] estudaram catalisadores

suportados de ródio, rutênio, platina e paládio para a reforma do etanol entre 600 a 800°C, observando que o Rh é significativamente mais ativo e seletivo para a formação de H₂ e CO. Cavallaro et al. [16] notaram a conversão total do etanol sobre Rh/Al₂O₃ a 650°C, com produção de 40 e 10% de CO e CH₄, respectivamente. Em concordância com as predições de equilíbrio, o aumento da temperatura resultou no aumento da quantidade do CO no gás reformado [87]. Frusteri et al. [107] estudaram a reforma a vapor do etanol sobre catalisadores de Ni, Rh e Pd sobre MgO. O catalisador Rh/MgO apresentou o melhor desempenho em termos de atividade e estabilidade, entretanto, não apresentou boa seletividade para a produção de hidrogênio. O desempenho dos catalisadores de Ni e Pd é afetado pela desativação, principalmente pela sinterização do metal. Ni/MgO apresentou melhor seletividade para a produção de hidrogênio (>95%), enquanto Rh/MgO foi o mais resistente a formação de coque.

2.2.6 Catalisadores bimetálicos Ni-Co

Opoku e Tafreshi [24] mostraram que cobalto e níquel suportados em alumina exibiram efeitos sinérgicos na reforma auto-térmica do metano. O catalisador Co-Ni bimetálico mostrou também maior resistência à deposição de carbono, comparado com níquel monometálico, e desempenho comparável com o catalisador bimetálico de Pt-Ni. Choudhary e Mamman [108] empregaram o sistema Co-Ni para a produção do hidrogênio para oxidação parcial e reforma do metano com CO₂. Esses autores também observaram uma redução na deposição de carbono e aumento na

seletividade para a produção de hidrogênio. Catalisadores baseados em óxidos de cério, zircônio ou cobalto foram usados para a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. A conversão do etanol diminuiu gradualmente após dez horas; entretanto, a desativação do catalisador não afetou a produção do hidrogênio. Fierro et al. [12] estudaram um catalisador bimetálico de cobre e níquel suportado em sílica para a reforma a vapor do etanol; o catalisador apresentou uma atividade moderada, mas baixa formação de carbono. A combinação do cobalto e níquel exibiu propriedades catalíticas acentuadas para a ativação da ligação carbono-carbono [109].

2.2.7 Preparação de catalisadores com ácido cítrico

Os cermets para os anodos de SOFC requerem uma carga do metal acima de 35% em massa a fim de proporcionar uma adequada condutividade elétrica do material [73]. Takahashi et al. [110,111] concluíram que o uso de nitrato de níquel e ácido cítrico inibiu eficazmente a agregação do níquel sobre a sílica; sob aquecimento, o citrato de níquel decompõe-se em partículas de óxido de níquel, deixando uma distribuição homogênea sobre a matriz de sílica. Assim, os cermets de níquel podem ser preparados com partículas pequenas e área superficial elevada, mesmo em concentrações elevadas de níquel. Além disso, uma dupla função do ácido cítrico é bem descrita na literatura [31]; o ácido cítrico funciona tanto como agente redutor, como estabilizante na química nano-coloidal. Sato e Yoshimura [112,113] prepararam catalisadores de níquel usando ácido

cítrico. Este produto promoveu o aumento de área superficial, produzindo catalisadores muito ativos para a hidrogenólise do cicloexeno, bem como a coordenação do níquel em torno de cristalitos, em catalisadores muito ativos para a hidrogenação do difenilmetano [113].

Um dos aspectos desse trabalho é a investigação do uso da mistura etanol-água como um combustível alternativo para as células de combustível de óxido sólido. Os grandes desafios estão voltados a solucionar questões que envolvem tanto os materiais como também os processos de fabricação e projeto das SOFC. A operação de uma SOFC com reforma do etanol diretamente no anodo apresenta um desafio adicional devido a formação de carbono que reduz a vida útil da célula. Catalisadores ativos e seletivos para a reforma a vapor do etanol e principalmente resistentes a formação de coque constitui uma barreira tecnológica que precisa ser superada para a produção de unidades de SOFC eficiente e estável para a geração de eletricidade utilizando como combustível o etanol.

Capítulo 3

EXPERIMENTAL

3.1 Introdução

Este capítulo apresenta os métodos de preparação e caracterização para catalisadores e eletrocatalisadores preparados neste trabalho. Descreve também as técnicas de preparação avaliação e de desempenho do protótipo SOFC na produção de energia elétrica a partir do etanol, hidrogênio, metano e misturas destes combustíveis. Nos experimentos iniciais deste trabalho, os testes de avaliação catalítica utilizavam um saturador para a injeção da mistura etanol/água, limitando as condições de teste à mistura azeotrópica. Neste sistema foram testados os eletrocatalisadores CATA02 e CATY, enquanto que para os demais catalisadores e eletrocatalisadores foi utilizado o novo sistema de avaliação catalítica, equipado com controle eletrônico de fluxo e bomba de injeção de líquido. Esse sistema permitiu uma maior precisão analítica e uma maior reprodutibilidade dos resultados. Os catalisadores preparados com 10% de teor metálico foram empregados apenas na avaliação na reforma a vapor do etanol, enquanto que as amostras preparadas com 35% foram também empregadas na formulação do protótipo SOFC, sendo que devido ao método de preparação do protótipo, o CATA02 forneceu a melhor célula unitária.

3.2 Preparação dos Catalisadores

O YSZ, óxido do zircônio estabilizado com óxido do Ítrio (8% molar de Y_2O_3 em ZrO_2) [NexTec[®]], foi usado como suporte para a preparação dos catalisadores. Como precursores metálicos foram utilizados o nitrato de níquel [$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] e nitrato de cobalto [$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] hexahidratado, ambos fornecidos pela MERCK[®]. Na preparação dos catalisadores foi empregado o método da impregnação úmida, com e sem a adição de ácido cítrico. O suporte foi mecanicamente misturado com os precursores metálicos e com o ácido cítrico, com a adição subsequente de pequenas quantidades de água para a melhor homogeneização da mistura. O teor metálico estimado pelos cálculos estequiométricos foi em torno de 10% em massa de metal em relação a massa total de catalisador. Os catalisadores foram calcinados a 800°C por duas horas na presença de ar.

3.3 Caracterização dos Catalisadores

3.3.1 Análise por Fluorescência de Raios X

A composição química dos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios X (XRF). As amostras para análise foram preparadas pela mistura mecânica de 100 mg do catalisador com 150 mg de ácido bórico. A amostra foi prensada em um molde de metal a 150 kgf/cm², obtendo uma pastilha sólida. Para análise da amostra foi usado o aparelho XRF – 18000 da SHIMADZU[®].

3.3.2 Análise por Difração de Raios X (DRX)

As amostras de catalisador foram estudadas por difração de raios X (DRX), usando o difratômetro XRD-600 da SHIMADZU® com fonte de cobre. As amostras foram analisadas na forma de pó sobre um suporte de alumínio. A faixa angular em todas as análises de DRX foi de 5 a 80° com uma taxa de variação de dois graus por minuto.

3.3.3 Redução Termoprogramada com CO (TPR-CO)

Um reator de leito fixo foi usado para as análises de redução termoprogramada com CO (TPR-CO); o reator foi montado em um forno com temperatura controlada e conectado a um espectrômetro de massa com detector quadrupolo. A vazão dos gases foi ajustada por um controlador de fluxo mássico. Inicialmente 200 mg de catalisador foi pré-tratado a 400°C por duas horas sob fluxo de hélio puro (0,5 mLs⁻¹). Após o pré-tratamento, 0,5 mLs⁻¹ de uma mistura 5% molar de CO em nitrogênio foi adicionada ao catalisador a temperatura ambiente. O forno foi então aquecido de 30°C até 850°C com uma taxa de 0,25°Cs⁻¹. Durante a análise CO e CO₂ foram monitorados simultaneamente pelo espectrômetro de massa.

3.3.4 Dessorção termoprogramada com CO (TPD-CO)

O mesmo sistema e amostras usadas no teste de TPR-CO foram também usadas na análise de dessorção termoprogramada com CO (TPD-CO). Após a análise de TPR a amostra foi resfriada a temperatura ambiente sob o fluxo de 0,5 mLs⁻¹ de hélio puro. Em seguida, uma mistura 5% molar CO em nitrogênio passou

através da amostra de catalisador durante 30 minutos de catalisador, permanecendo a temperatura constante em 30°C. O tempo de passagem da mistura foi estimado pela estabilidade do sinal do CO no espectrômetro de massas, sendo suficiente para que o CO adsorvesse sob toda a superfície do catalisador. Após esse tempo, o fluxo de gás foi mudado para hélio ($0,5\text{mLs}^{-1}$) e a amostra foi aquecida de 30 a 850°C a $0,25^\circ\text{Cs}^{-1}$. Durante a análise CO e CO_2 foram monitorados simultaneamente pelo espectrômetro de massas.

3.3.5 Estudo da deposição de carbono

A massa de carbono depositada sobre a superfície do catalisador foi determinada pesando-se o reator com a amostra reduzida, antes e depois de uma hora de reação a 450°C. Na aferição do método, amostras de catalisadores foram pesadas diretamente e também determinadas por diferença de massa do reator vazio e com amostra. A diferença da massa obtida nas duas formas de pesagem foi menor que 1%; esse resultado indica a boa precisão deste simples método. A massa de amostra de catalisador foi determinada em três etapas: antes e após a redução com H_2/N_2 5% molar, e depois da reação de reforma a vapor.

3.3.6 Estudo da Área Superficial Específica

Os catalisadores foram caracterizados através de isotermas de adsorção-desorção de N_2 obtidas na temperatura do nitrogênio líquido, em um instrumento automático de fisissorção (ASAP 2020). Os valores de área superficial específica foram calculados a partir do ramo de adsorção conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.3.7 Avaliação dos Catalisadores

A figura 3.1 mostra o diagrama do teste catalítico, que consiste dos seguintes componentes: suprimento de gás, controladores eletrônicos de fluxo, reguladores de pressão, bomba injetora de líquido, controladores de temperatura, fornos, reator e sistema de análise. O sistema foi completamente montado neste trabalho, a partir dos componentes citados. Após o forno de vaporização, toda a tubulação foi mantida, por controle automático de temperatura, acima de 120°C, para impedir a condensação dos reagentes na linha.

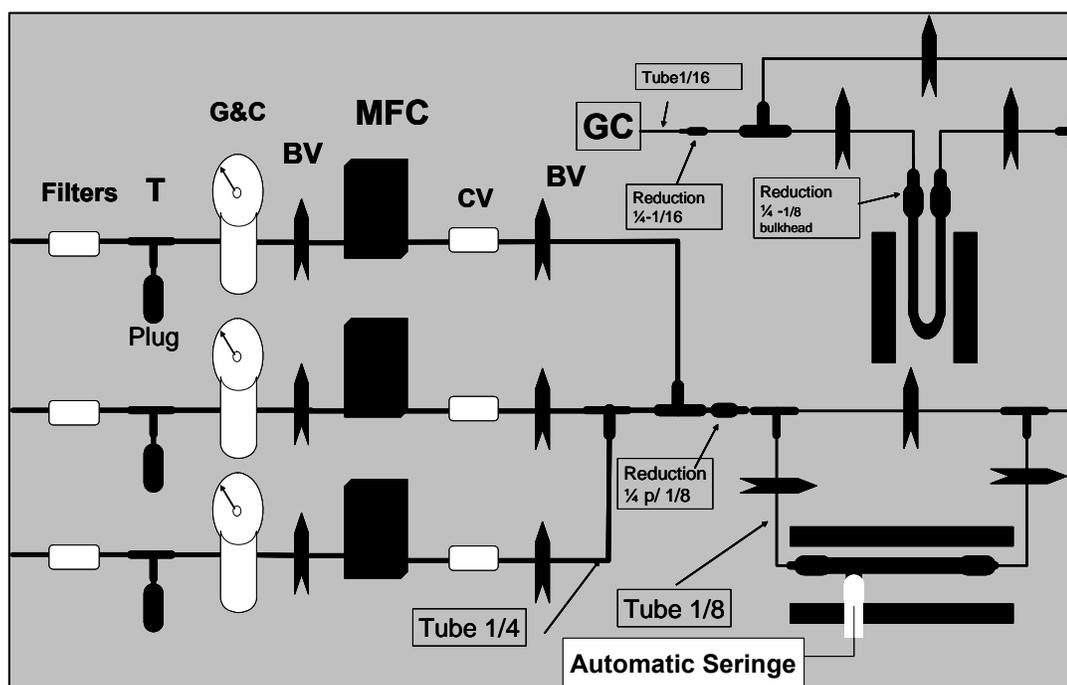


Figura 3.1. Diagrama do teste catalítico (após seringa de injeção de líquido toda a tubulação e mantida a 120°C).

Os gases foram fornecidos dos cilindros com o controle de pressão manual. A pressão dos gases na entrada do teste foi controlada por válvulas de controle manuais (G&C, Swagelock®). O fluxo dos gases foi controlado por controladores

eletrônicos de fluxo mássicos (MFC) com diferentes escalas do fluxo, foram fornecidos por MKS.

A solução líquida foi vaporizada em um tubo de aço inox em forma de T preenchido com as lãs de quartzo e mantido em um forno a 130°C. A reação ocorreu em um reator de leito fixo e fluxo contínuo, montado em um forno com controle de temperatura micro-processado. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, com o cromatógrafo modelo GC-17A da SHIMADZU®, usando uma coluna Carboxen® 1010 e um detector de condutividade térmica (TCD), em série com um detector de ionização por chama (FID).

Figura 3.2. mostra uma visão geral do teste catalítico (A), do forno de alta temperatura com o reator (B) e do reator de quartzo, com conexões vidro-metal feita com anilhas de TEFLON.

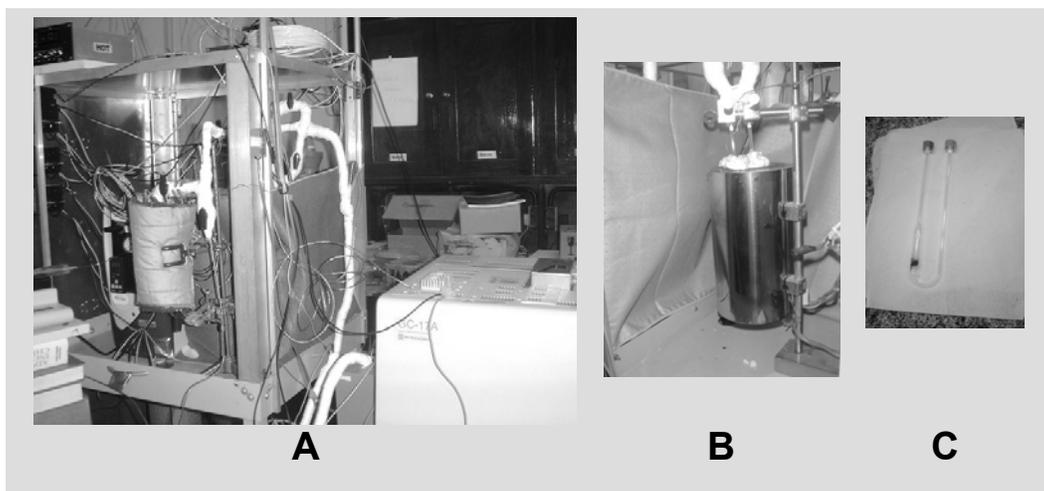


Figura 3.2. Fotos do teste catalítico a) visão geral; b) Forno de alta temperatura com o reator; c) reator de quartzo.

Os catalisadores foram testados na reação de reforma a vapor do etanol, em função do tempo de reação, em uma temperatura constante de 450°C. Para somente uma amostra, a atividade do catalisador foi medida em função da temperatura de reação. Além disso, a formação do coque e a deposição de carbono no catalisador foram examinadas durante a reação. Inicialmente, 100 mg de catalisador foram reduzidos *in situ* com uma mistura molar de 5% de hidrogênio em nitrogênio, entre 30 a 800°C e com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Após a redução o catalisador foi resfriado sob fluxo de nitrogênio até a temperatura de reação. Uma solução aquosa de etanol 3 para 1 molar foi preparada previamente e injetada no sistema usando uma seringa e uma bomba de injeção automática, fornecida pela kd Scientific®. A solução de etanol foi injetada em um forno que permaneceu a 130°C, fazendo com que a mistura fosse imediatamente vaporizada. O vapor aquecido foi arrastado por uma linha aquecida a 120°C até o reator, por um fluxo de 0.67 mLs⁻¹ de nitrogênio. A vazão de N₂ foi ajustada por um controlador de fluxo mássico. A vazão da solução de etanol foi de 0.83 µLs⁻¹, ajustada de acordo com o diâmetro da seringa e velocidade da bomba injetora, de forma que a vazão dos reagentes correspondesse a 2,25 e 6,75 µmols⁻¹ de etanol e água, respectivamente.

3.4 Preparação da célula unitária SOFC

3.4.1 Preparação dos eletrocatalisadores para SOFC

Os eletrocatalisadores foram preparados de forma semelhante aos catalisadores (10%) como descrito no item 3.1, exceto pela carga metálica que foi

de 35% em massa de metal. Foram preparados três eletrocatalisadores: Ni35YSZ, Ni35YSZac, Ni32Co3YSZac e CATA02 (32% Ni e 3 Co com ácido cítrico), onde o índice numérico indica o teor em percentagem mássica do metal e a notação “ac” indica que utilizado o ácido cítrico. Foi também preparado um eletrocatalisador com 35% de Ni (CATY) utilizando o óxido de níquel como precursor metálico, para efeito de comparação com os precursores derivados dos nitratos de níquel e cobalto. A amostra de eletrocatalisador CATA02 foi usada na preparação do protótipo SOFC, mas tanto esta quanto a amostra CATY foi caracterizada na reforma a vapor do etanol utilizando um saturador. A Tabela 3.1 mostra a nomenclatura, composição e método de preparação das amostras preparadas neste trabalho.

Tabela 3.1 – Amostras de catalisadores e eletrocatalisadores preparadas neste trabalho.

| Amostras | Ni (% massa) | Co (% massa) | Comentários |
|-----------------|---------------------|---------------------|---|
| Ni10YSZ | 10 | 0 | Sem ácido cítrico e precursor nitrato de níquel |
| Co10YSZ | 0 | 10 | |
| Ni5Co5YSZ | 5 | 5 | |
| Ni35YSZ | 35 | 0 | |
| Ni10YSZac | 10 | 0 | Com ácido cítrico e precursor nitrato de níquel |
| Co10YSZac | 0 | 10 | |
| Ni5Co5YSZac | 5 | 5 | |
| Ni35YSZac | 35 | 0 | |
| Ni32Co3YSZac | 32 | 3 | |
| CATA02 | 32 | 3 | |
| CATY | 35 | 0 | Sem ac e precursor NiO |

3.4.2 Redução Termoprogramada com H₂ – TPR H₂

Os eletrocatalisadores CATA02 e CATY (e outras amostras de óxido de níquel e óxido de cobalto misturados com YSZ) foram analisadas por TPR, utilizando-se uma mistura H₂/N₂ 5% molar, entre 30 a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Antes do teste de TPR a amostra foi tratada em fluxo de N₂ durante uma hora a 400°C. Foi utilizado um reator de quartzo de leito fixo, o qual continha 200 mg do eletrocatalisador, e um forno com controlador de temperatura. A mistura gasosa efluente do reator foi analisada em linha por um detector de condutividade térmica (TCD).

3.4.3 Avaliação catalítica das Amostras CATA02 e CATY

O eletrocatalisador CATA02 foi testado na reação de reforma a vapor do metano, entre 700 e 850°C, e na reforma a vapor do etanol entre 100 e 800°C. Os testes foram executados em um microreator de quartzo de leito fixo e fluxo contínuo. Inicialmente 100 mg de catalisador foram reduzidos in situ com uma mistura 10% molar de H₂/N₂, entre 30 e 850°C com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, permanecendo em 850°C durante uma hora. Uma mistura 30% molar de CH₄/N₂ foi introduzida no reator usando um misturador de gases; a vazão da mistura foi ajustada para 60 mL por minuto, usando-se um medidor de fluxo do tipo bolhômetro. Na reforma a vapor do etanol, tanto o álcool quanto a água foram adicionados através de um saturador com temperatura controlada, onde o vapor foi arrastado pelo nitrogênio. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando-se uma coluna peneira molecular 5 angstrom e detector de condutividade térmica (TCD), em série com um detector de ionização

por chama (FID); o gás de arraste utilizado foi uma mistura de 60% molar de hélio em nitrogênio. O etanol foi inicialmente misturado à água, formando uma mistura azeotrópica aproximadamente 10% molar em água. A mistura azeotrópica foi usada para que a composição não variasse durante a vaporização, sendo o saturador mantido a 60°C.

3.4.4 Preparação do Protótipo SOFC

A Figura 3.3 mostra os componentes e o esquema de prensagem da célula.

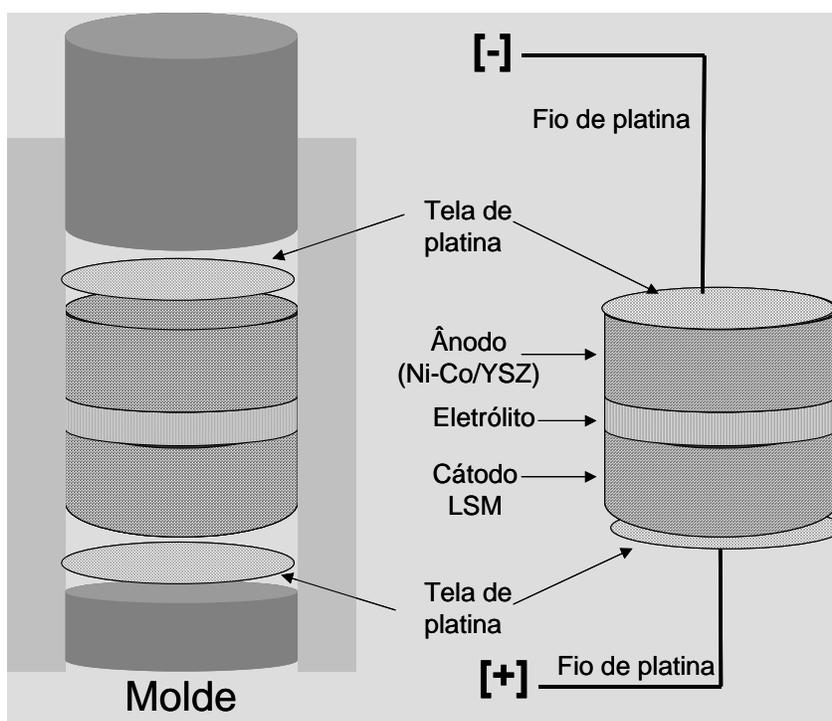


Figura 3.3. Esquema de prensagem e componentes da célula da SOFC.

Na preparação do anodo foram usados 3 g do catalisador CATA02, mecanicamente misturados a 1,5 g de grafite [Synth] e 0,5 g de YSZ. A mistura foi controlada de forma tal que a composição de grafite fosse gradativamente menor próximo ao eletrólito da célula. Em contraste, a composição do YSZ foi aumentada

gradativamente nas vizinhanças do eletrólito. O catodo foi preparado usando 3 g de LSM [NexTech], 1,5 g de grafite e 0,5 g de YSZ, o procedimento de mistura do LSM com grafite e YSZ foi semelhante à preparação do anodo. Para o eletrólito foi usado 1 g de YSZ puro. A variação da composição da grafite e do YSZ no interior da célula permitiu uma melhor fixação do anodo e do catodo ao eletrólito. O conjunto anodo/eletrólito/catodo foi prensado juntamente com as telas de platina a uma pressão de 165 kgf/cm². Em seguida a célula foi sinterizada a 1380°C durante 5 horas.

3.4.5 Avaliação dos Protótipos de SOFC

Após a sinterização foram colocados os contatos elétricos (fios de platina) e a célula foi montada em um reator de alumina com o auxílio de uma cola cerâmica de alta temperatura [Arenco]. O reator foi acoplado em um sistema de alimentação de combustível e a um forno com temperatura controlada. A Figura 3.4 mostra o esquema de montagem para o teste de desempenho da SOFC.



Figura 3.4. Esquema de montagem da SOFC no sistema de alimentação de combustível.

Para os testes de desempenho do protótipo da SOFC foram utilizados os seguintes combustíveis: etanol, hidrogênio e o metano. Uma mistura de etanol e água foi adicionada ao sistema por meio de um saturador. Os combustíveis, hidrogênio ou metano, foram adicionados ao sistema diluído em um gás inerte (N_2). Foram também testadas misturas de combustíveis, ou seja, etanol com hidrogênio e etanol com metano. Os terminais das células foram conectados a um voltímetro e a um amperímetro em paralelo. As medidas de corrente e voltagem foram feitas a 850 e 950°C, variando-se a resistência do circuito de teste. A Figura 3 mostra o circuito elétrico de teste de desempenho da célula.

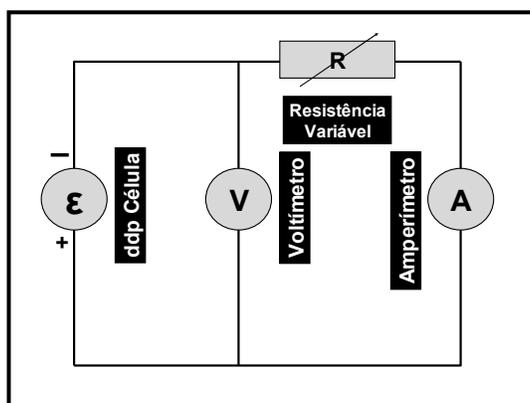


Figura 3.5. Circuito de teste de desempenho da célula.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO I

REFORMA A VAPOR DO ETANOL

4.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização e os testes de avaliação catalítica para os catalisadores de níquel e cobalto suportados em YSZ, com carga metálica de 10% em massa, preparados neste trabalho. A caracterização química e morfologia dos catalisadores foram determinadas por fluorescência de raios X (XRF), difração de raios X (XRD), redução termoprogramada com CO (TPR-CO), dessorção termoprogramada com CO (TPD-CO) e determinação de área superficial específica utilizando o método BET.

Os catalisadores foram avaliados para a reforma a vapor do etanol em função do tempo de reação. A reação foi conduzida em um reator de leito fixo e fluxo contínuo, sob pressão atmosférica e temperatura constante e 450°C, durante uma hora de reação. A reação também foi conduzida em função da temperatura para uma amostra de catalisador, onde se observou a conversão do etanol e distribuição dos produtos da reação. A deposição de carbono foi determinada pesando-se a amostra de catalisador antes e depois da reação. No teste catalítico em função do tempo, foi determinada a conversão do etanol,

a seletividade e a produção de hidrogênio na reforma a vapor do etanol sobre as amostras de catalisadores. Neste mesmo capítulo são apresentadas as caracterizações dos eletrocatalisadores (35% em massa de metal) por MEVEDX e os testes de avaliação catalítica, para a reforma a vapor do etanol em função da temperatura.

4.2 Caracterização dos Catalisadores

4.2.1 Análise por fluorescência de raios X (XRF)

A Tabela 4.1 mostra a nomenclatura e a composição das amostras de catalisadores; a notação “**ac**” indica a adição de 20% de ácido cítrico em relação à massa total de catalisador, durante a etapa de preparação do mesmo. O teor metálico das amostras foi determinado por fluorescência de raios X (XRF), conforme descrito na parte experimental, e apresentado na tabela 4.1. Nesta mesma tabela é listada a nomenclatura das amostras preparadas. Em geral, os resultados analíticos mostram resultados concordantes com o teor nominal de metal adicionado ao catalisador.

Tabela 4.1. Nomenclatura e composição química dos catalisadores em % mássica, determinada por XRF.

| Amostras | Teor metálico, % massa | |
|-------------|------------------------|------|
| | Ni | Co |
| Ni10YSZ | 8,1 | 0,0 |
| Co10YSZ | 0,0 | 9,1 |
| Ni5Co5YSZ | 4,7 | 4,0 |
| Ni10YSZac | 8,3 | 0,0 |
| Co10YSZac | 0,0 | 10,1 |
| Ni5Co5YSZac | 4,9 | 4,2 |

4.2.2 Análise por difração de raios X (DRX)

A Figura 4.1 mostra os difratogramas de raios X obtidos para os catalisadores após a calcinação. O níquel, disperso sobre o suporte apresenta o estado de oxidação +2 (NiO), enquanto o cobalto encontra-se em estado de oxidação misto +2 e +3 (Co₃O₄). Essa análise foi baseada comparando-se os difratogramas obtidos com a base dados do aparelho [JCPDS n° 78-0643 para NiO e JCPDS n° 42-1467 para Co₃O₄]. As amostras (Ni10YSZ e Ni10YSZca) mostraram os picos da fase cúbica do óxido de níquel; as amostras puras do cobalto (Co10YSZca e Co10YSZ) apresentaram equivalentemente a fase cúbica do óxido de cobalto. Entretanto, os difratogramas das amostras preparadas com os dois metais precursores não mostraram a fase do cobalto. Conforme demonstra a Figura 4.1 os picos de difração referentes ao Co₃O₄ (31,2; 36,8; 44,8 e 65,2) não aparecem nas amostras de catalisadores bimetalicos. Este resultado sugere que ocorre alguma interação estrutural entre as espécies de níquel e cobalto, com a redução significativa do tamanho dos cristalitos desta última espécie. El-Shobaky [114] observou que o grau de cristalinidade do Co₃O₄ é muito menor que o NiO calcinado na mesma temperatura. O uso do ácido cítrico não afetou significativamente a estrutura cristalina dos óxidos metálicos.

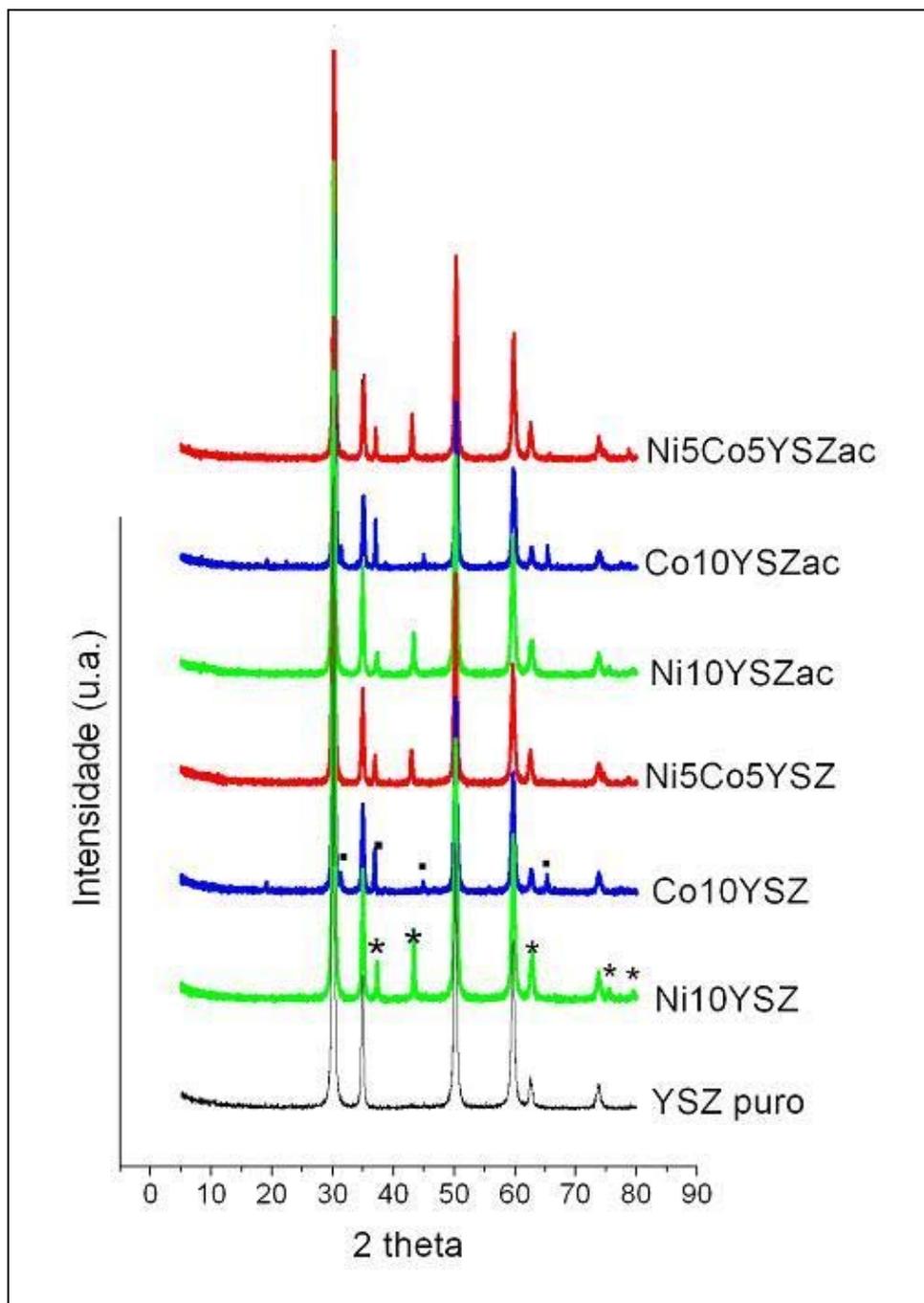


Figura 4.1. Difratoograma de raios X do suporte e dos catalisadores.

NiO * (37,3; 43,3; 62,9; 75,4; 79,4) e Co₃O₄ ■ (31,2; 36,8; 44,8; 65,2). Picos de difração [JCPDS n° 78-0643 para NiO e JCPDS n° 42-1467 para Co₃O₄].

4.2.3 Redução Termoprogramada com CO (TPR-CO)

A redução do óxido metálico foi estudada por TPR com monóxido de carbono (CO), como mostra a Figura 4.2. O uso do ácido cítrico diminuiu a temperatura da redução do óxido de níquel, de 540 para 490°C. Entretanto, o ácido cítrico aparentemente não teve influência significativa na temperatura da redução do cobalto.

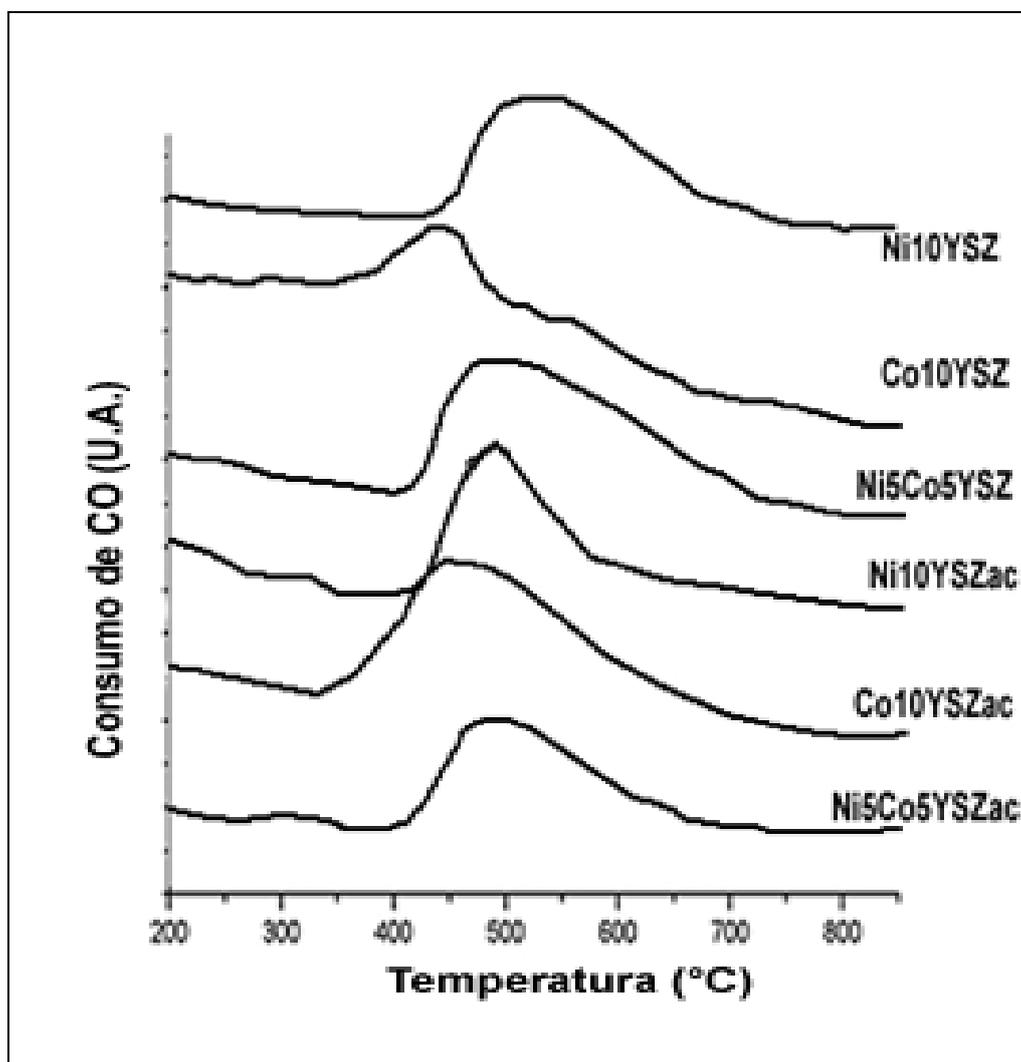


Figura 4.2. Resultado TPR-CO; consumo de CO em função da temperatura para diferentes amostras de catalisadores.

As amostras de catalisadores bimetálicos apresentaram somente um pico de redução, em uma temperatura intermediária aos catalisadores monometálicos. O comportamento dos catalisadores bimetálicos com relação ao uso do ácido cítrico foi similar ao apresentado pelas amostras de catalisadores de cobalto, não apresentando variação na temperatura de redução. O suporte (YSZ) não apresenta nenhum pico de redução no intervalo de temperatura 30 - 850°C.

A Figura 4.3 apresenta a fração do dióxido de carbono produzido durante as análises de TPR dos catalisadores. A comparação das curvas obtidas para as amostras, ambas com incorporação do suporte sem o ácido cítrico, mostrou que o CO₂ desorve em uma temperatura ligeiramente mais alta, para o catalisador de cobalto puro (Co10YSZ), e em uma temperatura ligeiramente mais baixa, para a amostra bimetálica. Além disso, as temperaturas de dessorção do CO₂, em comparação com as temperaturas do consumo do CO, foram similares tanto para níquel puro como para as amostras bimetálicas; e mais elevadas para a amostra do cobalto.

Há pelo menos duas explicações possíveis para estes resultados: primeiro, a dessorção do CO₂ é a etapa determinante para a produção do CO₂ na fase gasosa; segundo, a formação do CO₂ é limitada pela taxa da redução do metal. As temperaturas do dessorção do CO₂ para os catalisadores preparados com ácido cítrico foram um pouco mais baixas do que para os demais catalisadores; à exceção das amostras de cobalto puro que mostraram uma diferença significativa. Além disso, O catalisador de níquel apresentou uma segunda temperatura do dessorção de CO₂ em torno 660°C [115].

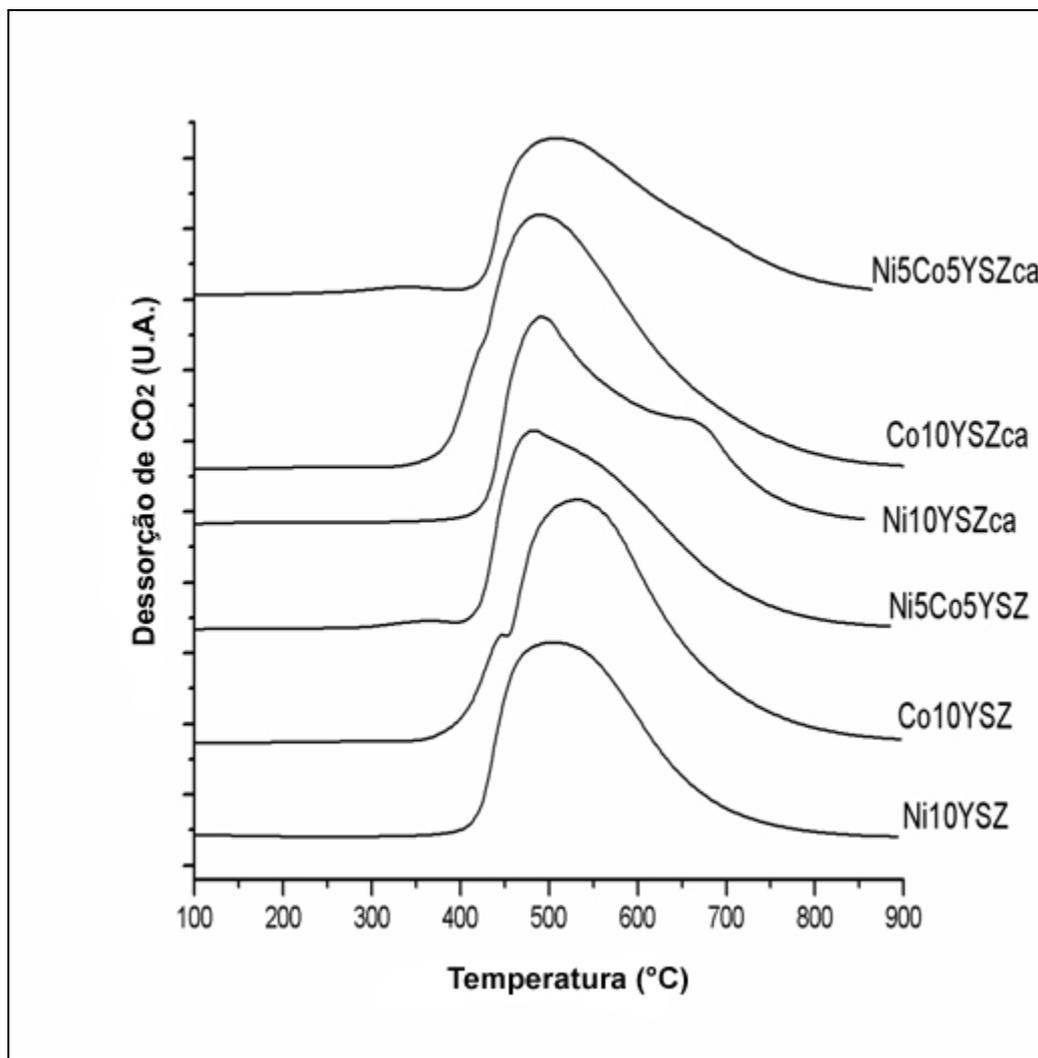


Figura 4.3. Dessorção de CO₂ durante as análises de TPR-CO.

4.2.4 Dessorção termoprogramada com CO (TPD-CO)

A Figura 4.4 mostra os resultados das análises de dessorção termoprogramada com CO (TPD-CO). As temperaturas do dessorção do CO foram aproximadamente 420, 480, 530, 530, 550 e 530°C para as amostras Ni10YSZ, Co10YSZ, Ni5Co5YSZ, Ni10YSZca, Co10YSZca e Ni5Co5YSZca, respectivamente. O catalisador Co10YSZ apresenta ainda uma temperatura de dessorção em 790°C. O cobalto suportado em carbono [116] ou em o

dióxido titânio [117] mostra dois picos do dessorção de CO; entretanto, sua posição depende do suporte utilizado, para o carbono, em 540 e em 640°C, e para o dióxido titânio, em 260 e em 280°C. Níquel puro suportado em óxido do magnésio mostrou temperaturas de dessorção de CO em 450 e em 600°C; no mesmo suporte, níquel álcali-promovido apresentou somente uma temperatura de dessorção em 575°C [118].

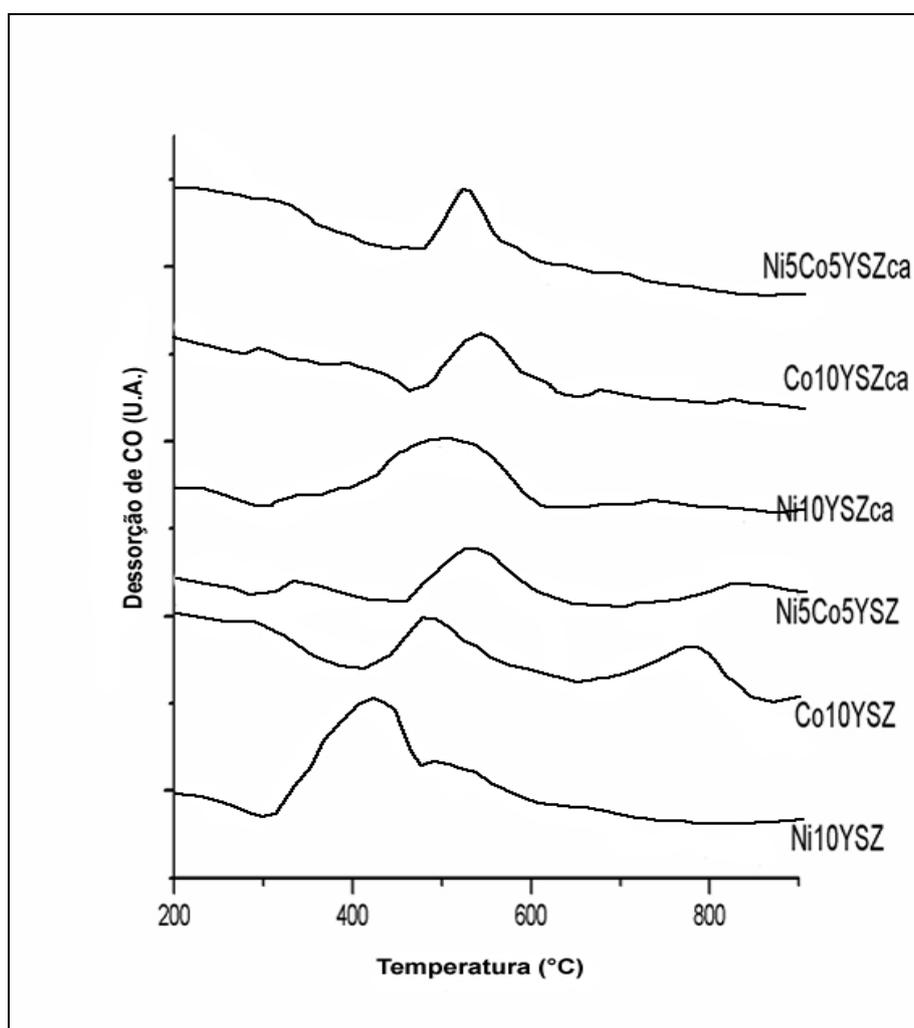


Figura 4.4. Dessorção termoprogramada com CO (DPR-CO); CO dessorvido em função da temperatura para algumas amostras de catalisadores.

Os catalisadores de níquel promovidos pelo lantânio, suportados em óxidos mistos de titânio e bário, mostraram temperatura de dessorção de CO,

definida bem, em torno de 450°C [118]. No suporte puro (YSZ), virtualmente todo o CO adsorvido desorve em sua forma original, em torno 200 a 300°C.

A Figura 4.5 mostra a dessorção do CO₂ obtidas durante as análises de TPD-CO. Os picos de dessorção de CO₂ são bem definidos, sugerindo que uma quantidade significativa de CO foi convertida em CO₂ sobre as amostras de catalisadores. Estes resultados mostram que o CO sofre desproporcionamento em CO₂ de acordo com a reação de Boudouard:

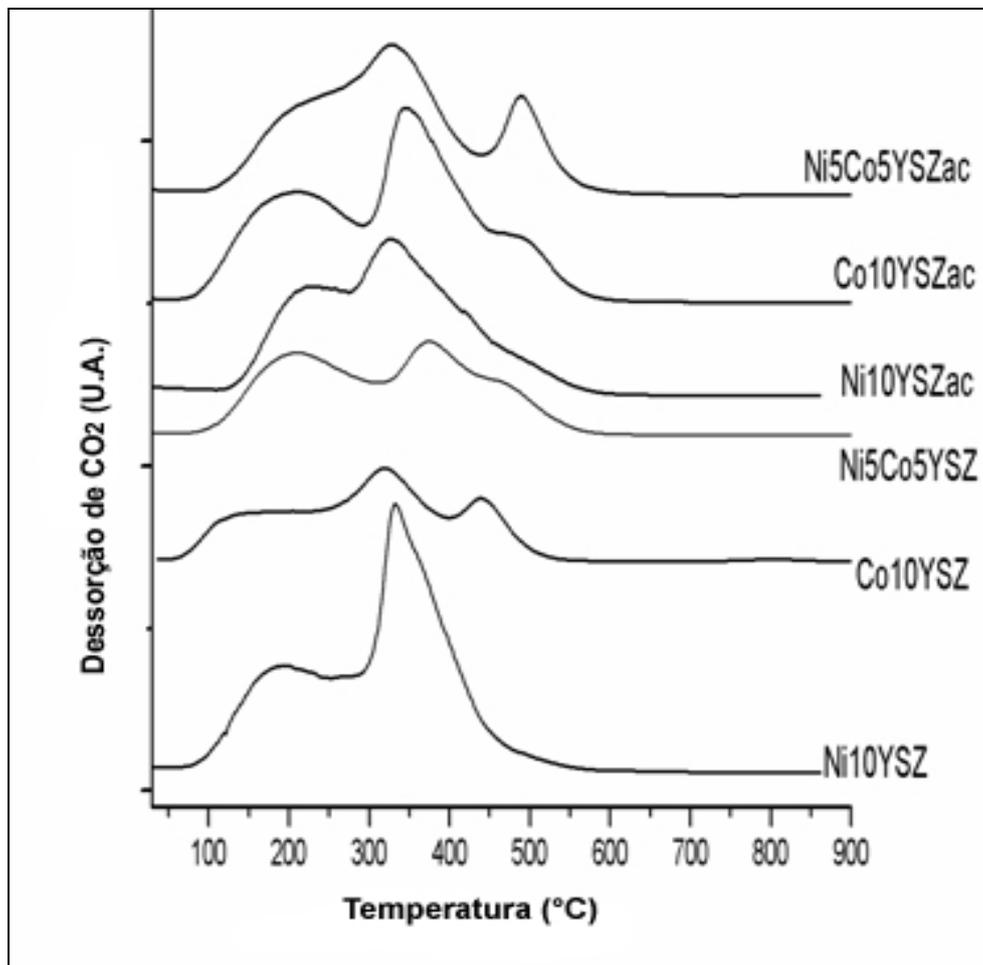


Figura 4.5. Dessorção de CO₂ durante a análise de TPD-CO; CO₂ dessorvido em função da temperatura para algumas amostras de catalisador.

A ocorrência desta reação foi extensivamente observada na presença de espécies metálicas [120,121], como o cobalto [116,122,123] e níquel [121]. O TPD-CO do suporte YSZ não mostrou nenhuma formação do CO₂. O níquel apresentou duas temperaturas de dessorção de CO₂ bem definidas, em 200 e em 340°C, e um pequeno ombro em 380°C. O cobalto, por sua vez, mostrou três temperaturas de dessorção, dois bem definidos em 330 e em 460°C, e um pico muito largo iniciando em 180°C. A curva do dessorção de CO₂ para o catalisador bimetálico sem ácido cítrico mostrou um perfil similar à combinação das curvas para as amostras monometálicas, sendo duas temperaturas bem definidas em 200 e em 380°C, e um ombro em 480°C. Estas descrições qualitativas podem ser parcialmente aplicadas aos catalisadores preparados com adição de ácido cítrico. Entretanto, algumas distinções importantes foram observadas. Para níquel puro, a diferença da intensidade para os picos de dessorção do CO₂ foi mais proeminente, com a redução relativa do pico de alta temperatura. O cobalto mostrou comportamento diverso em relação ao níquel, com picos bem definidos e temperaturas aumentadas por aproximadamente 20°C, em comparação com a curva para os catalisadores preparados sem ácido do crítico. Por outro lado, a mistura dos precursores metálicos apresentou comportamento similar ao cobalto puro, com aumento relativo do pico em 500°C. Geralmente, os resultados de TPD-CO apresentados na literatura mostram somente a curva do dessorção do monóxido de carbono [120]. Entretanto, uma investigação completa com técnicas de TPD e de TPR, usando o monóxido de carbono como a molécula sonda, requer a monitoração do CO e do CO₂ dessorvidos, assim como a análise dos resíduos carbonáceos

depositados no catalisador, pois deve se considerar a possibilidade de reações de superfície, tais como a clássica reação de Boudouard.

4.2.5 Estudo da deposição de carbono

A Tabela 4.2 mostra o resultado da deposição de carbono sobre os catalisadores durante a reação de reforma a vapor do etanol. Comparando-se as amostras Ni10YSZ e Co10YSZ nota-se que o níquel apresenta maior resistência a deposição de coque do que o cobalto, para esta reação. A adição de ácido cítrico para os catalisadores monometálicos aumentou a tendência à formação de coque, sendo esse efeito mais pronunciado para o catalisador de níquel. O catalisador bimetálico (Ni5Co5YSZ) mostrou maior tendência a formação de coque. Entretanto, a adição de ácido cítrico para o catalisador bimetálico reduziu a tendência à formação de coque, efeito oposto aos catalisadores monometálicos.

Tabela 4.2. Deposição de carbono durante a reação de reforma a vapor do etanol a 450°C durante 1 hora de reação.

| Amostra | Massa de coque | |
|-------------|--------------------|---------------------|
| | massa absoluta, mg | massa percentual, % |
| Ni10YSZ | 65 | 60 |
| Co10YSZ | 89 | 82 |
| Ni5Co5YSZ | 193 | 187 |
| Ni10YSZac | 126 | 121 |
| Co10YSZac | 111 | 102 |
| Ni5Co5YSZac | 174 | 160 |

Batista et al. [97] encontraram baixa formação de coque para catalisadores de cobalto (com cerca de 20% em massa do Co); a reação foi conduzida durante nove horas, com uma relação água/etanol de 3 para 1. A

atividade catalítica foi estável com tempo. Diferentemente dos resultados relatados acima, Cavallaro *et al.* [16] e Freni *et al.* [124] atribuíram a desativação dos catalisadores de níquel à formação de coque. Neste trabalho a conversão do etanol decresce de 100 para 50% durante 5 horas de reação, permanecendo constante durante as 15 horas posteriores. Estes autores encontraram que a taxa de formação do coque era ligeiramente mais elevada para os catalisadores de níquel comparado com os catalisadores de cobalto, ambos suportados em MgO. De acordo com outros autores [94], catalisadores mais ativos mostram taxa mais elevada para a formação de coque.

4.2.6 Estudo da superfície específica total

A Tabela 4.3 mostra a área superfície específica total para as amostras de catalisadores calcinadas como também a superfície das amostras obtidas após a reação de reforma a vapor do etanol. A superfície específica do suporte YSZ analisada por BET foi muito próxima à pelo fabricante (13 m²/g). Ocorreu uma pequena redução da superfície específica após a incorporação do precursor metálico, exceto para a amostra Ni₁₀YSZac. As amostras preparadas com ácido cítrico mostram uma redução da superfície relativamente menor. A superfície específica total foi também obtida após a reação de reforma a vapor do etanol, a 450°C durante uma hora de reação. A área das amostras após a reação foi muito elevada relativamente aos catalisadores não usados e ao suporte, podendo ser atribuída à área superficial específica do carbono depositado sobre o catalisador após a reação de reforma.

Tabela 4.3. Área superficial específica do suporte e das amostras calcinadas e área obtida após 1 hora de reação a 450°C.

| Amostras | Área BET da amostra calcinada, m ² /g | Área BET da amostra, coqueada, m ² /g |
|-------------|--|--|
| YSZ | 11 | * |
| Ni10YSZ | 9 | 89 |
| Co10YSZ | 7 | 42 |
| Ni5Co5YSZ | 7 | 133 |
| Ni10YSZac | 12 | 149 |
| Co10YSZac | 9 | * |
| Ni5Co5YSZac | 8 | * |

* Amostras não analisadas.

4.3 Avaliação Catalítica

4.3.1 Resumo dos resultados da avaliação catalítica

A tabela 4.4 apresenta o valor médio dos parâmetros calculados para a reforma a vapor do etanol sobre as amostras de catalisadores preparadas neste trabalho. Os parâmetros calculados foram a conversão do etanol, o seletividade a hidrogênio e a produção do hidrogênio. Os resultados mostrados são as médias aritméticas dos parâmetros determinados durante o tempo de reação (uma hora). Isto é, cada parâmetro é a média aritmética de sete pontos coletados durante uma hora de reação, com exceção da amostra Ni10YSZac, para a qual foram coletados apenas seis pontos. Cada parâmetro será discutido individualmente nos itens a seguir.

Tabela 4.4. Conversão do etanol, rendimento em hidrogênio e produção de hidrogênio. Parâmetros calculados sobre diferentes amostras de catalisadores a pressão atmosférica e 450°C durante 1 hora de reação.

| Amostra | Conversão do etanol, % | Rendimento em hidrogênio, % | Produção de hidrogênio por massa de catalisador, x10-3 mol(s kg)-1 |
|----------------|-------------------------------|------------------------------------|---|
| Ni10YSZ | 32 | 32 | 233 |
| Co10YSZ | 37 | 42 | 345 |
| Ni5Co5YSZ | 32 | 52 | 374 |
| Ni10YSZca | 40 | 33 | 336 |
| Co10YSZca | 18 | 80 | 327 |
| Ni5Co5YSZca | 29 | 56 | 358 |

4.3.2 Conversão do etanol

A Figura 4.6 mostra a conversão do etanol em função do tempo para amostras selecionadas de catalisadores. A conversão percentual do etanol foi calculada pela razão entre o etanol reagido e o etanol na alimentação, através da equação:

$$\text{Conversão}(\%) = \left[\frac{FA_o - FA}{FA_o} \right] \times 100,$$

Onde,

FA_o → Vazão molar do etanol na entrada do reator;

FA → Vazão molar do etanol na saída do reator.

A vazão molar do etanol na entrada e saída do reator foi determinada medindo-se as áreas dos picos cromatográficos (TCD) e comparando com

amostras de composição conhecidas. Além dos dados médios apresentados na tabela 4.4, a Figura 4.6 mostra a conversão do etanol para quatro amostras diferentes de catalisador (Ni10YSZ, Co10YSZ, Ni10YSZac e Co10YSZac). Na ausência de ácido cítrico, a conversão média do etanol não foi muito sensível ao precursor metálico ou a sua combinação. Por outro lado, o catalisador de níquel e o catalisador de cobalto, ambos preparados com ácido cítrico, apresentam a mais elevada e a mais baixa conversão, respectivamente, entre as amostras estudadas. Estes resultados podem ser explicados pelos dados de TPR-CO; aparentemente o CO₂ forma ligações muito fortes com cobalto superficial reduzindo assim o número de sítios catalíticos disponíveis. Resultado oposto foi encontrado para a dessorção do CO₂ sobre catalisadores de níquel suportados em YSZ; o que poderia explicar a alta conversão do etanol sobre o catalisador Ni10YSZ. A conversão do etanol sobre os catalisadores bimetálicos preparado com e sem o ácido cítrico mostraram atividade intermediária aos catalisadores monometálicos. Foi observado uma pequena redução na conversão do etanol para o catalisador bimetálico preparado com ácido cítrico. O ácido cítrico mostrou efeito positivo na atividade catalítica, como observado da conversão do etanol sobre os catalisadores Ni10YSZac e Ni10YSZ. O catalisador preparado com ácido cítrico aumentou o nível de atividade durante o tempo de reação (uma hora), enquanto uma diminuição de atividade catalítica do Ni10YSZ foi observada; sugerindo que o catalisador baseado em ácido cítrico foi mais resistente à formação de coque. O aumento da atividade do catalisador Ni10YSZac pode ser explicado pela parcial gaseificação dos depósitos carbonáceos [120,124]. É relatado na

literatura que para a reforma a vapor do etanol, o suporte tem efeito marcante na atividade catalítica, independente do metal usado [94,97,125]. Além disso, os catalisadores de níquel foram mais ativos para a reforma a vapor do etanol do que catalisadores de cobalto [123]. Estes dados relatados da literatura estão de acordo com os resultados experimentais deste trabalho [26,94]. A maioria dos catalisadores estudados na literatura foi notavelmente estável para a reação de reforma a vapor do etanol; um exemplo ilustrativo foi um catalisador de níquel suportado em óxido de magnésio, que não mostrou nenhum desvio em suas propriedades catalíticas, por um período de 700 horas de reação, operando a 650°C [123].

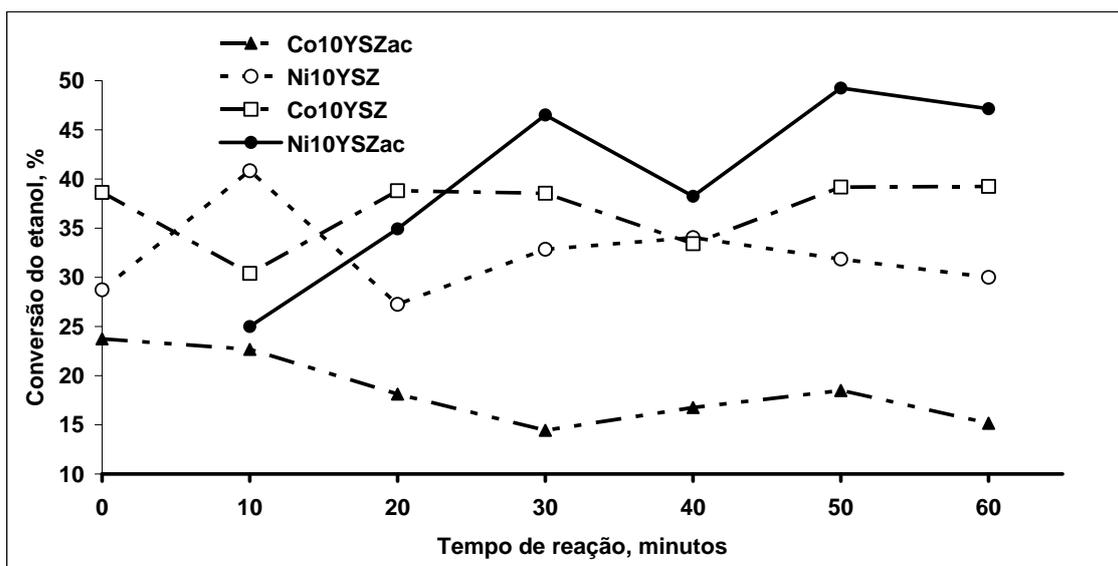


Figura 4.6. Conversão do etanol em função do tempo de reação, sobre diferentes amostras de catalisadores a 450°C.

4.3.3 Seletividade a hidrogênio

A seletividade a hidrogênio, apresentado como uma média na tabela 4.4 foi determinado como o quociente entre a formação de hidrogênio e o etanol

consumido durante a reação, ambos medidos em base molar [126]. As concentrações na entrada e na saída do reator foram determinadas a partir das áreas dos picos cromatográficos comparadas com uma curva de calibração obtida com misturas padrões. A estimativa do fluxo molar do hidrogênio e do etanol na saída do reator considerou o aumento do fluxo molar total devido à reforma do etanol; este aumento foi estimado baseando-se na hipótese de que o etanol reagido foi completamente reformado a dióxido de carbono e hidrogênio. A partir de uma inspeção na tabela 4.4 nota-se que a seletividade a hidrogênio é, a grosso modo, inversamente proporcional à conversão do etanol, exceto para o catalisador Ni10YSZ, que mostrou seletividade muito baixa, comparada com a conversão do etanol. A comparação dos catalisadores Co10YSZ e Co10YSZac indica que o uso do ácido cítrico tem um efeito positivo na seletividade; o catalisador do cobalto preparado com ácido cítrico (Co10YSZac) apresentou maior seletividade a hidrogênio entre as amostras preparadas. Não obstante, catalisadores de cobalto foram menos seletivo a hidrogênio de acordo com dados relatados na literatura [123]. Curiosamente, a seletividade a hidrogênio para as amostras preparadas sem ácido cítrico foi a mais baixa entre os catalisadores estudados. A preparação dos catalisadores com ácido cítrico aumentou ligeiramente a seletividade em hidrogênio para os catalisadores bimetálicos e para os catalisadores de níquel puro. Dados da literatura reportaram que a seletividade a hidrogênio depende tanto do suporte [82], quanto da carga do cobalto [103]. Para uma relação molar água/etanol maior que três o efeito do suporte e carga metálica tiveram pouco efeito na seletividade a hidrogênio [124]; para uma razão molar água/etanol de três para

doze, a seletividade a hidrogênio aumentou de 81 a 92, aproximadamente [102]. A Figura 4.7 mostra a seletividade em hidrogênio para amostras selecionadas de catalisadores preparados neste trabalho. Todos os catalisadores mostraram seletividade estável durante o tempo de reação. Resultados similares foram relatados na literatura; a seletividade a hidrogênio foi quase invariável com tempo de reação, em um período de oito a nove horas [7,82].

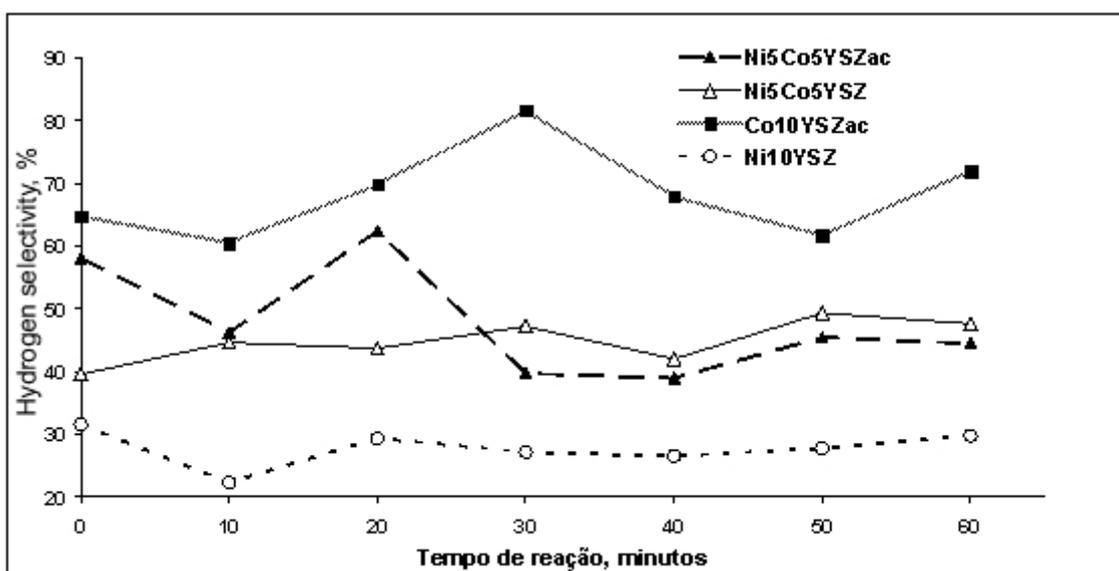


Figura 4.7. Seletividade a hidrogênio em função do tempo de reação para a reforma a vapor do etanol sobre diferentes amostras de catalisadores A 450°C.

4.3.4 Produção de Hidrogênio

A produção do hidrogênio, por massa de catalisador, apresentada na tabela 4.4 foi estimada como o quociente da produção molar de hidrogênio por tempo de residência e por massa de catalisador. O tempo de residência foi estimado como o fluxo mássico na saída do reator dividido pela massa do catalisador. As amostras de catalisador apresentaram uma produção entre 230

a 370 mil moles de H₂ por quilograma do catalisador, por segundo de tempo de residência; exceto a amostra Ni10YSZ que mostrou o seletividade muito mais baixo comparável ao nível de conversão do etanol. A Figura 4.8 ilustra as curvas de produção de hidrogênio em função do tempo para amostras selecionadas de catalisadores. A produção do hidrogênio para o Ni10YSZac (catalisador preparado com ácido cítrico) aumentou com o tempo de reação, enquanto a amostra de Ni10YSZ mostrou uma produção de hidrogênio muito estável. Para catalisadores de cobalto, com e sem ácido cítrico, a produção do hidrogênio diminuiu; este efeito foi ainda mais significativo para o método da preparação com ácido cítrico, que produziu um catalisador mais ativo no tempo inicial da reação. Esta desativação catalítica é explicada geralmente pela formação do coque na superfície do catalisador [47,127]. Em contraste, os catalisadores bimetálicos mostraram somente uma pequena desativação para a produção do hidrogênio, (Ni5Co5YSZca). Este comportamento pode ser compreendido como a combinação do efeito oposto ácido cítrico nos catalisadores de níquel e de cobalto.

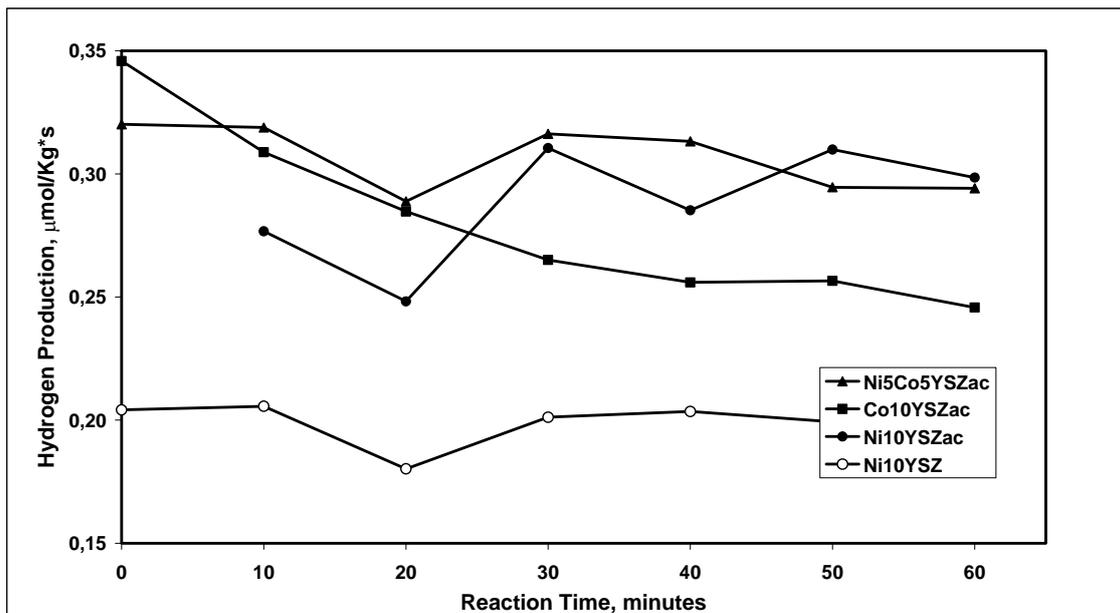


Figura 4.8. Produção de hidrogênio em função do tempo de reação de reforma a vapor do etanol para diferentes amostras de catalisadores a 450°C.

4.3.5 Distribuição dos produtos em função do tempo

Figura 4.9 mostra a distribuição de produtos em percentual molar na saída do reator, durante a reação de reforma do etanol com os catalisadores Ni5Co5YSZ e Ni5Co5YSZac. A concentração do hidrogênio na saída do reator foi virtualmente constante e aproximadamente igual para os dois catalisadores. Em contraste, produção de CO₂ é relativamente maior para o catalisador bimetalico preparado sem o ácido cítrico, mostrando que existe uma dependência da produção deste reagente com o método de preparação do catalisador. O mesmo efeito é observado na composição do metano, sendo que a diferença de concentração para os dois catalisadores foi comparativamente menor.

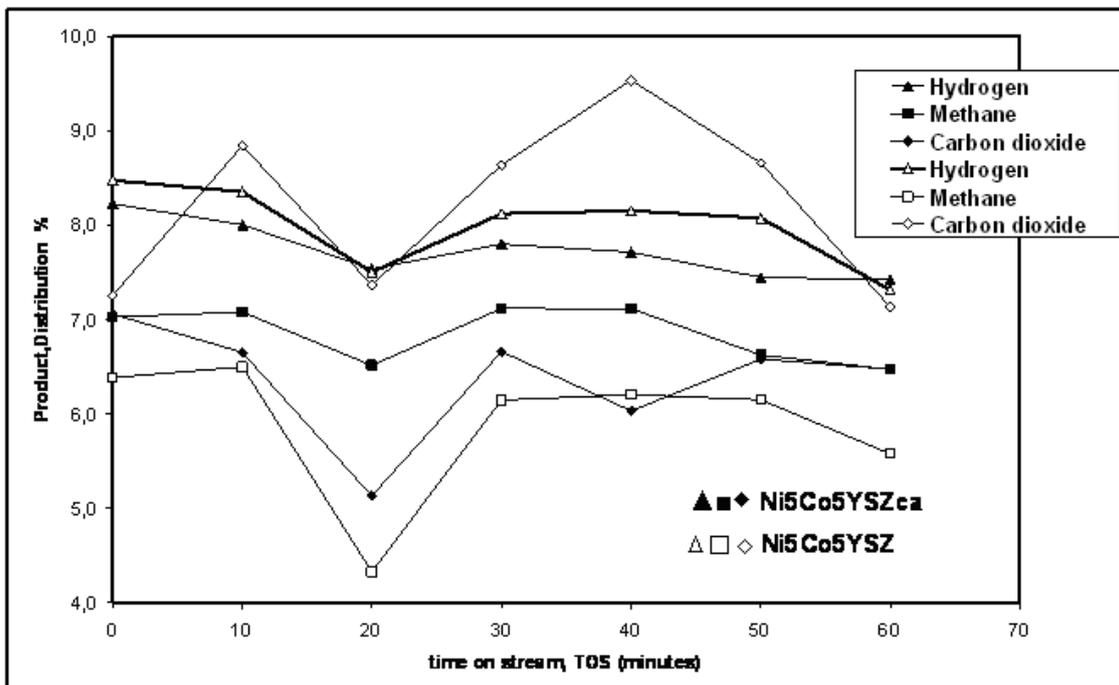


Figura 4.9. Distribuição dos produtos em função do tempo de reação sobre os catalisadores Ni5Co5YSZ e Ni5Co5YSZca.

Efeito similar foi encontrado para diferentes catalisadores metálicos [127]. A comparação do aumento total da concentração do CO₂, com a estabilidade da concentração do H₂, sugere que a formação do coque não desativou os sítios catalíticos de reforma; embora, o desproporcionamento do CO (reação de Boudouard) pudesse ocorrer tanto em sítios metálicos, como em sítios de depósito de carbono. Estudos detalhados da deposição de carbono mostram que esta reação pode apresentar comportamento muito complexo [120,124,127,128].

4.3.6 Reforma do etanol em função da temperatura

A Figura 4.10 mostra a conversão do etanol e a distribuição de produtos em função da temperatura de reação para o catalisador Ni10YSZ.

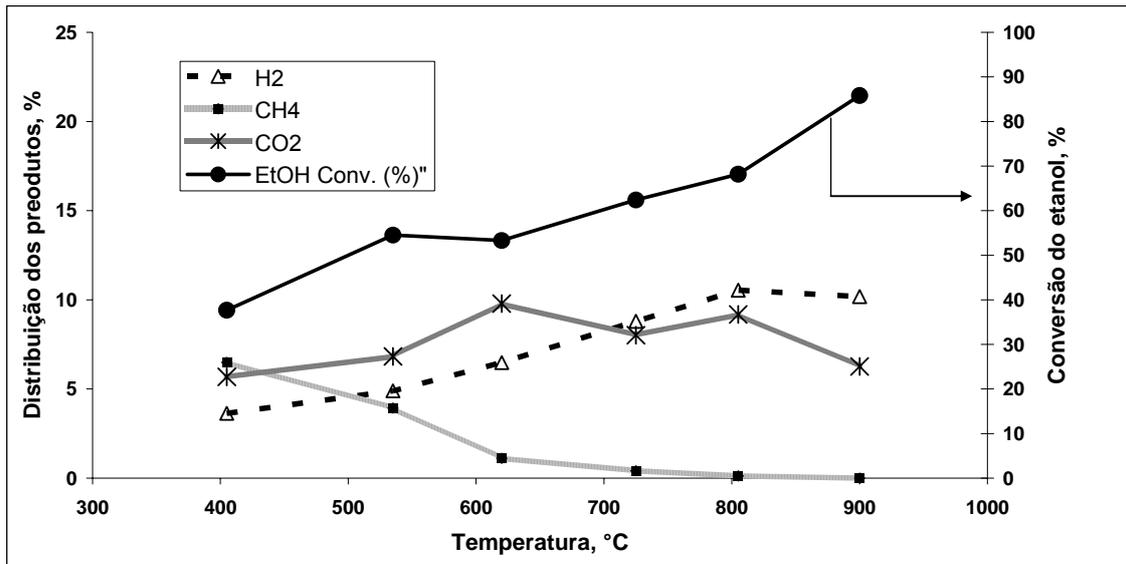


Figura 4.10. Conversão do etanol e distribuição dos produtos em função da temperatura de reação, para a reforma a vapor do etanol sobre o catalisador Ni10YSZ a uma atmosfera.

Os perfis da distribuição dos produtos são consistentes com a simulação termodinâmica do sistema etanol-água [87,129,130]. Por exemplo, os cálculos termodinâmicos mostraram que a fração molar do hidrogênio aumentou de 0,1 a 0,6, aproximadamente, com o aumento da temperatura de 400 para 700°C; acima desta temperatura, a concentração do hidrogênio manteve-se praticamente constante. A concentração molar do hidrogênio medida neste trabalho variou aproximadamente de 4 para 11%, com o aumento da temperatura de 400 a 800°C, sendo quase estável acima desta temperatura. Além disso, o perfil de temperatura para a concentração do hidrogênio obtida neste trabalho (Figura 4.10) mostra-se deslocada para temperaturas mais altas relativo ao perfil calculado.

Algum cuidado deve ser tomado na comparação dos resultados experimentais com os dados calculados. Pois, em contraste com os dados

calculados, os dados experimentais foram obtidos com os reagentes diluídos em nitrogênio; entretanto, os dados podem ser comparados de forma qualitativa. O deslocamento do perfil é consistente com o aspecto cinético dos dados experimentais, comparado ao equilíbrio termodinâmico dos dados calculados. Esta observação pode também ser aplicada a baixas concentrações de hidrogênio para o perfil experimental, que indicam também que as curvas experimentais são consistentes com os dados do equilíbrio. A concentração do metano decresce a partir de 400°C até quase desaparecer acima de 800°C, esse resultado é também consistente com os cálculos de equilíbrio. Portela *et al.* [130] e Mas *et al.* [129] mostraram que o metano produzido foi quase completamente consumido acima de 700°C, principalmente pela reação de reforma a vapor. Os perfis de temperatura calculados [130] e experimentais para o dióxido de carbono são qualitativamente consistentes; embora, a concentração experimental fosse muito mais elevada do que a esperada pelos cálculos do equilíbrio. Os perfis de temperatura obtidos neste trabalho estão também de acordo com outros experimentos relatados na literatura. Llorca *et al.* [131] observaram um aumento na conversão do etanol de 10 a 100% em função da temperatura, entre 300 a 400°C, para o catalisador de cobalto na maioria dos suportes estudados. Sun *et al.* [103] observaram que, para catalisadores de níquel suportados em YSZ e temperaturas variando até 350°C, a distribuição dos produtos foi virtualmente constante, exceto a concentração do CO. Para temperaturas superiores a 350°C, a concentração do metano na saída do reator decresce a partir de 600°C, e quase desaparece acima de 900°C; provavelmente, o metano produzido na reforma do etanol é

reformado a hidrogênio. Yang *et al.* [104] e Sun *et al.* [102,103], para catalisadores de níquel suportados em YSZ ou em óxido de zinco, relataram resultados muito similares. O máximo na concentração do CO₂ sugere uma aproximação às condições do equilíbrio para a reação de deslocamento da água (WGS). Portanto, o equilíbrio termodinâmico é dominante nas condições da reação em torno de 700°C e em temperaturas superiores. Estudos cinéticos são conseqüentemente melhores conduzidos a temperaturas mais baixas, como 450°C, que foi a temperatura selecionada para conduzir a maioria dos testes de avaliação catalítica deste trabalho. Yang *et al.* [104] observaram, para diversos catalisadores de níquel em diferentes suportes e teores de metal, que as concentrações do dióxido de carbono e do hidrogênio aumentavam com temperatura, enquanto a concentração do etano permaneceu constante quando o monóxido de carbono diminuiu. Em trabalho recente com metais (irídio, cobalto ou níquel) suportados em CeO₂, os perfis de temperaturas e a distribuição dos produtos encontrados para a reforma a vapor do etanol [127] estão em excelente acordo com as curvas mostradas na Figura 4.10.

4.4 Eletrocatalisadores para SOFC

O método de preparação dos eletrocatalisadores é discutido no capítulo 3 (parte experimental). Diferentemente dos catalisadores, os eletrocatalisadores devem conter um elevado teor metálico, maior que 35% em massa, para uma satisfatória condução eletrônica. Os eletrocatalisadores são adequados para preparação do anodo de células a combustível do tipo SOFC.

O anodo deve conduzir os elétrons produzidos na reação de oxidação eletroquímica do combustível durante a operação da célula [55,110,111].

4.4.1 Caracterização dos eletrocatalisadores

4.4.2 Análise de MEV e EDX

A análise por EDX mostrou que a composição local para a Ni10YSZ (Figura 4.11 A) foi de 13% em massa de níquel, muito próxima da esperada na preparação (10%). Entretanto, a composição local da amostra Ni32Co3YSZac (Figura 4.11 B) foi de 54,8 e 6,7% para níquel e cobalto, respectivamente, indicando uma alta concentração de metal na superfície do suporte, em relação à composição global esperada. Portanto, o metal manteve-se concentrada na superfície da partícula de YSZ. Além disto, em elevadas concentrações, o metal recobre parcialmente a partícula, obscurecendo o sinal referente ao material do suporte. Este resultado está de acordo com formação de uma fase metálica continua nos eletrocatalisadores, necessária para a condutividade eletrônica do anodo [2].

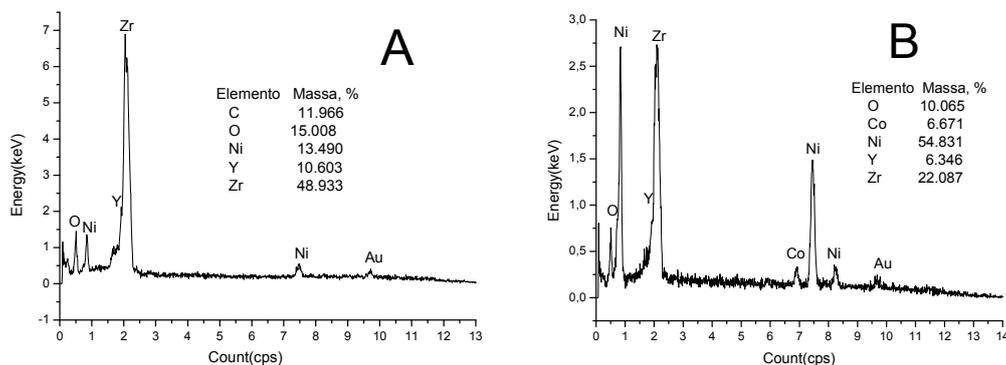


Figura 4.11. EDX das amostras Ni10YSZ (A) e Ni32Co3YSZac (B).

4.4.3 Avaliação catalítica dos eletrocatalisadores

A conversão do etanol em função da temperatura para as amostras de eletrocatalisadores é mostrada na Figura 4.12. Os eletrocatalisadores Ni35YSZ, Ni32Co3YSZac e Ni10YSZ mostraram praticamente a mesma atividade para a conversão do etanol, na faixa de temperatura estudada. Os catalisadores com diferentes teores de níquel, curiosamente, apresentaram o mesmo comportamento em relação à conversão do etanol. Este resultado possivelmente indica a maior dispersão metálica do catalisador de baixo teor de níquel; enquanto, no eletrocatalisador a maior parte do níquel é cataliticamente inativa, funcionando apenas como meio de condução eletrônica. Este resultado justifica o uso de catalisadores com 10% de metal para a reforma a vapor, visando a produção de hidrogênio [98]. Por outro lado, a adição de ácido cítrico ao eletrocatalisador com 35% de níquel reduziu ligeiramente a sua atividade, mostrando uma diminuição para a conversão do etanol na faixa de temperatura de 400 a 700°C. A adição de 3% em massa de cobalto mostra atividade similar ao catalisador de níquel sem ácido cítrico. Esse efeito do cobalto é bastante significativo, pois compensa parcialmente a queda na atividade com a adição do ácido cítrico.

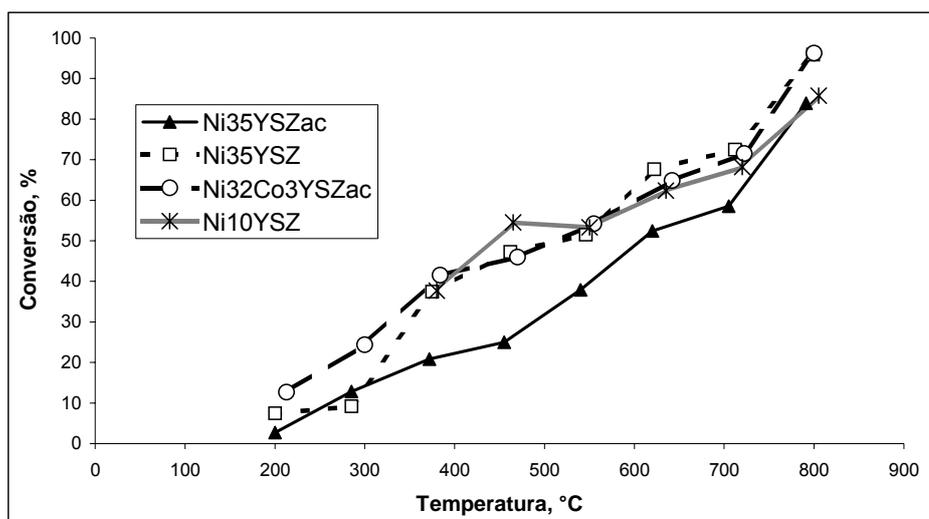


Figura 4.12. Conversão do etanol em função da temperatura a pressão atmosférica.

A Figura 4.13 mostra a composição molar de hidrogênio em função da temperatura; nota-se que para todas as amostras a concentração de hidrogênio aumenta com a temperatura, atingindo um máximo em torno de 700°C. Possivelmente a partir desta temperatura o hidrogênio produzido esteja sendo consumido em reações secundárias, visto que a curva de conversão do etanol (Figura 4.12) não apresenta o mesmo comportamento. A concentração do hidrogênio é maior para o eletrocatalisador de níquel sem ácido cítrico, enquanto que a composição do hidrogênio para a amostra Ni35YSZac diminuiu sensivelmente. Com a adição de cobalto, a concentração de hidrogênio aumenta aproximando-se ao eletrocatalisador de níquel sem ácido cítrico até igualar-se em 700°C, e superando acima desta temperatura. A concentração de hidrogênio em função da temperatura foi menor para o catalisador Ni10YSZ comparado aos eletrocatalisadores de alto teor metálico (35%). A combinação deste resultado e a conversão do etanol (Figura 4.12) sugere que a formação do hidrogênio é uma reação muito mais difícil, em termos cinéticos, do que a

decomposição do etanol; indicando uma menor seletividade deste catalisador para a produção de hidrogênio.

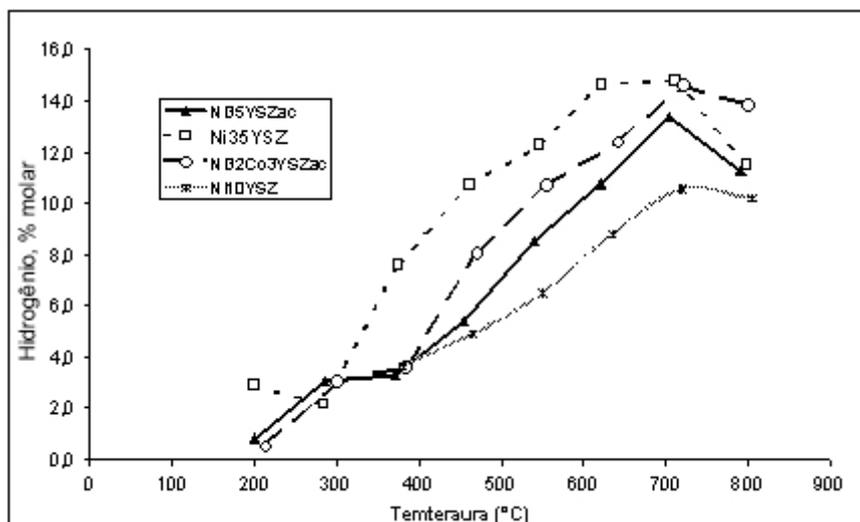


Figura 4.13. Produção de hidrogênio (% molar) na saída do reator em função da temperatura a pressão atmosférica .

A Figura 4.14 mostra que, de uma forma geral, a produção de metano aumenta com a temperatura atingindo um máximo entre 300 e 400°C. Em seguida a produção diminui com a temperatura e a partir de 700°C a formação do metano é muito baixa. Isso ocorre possivelmente porque a baixas temperaturas o metano é formado na decomposição do etanol, mas em temperaturas elevadas o metano é reformado a H₂ e CO₂, sendo consumido neste processo. A preparação do eletrocatalisador com ácido cítrico e a adição de cobalto apresentou menor produção de metano em temperaturas mais baixas (550°C). Esse efeito permitiria que a SOFC, quando se usa o etanol como combustível, pudesse operar com eficiência na faixa de temperatura em torno de 600°C, desde que em torno desta temperatura encontra-se o máximo para a produção de hidrogênio, o qual é responsável pela geração dos elétrons

no anodo. Por outro lado, a reforma do gás natural, que é composto predominantemente de metano, ocorre efetivamente acima de 800°C, inviabilizando a operação eficiente da SOFC a temperaturas inferiores.

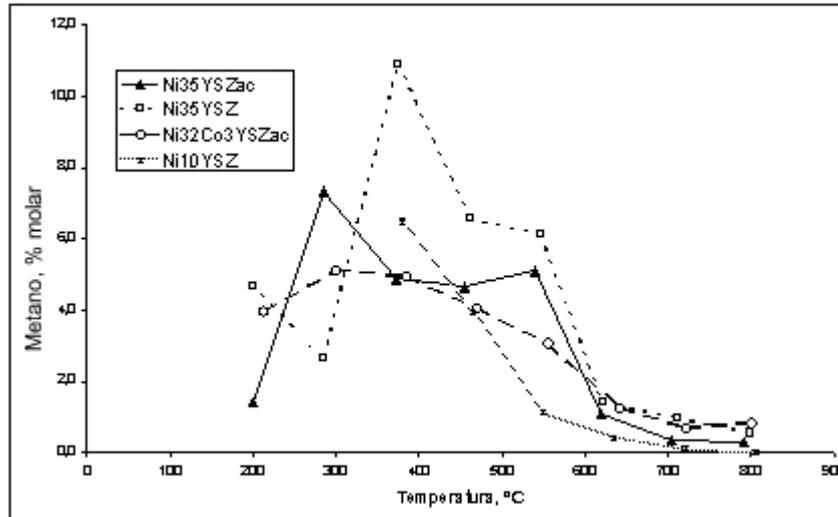


Figura 4.14. Concentração de metano (%molar) na saída do reator em função da temperatura a uma atmosfera.

A Figura 4.15 mostra a concentração de dióxido de carbono em função da temperatura. Em todos os casos, exceto para o catalisador com baixo teor de metal, a concentração de CO₂ aumenta rapidamente em torno de 450°C, mantendo-se a partir daí virtualmente constante. É interessante notar que a estabilização da concentração de CO₂ coincide aproximadamente com a redução da concentração de metano na saída do reator. Esse fato sugere que a partir de temperaturas mais elevadas dois fatores passam a ter relevância no sistema reacional: primeiro a reforma do metano, e segundo o deslocamento da reação de *shift* para a produção de monóxido de carbono.

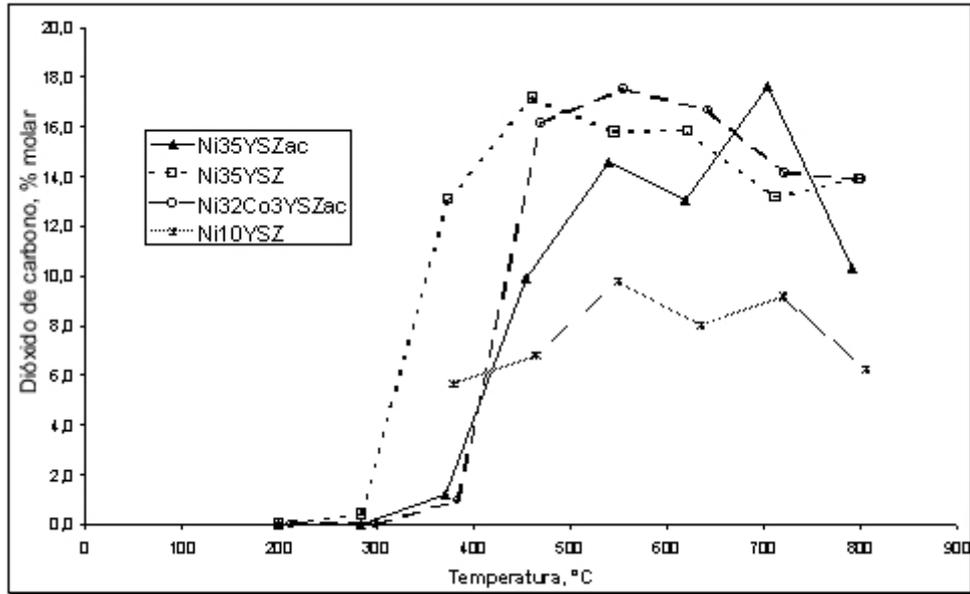


Figura 4.15. Concentração de CO₂ (%molar) na saída do reator em função da temperatura a uma atmosfera.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO II

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PROTÓTIPO DE SOFC

5.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados da caracterização e teste de desempenho do protótipo SOFC produzido neste trabalho. Incluímos também a caracterização e ensaios de avaliação catalítica do eletrocatalisador CATA02 usado na preparação da SOFC. O CATA02 tem a mesma composição química e método de preparação do Ni₃₂Co₃YSZac, como descrito na parte experimental. Entretanto, alguns testes foram executados em condições distintas, sendo então por conveniência apresentados em capítulos separados.

Os testes de TPR com hidrogênio mostraram basicamente os mesmos resultados de TPR com CO apresentados no capítulo anterior. Para os ensaios de avaliação catalítica foi utilizado um saturador para evaporar a mistura etanol/água; o que dificultou o controle da composição da mistura na entrada do reator. No entanto, os dados são comparáveis aos obtidos no capítulo 4; onde foi usado um sistema mais sofisticado de avaliação catalítica (ver parte experimental). Para os testes de desempenho da célula unitária foi usado

também o sistema de injeção de líquido através do saturador. Caracterização dos Eletrocatalisadores para SOFC

5.1.1 Redução Termoprogramada com H₂ (TPR-H₂)

A Figura 5.1 apresenta os resultados do teste de TPR com hidrogênio para o eletrocatalisador CATA02, suporte YSZ, YSZ com óxido de cobalto (7% massa de Co em YSZ) e um catalisador preparado a partir de YSZ, NiO e resina fenólica (NiOYSZ, 35% em massa de Ni em YSZ), ambos para efeito de comparação.

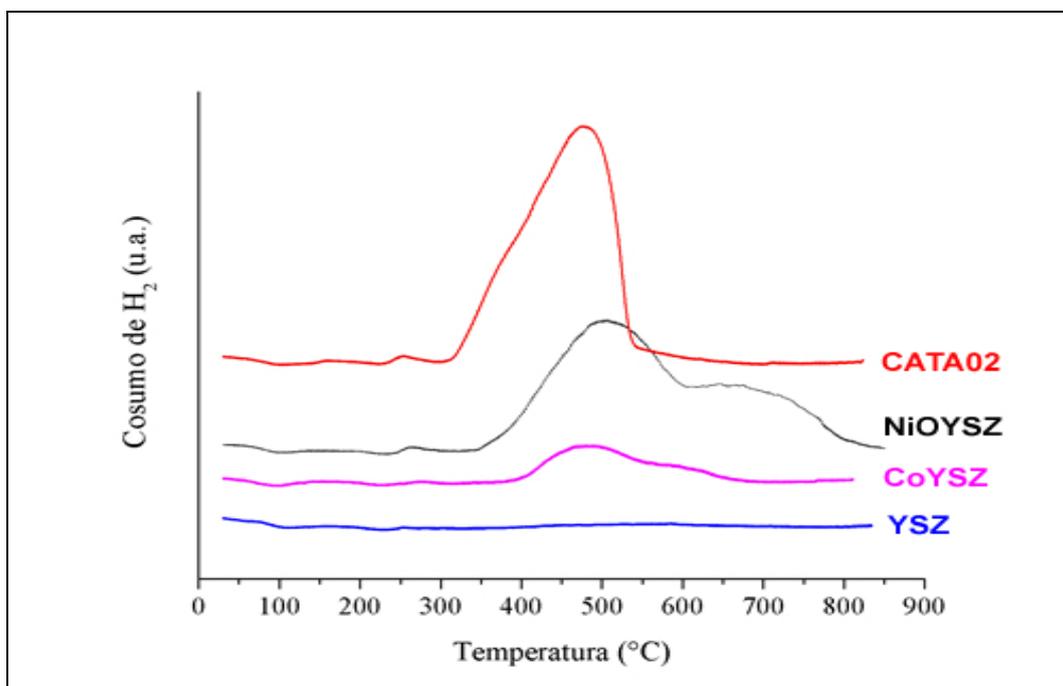


Figura 5.1. Perfil de TPR para os catalisadores CATA02, Co/YSZ (CoOYSZ) e Ni/YSZ (NiOYSZ).

O CATA02 mostra duas temperaturas de redução; uma bem definida a 457°C e outra se iniciando em torno de 550°C até aproximadamente 650°C. Para comparação, o NiOYSZ e o CoOYSZ apresentam perfil semelhante, mas com picos deslocados para maior temperatura, em torno de 500°C a mais. A

diminuição da temperatura de redução do níquel no CATA02 sugere que o cobalto e presente no catalisador e a preparação com ácido cítrico facilite esse processo. Os mesmos resultados foram observados na redução termoprogramada com CO (capítulo 4). O YSZ puro não apresenta redução na faixa de temperatura estudada. A temperatura de redução, aproximadamente 460°C, com hidrogênio do CATA02 é aproximadamente a mesma apresentada pelo catalisador Ni₅Co₅YSZac executada com CO (ver figura 4.2). Em ambas as técnicas de TPR, observa-se que resultado similar foi obtido para os catalisadores de níquel, com temperatura de redução próxima a 530°C.

5.1.2 Avaliação Catalítica

A Figura 5.2 mostra o desempenho do CATA02 na reforma a vapor do metano em comparação com outro catalisador (**CATY**). Estudos iniciais com a reforma a vapor do metano foram usados para comparação entre os dois precursores metálicos, o nitrato de níquel e óxido de níquel, respectivamente. O CATY é um catalisador preparado pela mistura mecânica de óxido de níquel com YSZ com mesma composição metálica do CATA02. As diferenças entre os dois catalisadores são as seguintes: a) o precursor metálico (óxido de níquel para o CATY), b) a presença do cobalto (CATA02) e c) o método de preparação com ácido cítrico (CATA02). A curva apresenta a relação hidrogênio/metano na saída do reator em função da temperatura, entre 700 e 850°C. O CATA02 mostrou-se muito mais ativo para a formação do H₂ em comparação com o CATY. Esse resultado sugere que o método de preparação com ácido cítrico, o precursor metálico e a presença do cobalto aumenta consideravelmente a atividade catalítica para a produção de hidrogênio; em

concordância com vários outros resultados obtidos pelo mesmo laboratório [55,132,133].

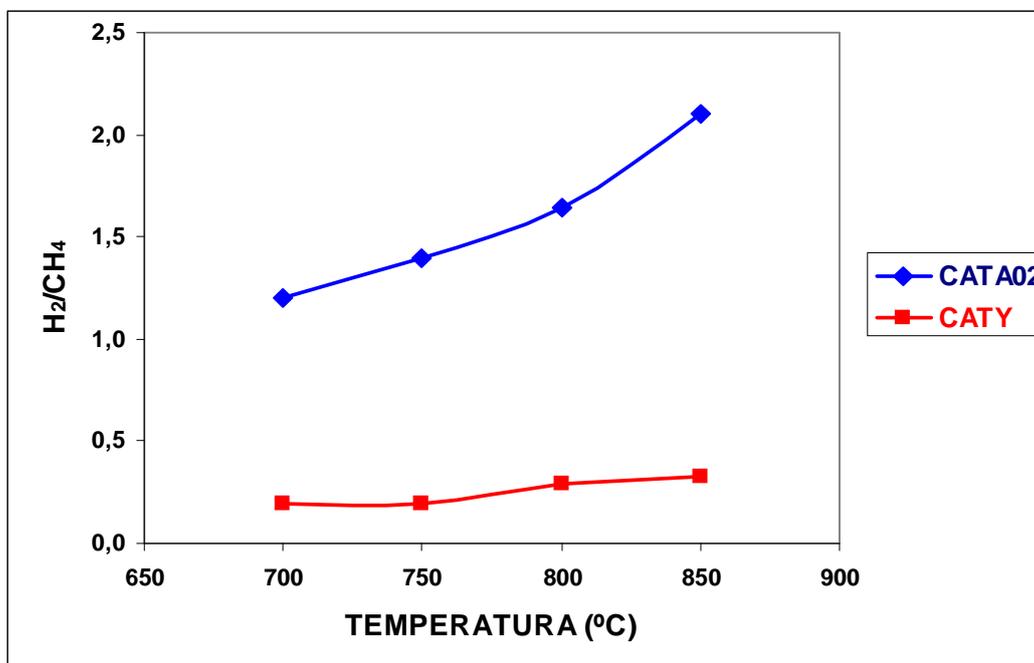


Figura 5.2. Relação hidrogênio/metano e em função da temperatura para a reforma a vapor do metano sobre as amostras CATA02 e CATY.

A Figura 5.3 apresenta a concentração molar dos produtos (H₂, CO e CO₂) formados na reação de reforma a vapor do etanol; as concentrações foram determinadas a partir de fatores determinados com amostras de composição conhecida; para cada amostra o fator foi determinado a partir de sua mistura com o gás de arraste (He), controlada por meio de medidor de fluxo volumétrico do tipo “bolhômetro”.

Até 400°C há formação incipiente de hidrogênio, acima desta temperatura a concentração de hidrogênio aumenta rapidamente atingindo um valor máximo próximo a 580°C. Em seguida, a formação de hidrogênio decresce com a temperatura até assumir um comportamento oscilante acima

de 700°C. Apesar da pequena formação de hidrogênio, até 200°C, não se observa nenhuma produção de CO ou CO₂. A produção de CO₂ segue de perto a formação de hidrogênio, isto é, ambos mostram um rápido incremento de produção a 450°C, entretanto, não apresenta a queda de produção notada para o hidrogênio. O CO por sua vez parece apresentar um comportamento virtualmente inverso à formação do hidrogênio a partir de 300°C, isto é, o aumento de um produto corresponde à redução na formação do outro e vice-versa; comportamento similar foi observado para outros catalisadores [106].

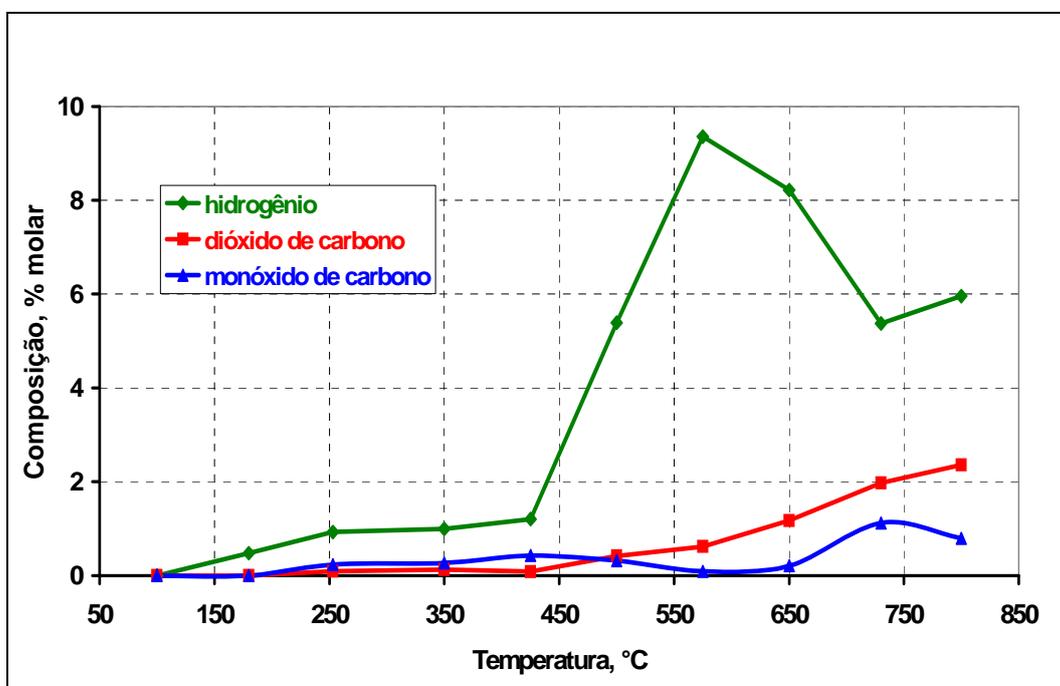


Figura 5.3. Distribuição dos produtos formados na reforma a vapor do etanol em função da temperatura sobre CATA02. Concentração (% molar) de H₂, CO e CO₂ obtida na saída do reator.

5.2 Caracterização da célula unitária SOFC

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após os testes de desempenho do protótipo de SOFC, foram feitas micrografias dos componentes da célula utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), SHIMADZU S-550. A Figura 5.4 apresenta micrografias da estrutura anodo/eletrólito/catodo (A/E/C). Um corte transversal do conjunto A/E/C mostra claramente os eletrodos porosos e o eletrólito denso de YSZ, provavelmente cristalizado em sua forma cúbica, com uma espessura de aproximadamente 240 μm ; a forma cúbica do cristal de YSZ é a mais apropriada para a condução iônica.

Vários autores [134-137] estudaram a morfologia e a estrutura cristalina de diferentes tipos de YSZ, preparados seguindo uma ampla variedade de metodologias. Esses autores caracterizaram o material por várias técnicas diferentes, mas sempre usando MEV e DRX. O YSZ preparado pelo método sol-gel cristalizou-se com uma estrutura monoclinica, quando calcinado a 500°C, e na estrutura cúbica, quando calcinado a 700°C; as micrografias do YSZ cúbico e monoclinico diferem entre si, principalmente pela presença de arestas definidas na forma cúbica [134]. Micrografias de YSZ sinterizado a 1480°C apresentam claramente as arestas e vértices característicos da estrutura cúbica; a fácil visualização desses elementos foi devido ao crescimento do cristal [135].

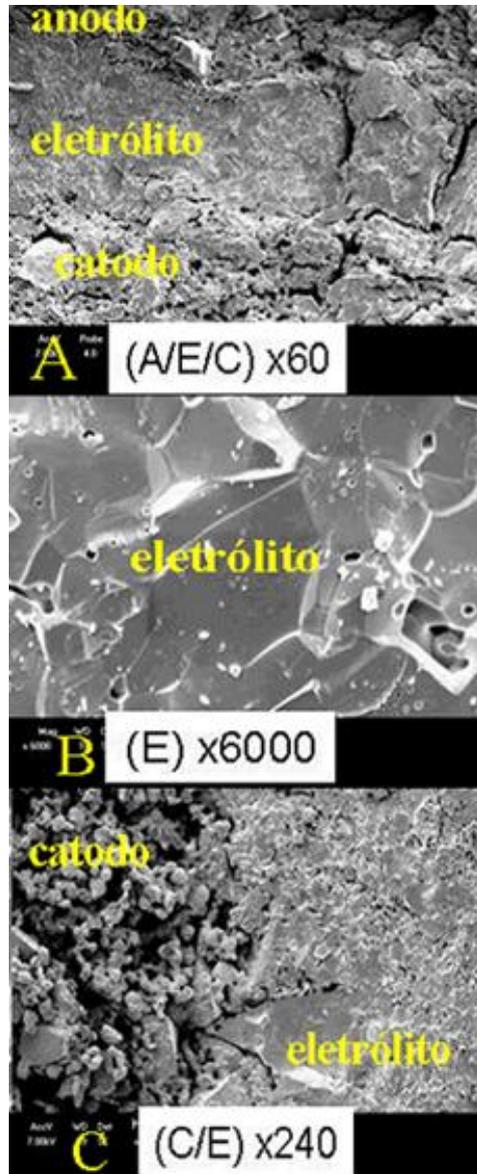


Figura 5.4. Micrografias dos componentes da célula, obtidas por microscopia eletrônica de varredura [A/E/C se refere à estrutura anodo/eletrólito/catodo] (A) anodo/eletrólito/catodo, ampliação x60; (B) eletrólito, ampliação x6000; catodo, ampliação x240.

A fabricação dessa célula unitária SOFC, em uma única etapa de sinterização, permitiu grande melhoria dos contactos elétricos dos coletores de corrente. Na micrografia observa-se claramente que as interfaces (A/E/C) foram bem construídas e não apresentam pontos de descontinuidade. Esta boa construção das interfaces é fundamental para condutividade iônica da célula e conseqüentemente seu desempenho na geração de energia elétrica. As interfaces entre o eletrólito e os eletrodos (catodo e anodo) foram investigadas por vários autores [138-146], observando que as mesmas apresentam um papel fundamental no desempenho da célula SOFC. Weber e Ivers-Tiffée [138] mostraram que a interpenetração de uma fase (eletrólito) na outra (eletrodos) diminui consideravelmente a resistência ôhmica da célula; regiões de descontinuidade entre as interfaces reduzem significativamente o desempenho do dispositivo [139].

5.2.2 Avaliação de desempenho do protótipo de SOFC

A Figura 5.5 apresenta as curvas de tensão versus corrente da SOFC operando a 850 e 950°C com uma mistura de hidrogênio e nitrogênio, 1:1 molar, e vazão de 60 mL por minuto (mL/min). A corrente deste modelo atingiu 0,7 e 0,9 mA operando a 850 e 950°C, respectivamente. Provavelmente não sendo possível atingir valores ainda maiores devido às resistências dos componentes do circuito elétrico (figura 3.5). A corrente máxima do dispositivo depende das resistências internas [40] e do circuito elétrico externo, incluindo os fios conectores. Estes terminais elétricos foram constituídos de fios de

platina, em grande parte dentro do forno, submetidos à mesma temperatura da célula. Nestas condições, e devido ao reduzido diâmetro do fio, o mesmo pode apresentar resistência elétrica significativa. A tensão produzida pela célula é mais elevada a 950°C, tanto em circuito aberto como em todo o intervalo de corrente explorado. A correlação entre a tensão de dispositivos eletroquímicos e a temperatura é explicada pela tradicional equação de Nernst [32], a qual mostra uma dependência linear simples com a temperatura, mas uma função complexa das concentrações das espécies envolvidas na reação eletroquímica. Em circuito aberto, a tensão do dispositivo depende apenas do potencial das meias-reações, sendo independente das resistências internas, incluindo a condutividade do eletrólito.

Amaral et al. [147] mostraram que o potencial da reação eletroquímica na SOFC depende da concentração das espécies adsorvidas nos eletrodos. O aumento da temperatura provavelmente aumenta a atividade catalítica, tanto no anodo como no catodo, elevando a concentração das espécies adsorvidas, apesar da possibilidade de competição com maior dessorção. Efeito semelhante deve ser observado para circuito fechado, porém com muito maior complexidade devido às interferências das resistências interna e externa na tensão elétrica apresentada pela célula. O fator mais significativo na resistência interna da célula é a condutividade iônica do eletrólito, a qual também depende da temperatura [40], efeito que pode explicar o perfil das curvas de tensão para as duas temperaturas estudadas.

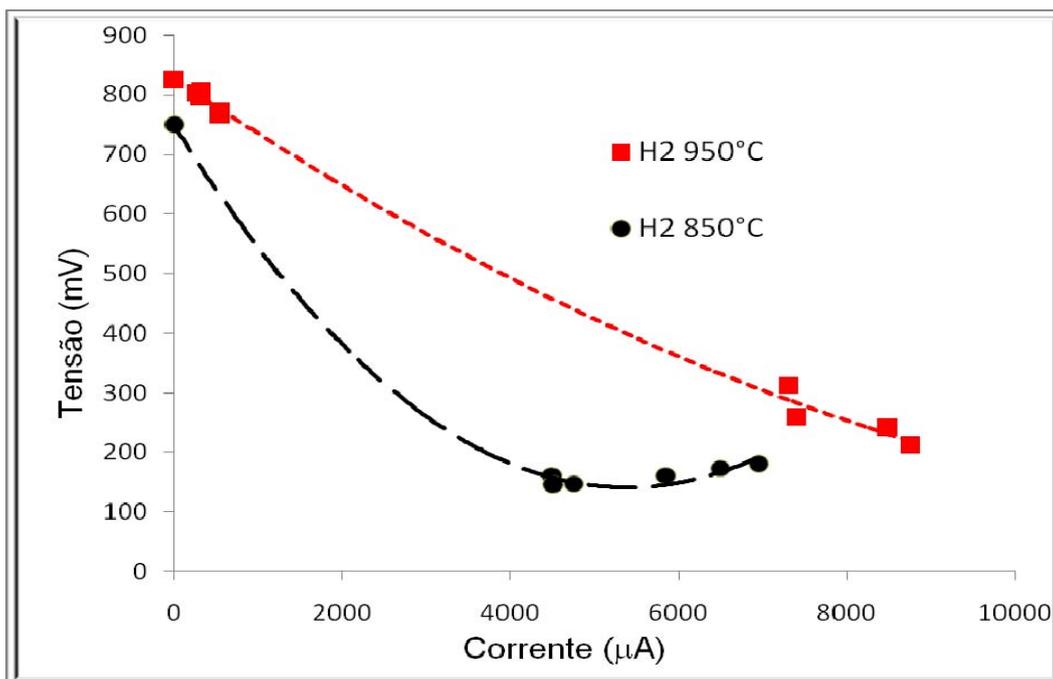


Figura 5.5. Desempenho de SOFC operando com hidrogênio em gás inerte a 850 e 950°C (tensão versus corrente). Os pontos da curva são os dados experimentais, enquanto as curvas tracejadas mostram as linhas de tendências obtidas por regressão polinomial do 2º grau.

A Figura 5.6 mostra a curva de potência da SOFC operando a 850 e 950°C. A célula apresentou melhor desempenho em temperaturas mais elevadas. Como a curva de potência é diretamente correlacionada com a tensão da célula, a explicação para este comportamento segue a mesma linha de raciocínio desenvolvida anteriormente. A 950°C a célula apresentou comportamento típico, isto é, aumento inicial de potência, seguida por decréscimo, passando por um máximo. A potência a 850°C aumentou com a corrente, mas não apresenta o ponto de máximo característico deste tipo de dispositivo.

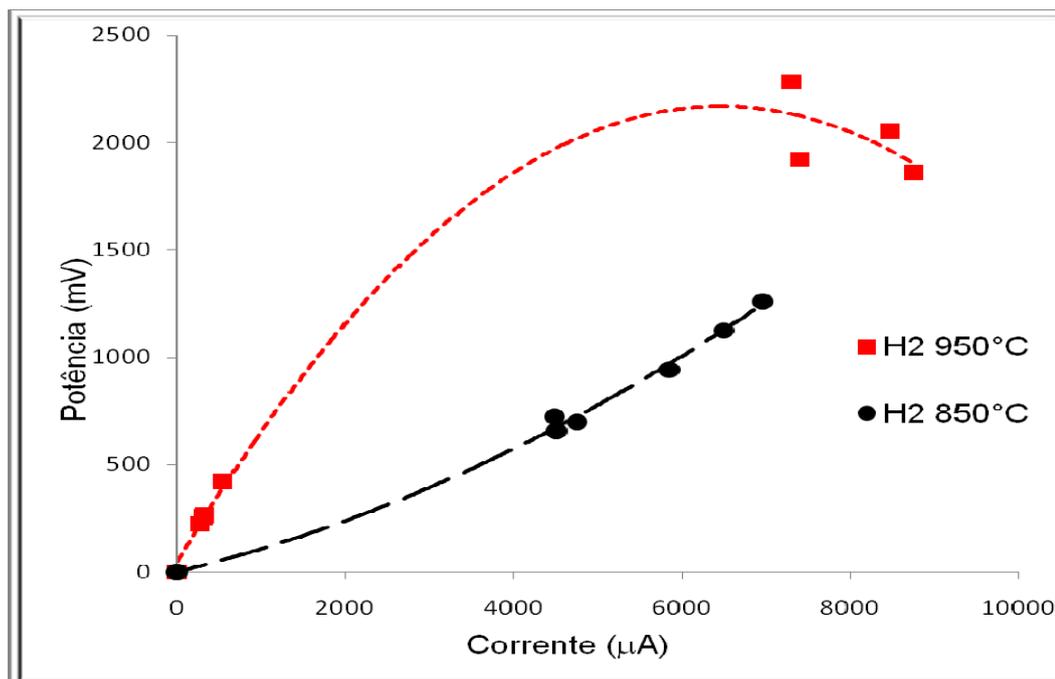


Figura 5.6. Desempenho de SOFC operando com hidrogênio em gás inerte a 850 e 950°C (potência versus corrente). Os pontos da curva são os dados experimentais, enquanto as curvas tracejadas mostram as linhas de tendências obtidas por regressão polinomial do 2º grau.

O protótipo de SOFC foi operado com etanol em função da temperatura, obtendo-se a curva da Figura 5.7. O combustível foi etanol a mistura azeotrópica etanol-água, com composição controlada pela temperatura do saturador, mantido a 60°C. A tensão da célula, medida entre o anodo e o catodo, apresenta um comportamento praticamente linear e crescente com a temperatura, até aproximadamente 700°C, quando se estabiliza. A tensão é insignificante enquanto não há formação de hidrogênio, aumentando rapidamente a 300°C, que corresponde grosso modo ao aumento na formação de hidrogênio na reação de reforma (em torno de 400°C). A tensão da célula mostra-se estável a partir de 700°C, aproximadamente 120°C acima da temperatura na qual ocorre a produção máxima de H₂ (Figura 5.3). Esse efeito

parece refletir o comportamento da cinética das reações eletroquímicas, comparativamente ao pseudo-estado estacionário na qual o eletrocatalisador foi avaliado.

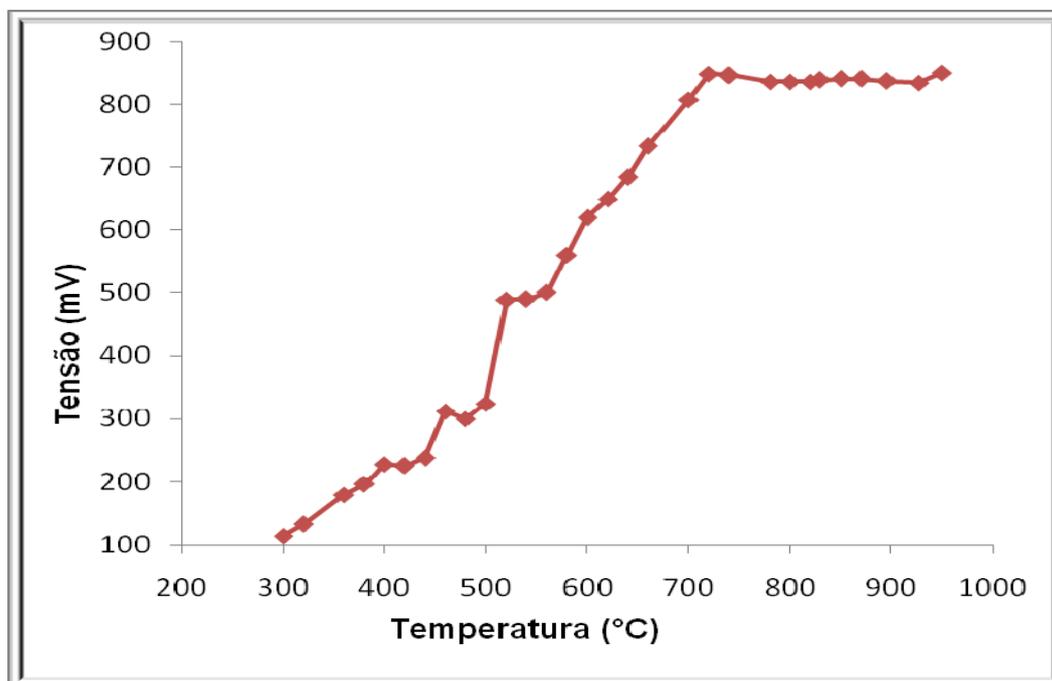


Figura 5.7. Desempenho de SOFC unitária operando com uma mistura azeotrópica etanol-água em gás inerte em função da temperatura.

As figuras 5.8 e 5.9 apresentam as curvas de tensão e potência em função da corrente para a célula estudada, quando operando com uma mistura azeotrópica etanol-água diluído em gás inerte. Os perfis das curvas de tensão e potência para a célula operando com etanol foram semelhantes aos obtidos com o uso do hidrogênio. Entretanto, o etanol apresentou a mesma tensão em circuito aberto para ambas as temperaturas; concordando com o desempenho da SOFC como função da temperatura (figura 5.7). O resultado da comparação do desempenho de operação com hidrogênio e mistura com etanol sugere que este combustível interfere positivamente na reação de oxidação do hidrogênio.

Entretanto, em circuito fechado o etanol apresentou corrente ligeiramente inferior, possivelmente devido ao efeito da reação de reforma na disponibilidade do hidrogênio para a geração de corrente elétrica. Comentários semelhantes podem ser aplicados para as curvas de desempenho da célula operando com etanol; a pequena redução da potência obtida seria devido a menor disponibilidade de hidrogênio no anodo.

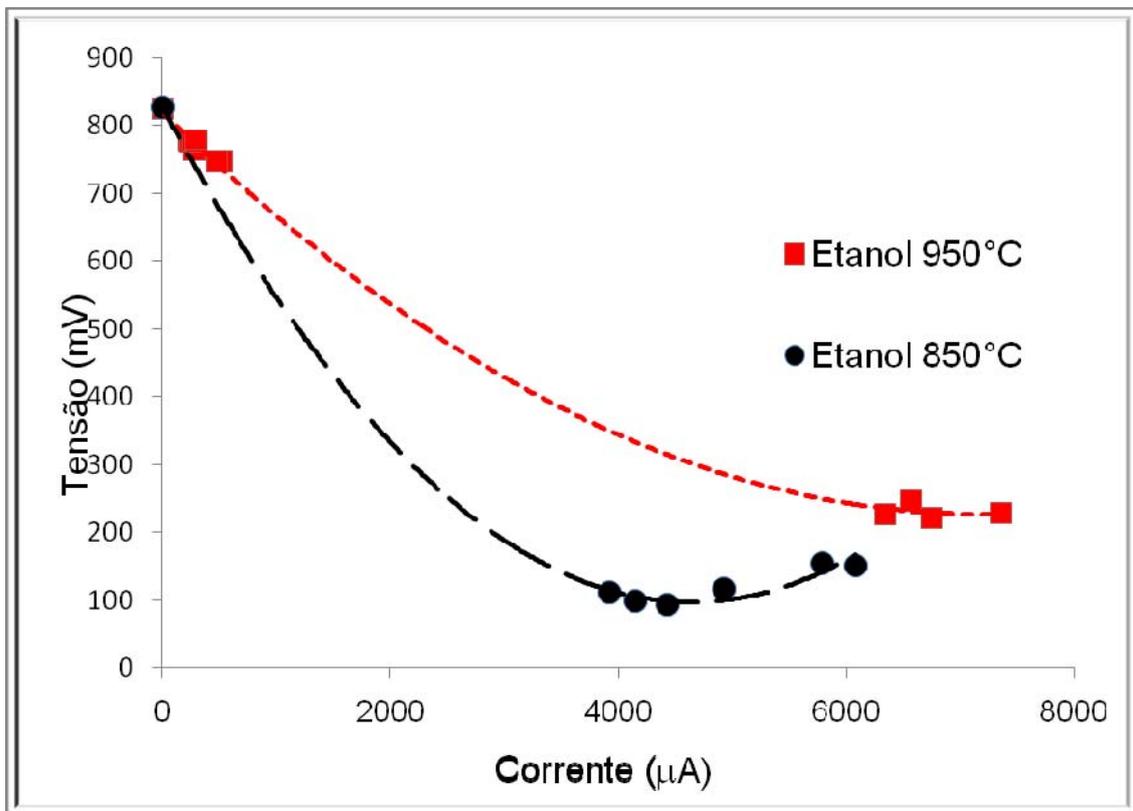


Figura 5.8. Desempenho de SOFC unitária operando com uma mistura azeotrópica etanol-água em gás inerte a 850 e 950°C (tensão versus corrente).

Os pontos da curva são os dados experimentais, enquanto as curvas tracejadas mostram as linhas de tendências obtidas por regressão polinomial do 2º grau.

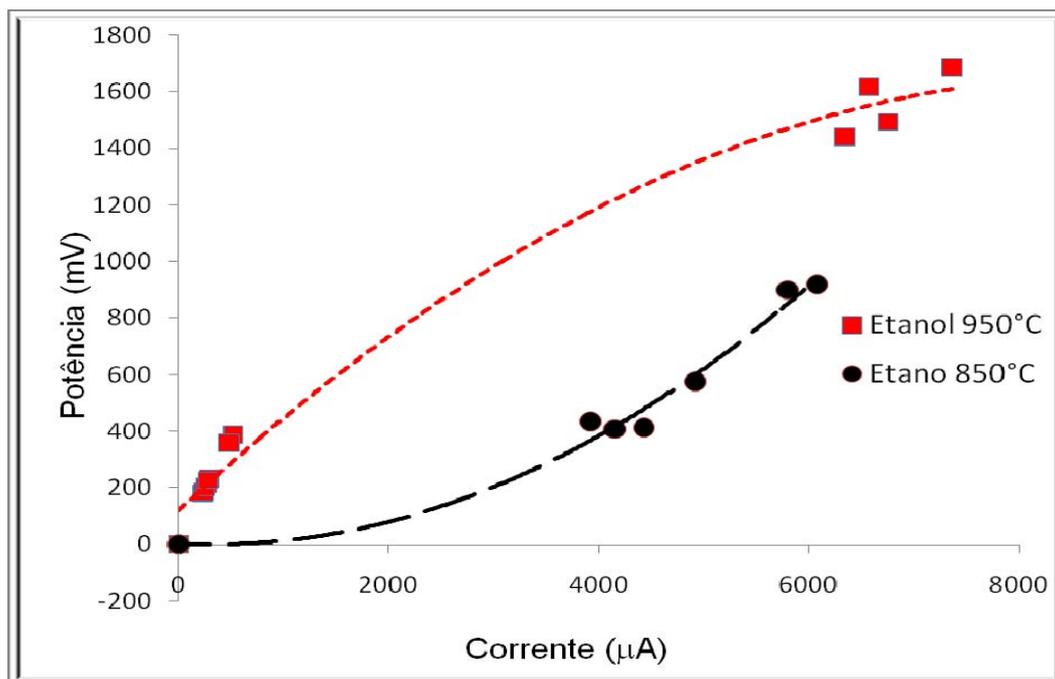


Figura 5.9. Desempenho de SOFC unitária operando com uma mistura azeotrópica etanol-água em gás inerte a 850 e 950°C (Potência versus corrente). Os pontos da curva são os dados experimentais, enquanto as curvas tracejadas mostram as linhas de tendências obtidas por regressão polinomial do 2º grau.

As Figuras 5.10 a 5.13 mostram as curvas de tensão e potência para a célula, operando a 850 e 950°C, quando alimentada com uma mistura de etanol e hidrogênio ou metano; as figuras 5.10 e 5.11 apresentam a tensão e as figuras 5.12 e 5.13 mostram as curvas de potência. A célula foi operada também com metano diluído em gás inerte em condições semelhantes, para efeito de comparação. O gás combustível que alimentava a célula foi composto de hidrogênio ou metano, em experimentos diferentes, diluídos em gás inerte, ambos na razão molar de 1:1 (gás combustível para gás inerte) e uma vazão total de 120 mL/min; a essa mistura foi adicionado o etanol hidratado (azeótropo de 10% molar de água), por meio de um saturador mantido a 60°C.

A SOFC operando a 850°C com uma mistura de etanol e metano ou metano puro apresentaram praticamente o mesmo valor de tensão (1 Volt), enquanto a mistura de etanol e hidrogênio forneceu 0,83 V, ambos medidos em circuito aberto. Em circuito fechado, as curvas de tensão fornecidas por ambas as misturas de combustíveis apresentam o mesmo perfil, porém sempre inferior à tensão fornecida pelo metano puro. Entretanto, em 950°C a mistura de etanol e metano apresenta comportamento comparável à tensão fornecida pelo metano puro. O comportamento da curva de tensão da mistura etanol com hidrogênio e metano puro é virtualmente independente da temperatura, o mesmo não é observado para o mistura de etanol e hidrogênio. Estes dados evidenciam a complexidade deste sistema, mas de uma forma geral pode se inferir que os componentes da mistura interferem mutuamente na reação de reforma. Pelos resultados apresentados anteriormente para o estudo da reforma do etanol na ausência de metano, esses resultados parecem indicar que o metano dificulta a reforma do etanol, aumentando a energia de ativação da reação. O aumento de temperatura, de 850 para 950°C, na célula usando a mistura etanol e metano, provavelmente também aumentou a disponibilidade de hidrogênio para geração de energia, sugerindo que a reforma do etanol aumentou nesta faixa de temperatura. Nos experimentos de reforma do etanol, observou-se que o etanol foi convertido acima de 90% a 800°C; a produção máxima de hidrogênio ocorreu em torno de 700°C.

Os ajustes dos dados experimentais de tensão mostram, para maioria das curvas, uma região de mínimo, a qual não deve possuir significado físico. Esse mínimo é possivelmente apenas um artifício do ajuste matemático; as

curvas foram automaticamente ajustadas pela planilha de dados utilizada, por meio da curva de tendência do tipo polinômio de segundo grau. Na figura 5.11 os dados foram também ajustados por meio de uma curva de tendência linear. Por exemplo, a curva de tensão para mistura etanol e metano mostra que o ajuste linear se adequou bem para os dados extremos, enquanto que um único ponto intermediário causa o mínimo no ajuste polinomial. Portanto, um ajuste mais adequado deve estar entre esses dois limites (linear e polinomial). A curva de tensão com significado físico não deve apresentar mínimos, mas devendo mostrar comportamento assintótico para tensão zero com o aumento da corrente.

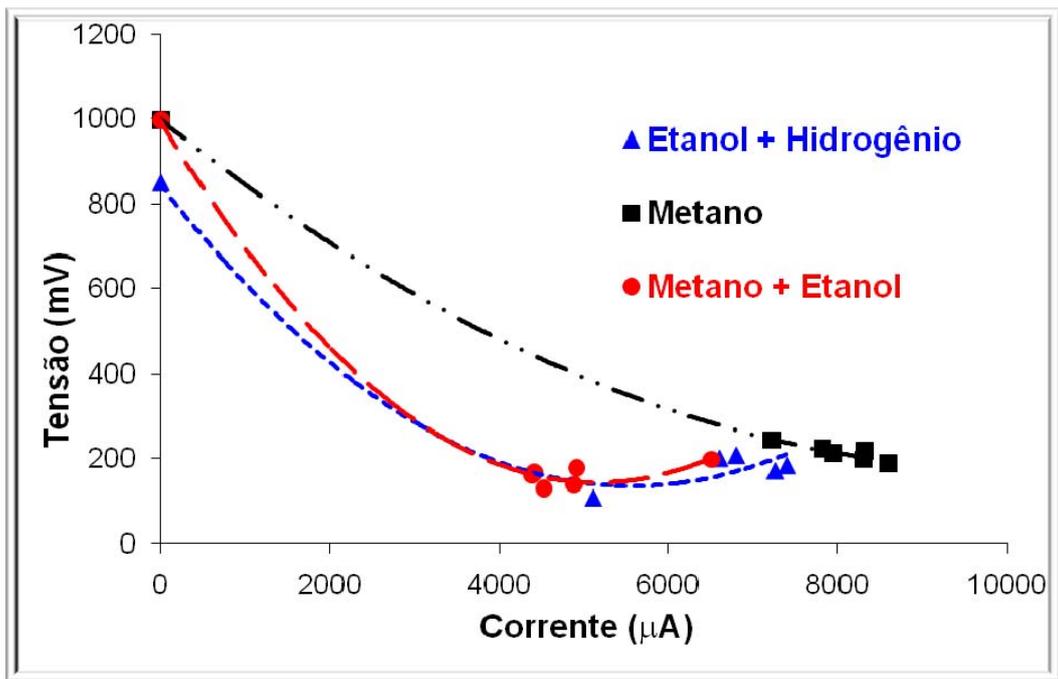


Figura 5.10. Curvas de desempenho (tensão versus corrente) para SOFC operando com mistura de etanol e hidrogênio ou metano a 850°C. Os pontos da curva são os dados experimentais, enquanto as curvas tracejadas mostram as linhas de tendências obtidas por regressão polinomial do 2° grau.

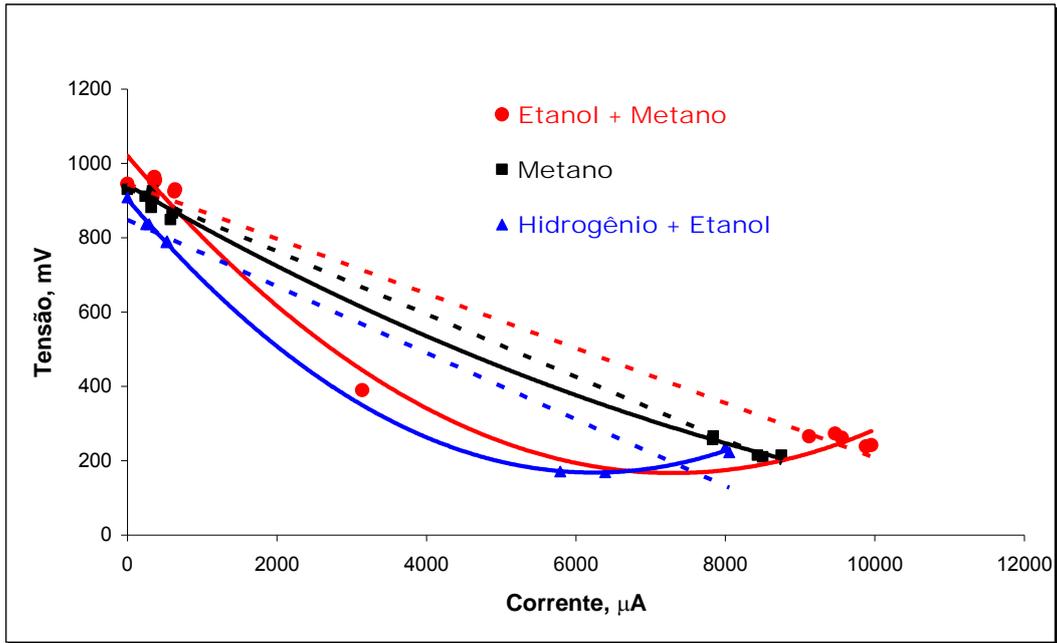


Figura 5.11. Curvas de desempenho (tensão versus corrente) para SOFC operando com mistura de etanol e hidrogênio ou metano a 950°C.

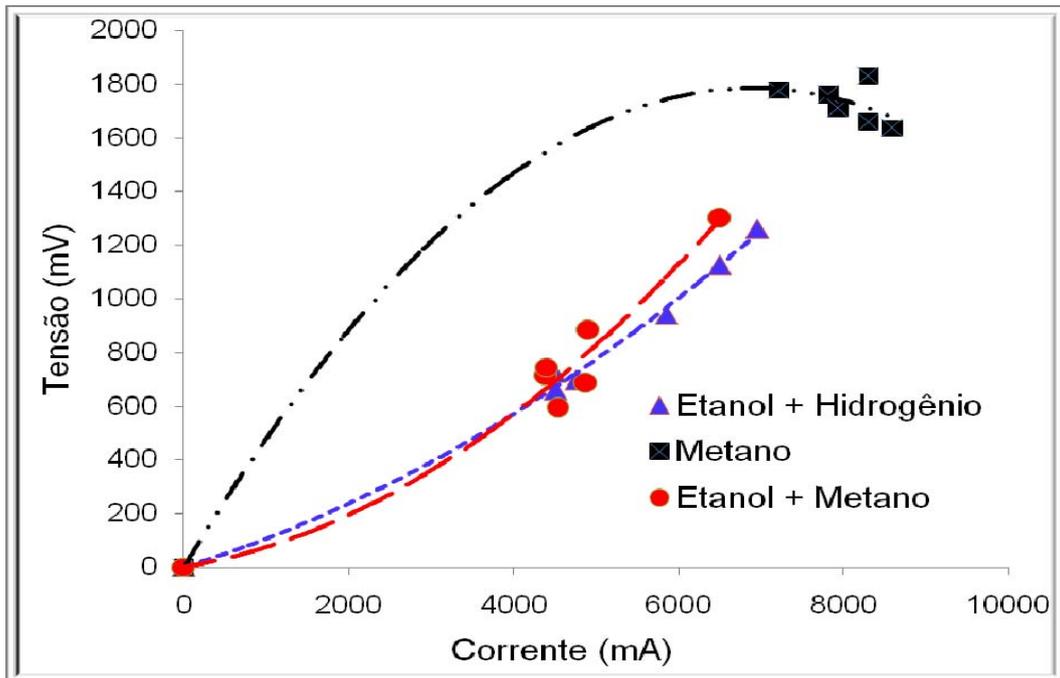


Figura 5.12. Curvas de desempenho (potência versus corrente) para SOFC operando com mistura de etanol e hidrogênio ou metano a 850°C. Os pontos da curva são os dados experimentais, enquanto as curvas tracejadas mostram as linhas de tendências obtidas por regressão polinomial do 2º grau.

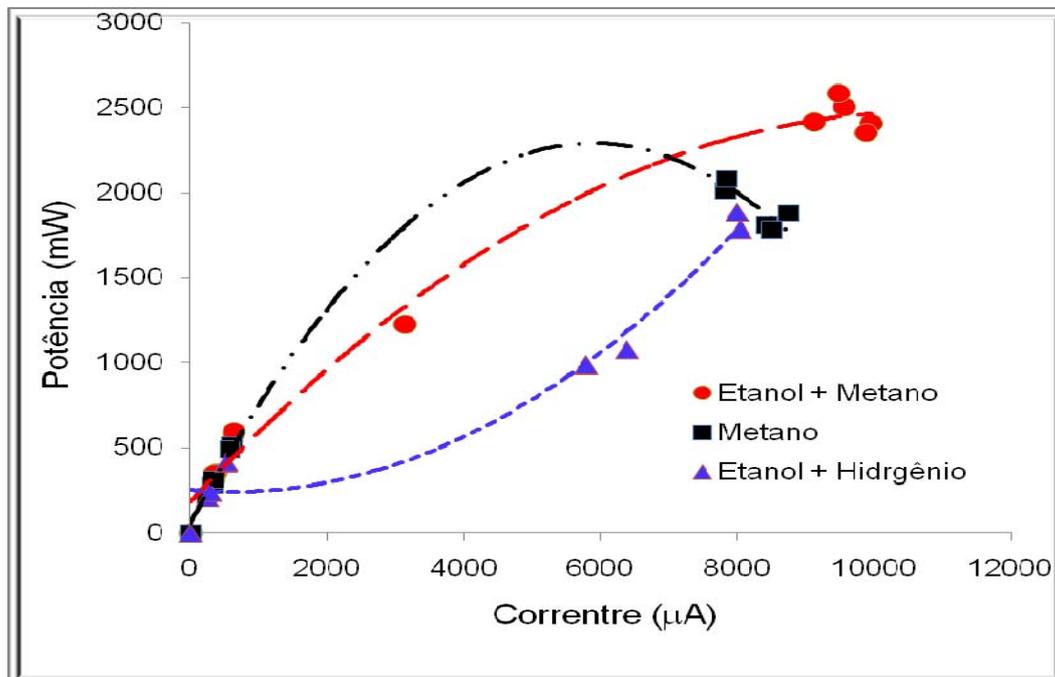


Figura 5.13. Curvas de desempenho (potência versus corrente) para SOFC operando com mistura de etanol e hidrogênio ou metano a 950°C. Os pontos da curva são os dados experimentais, enquanto as curvas tracejadas mostram as linhas de tendências obtidas por regressão polinomial do 2º grau.

A célula operando a 950°C com a mistura etanol e metano apresentou o melhor desempenho, tanto em termos de potência como tensão, entre todos os sistemas estudados. Por exemplo, a utilização da mistura de etanol com metano causou um aumento de mais de 50% na potência máxima, passando de 1,6 para 2,5 mW em comparação com a célula operando a etanol a 950°C.

Os dados obtidos para desempenho da célula demonstram a viabilidade da operação da SOFC com uma variedade de combustíveis, particularmente etanol ou mistura de etanol com metano.

Capítulo 6

6.1 CONCLUSÕES

A seguir são listadas as principais conclusões deste trabalho:

- 1) As propriedades dos catalisadores foram influenciadas pelo precursor metálico e pelo método de preparação. Os catalisadores bimétálicos mostraram elevada atividade pra a produção de hidrogênio, mas mostraram maior tendência a formação de coque.
 - b) A redução termoprogramada com CO mostrou que o cobalto apresenta temperatura de redução inferior ao níquel. O uso do ácido cítrico diminui a temperatura de redução do níquel enquanto não tem influencia na temperatura de redução do cobalto. As amostras bimetálicas apresentam apenas uma temperatura de redução, intermediária as amostras monometálicas.
 - c) A análise de TPD com CO mostrou que ocorre uma considerável produção de CO₂ é formado pelo desproporcionamento do CO. Estes resultados mostraram que para uma investigação completa com técnicas de TPD e de TPR, usando o monóxido de carbono como a molécula sonda, requer a monitoração do CO e do CO₂ dessorvidos, assim como a análise dos resíduos carbonáceos depositados no catalisador, pois deve se considerar a possibilidade de reações de superfície, tais como a clássica reação de Boudouard.

d) As análises de EDX para os eletrocatalisadores mostram que metal recobre parcialmente a partícula, obscurecendo o sinal referente ao material do suporte. Este resultado está de acordo com formação de uma fase metálica contínua nos eletrocatalisadores, necessária para a condutividade eletrônica do anodo.

2) Quanto à formação de coque, os catalisadores podem ser assim classificados:

a) Entre os catalisadores preparados sem o ácido cítrico, o níquel apresentou menor tendência. Os catalisadores bimetálicos mostraram maior tendência, comparativamente aos catalisadores monometálicos.

b) O uso do ácido cítrico em catalisadores monometálicos aumenta a formação de coque, sendo este aumento mais sensível para os catalisadores de níquel.

c) Em contraste, o uso de ácido cítrico diminui a formação de coque para os catalisadores bimetálicos.

d) As análises de TPD do CO mostraram que a presença do cobalto reduziu a formação de CO e C para as amostras sem ácido cítrico.

3) Neste trabalho foi desenvolvido um catalisador a base de níquel e cobalto, muito ativo para a produção de hidrogênio a partir do etanol, em presença de baixa concentração de água, com o seguinte comportamento:

a) Os perfis da distribuição dos produtos são consistentes com a simulação termodinâmica do sistema etanol-água.

b) A atividade para a produção de hidrogênio inicia-se em torno de 400°C e aumenta com a temperatura, obtendo-se um máximo de produção de hidrogênio próximo a 600°C.

c) A alta atividade do catalisador pode ser em parte devido à maior facilidade de redução do níquel em presença do cobalto.

d) O método de preparação do catalisador deve levar em conta os seguintes critérios:

a) A adição de cobalto e a preparação com ácido cítrico devem ser cuidadosamente dosadas a fim de se obter eletrocatalisadores (alto teor de metal) ativos e seletivos na reação de reforma a vapor do etanol. Além disso, o metal dopante aparentemente migra para a superfície do cristalito, aumentando sua concentração no meio reacional.

b) Os catalisadores a base de níquel suportados em YSZ, independentemente do dopante ou método de preparação, apresentam elevada atividade para a reforma do etanol, a temperaturas relativamente baixas. Conversão de 85% a 700°C e acima de 90% a 800°C.

c) O eletrocatalisador dopado com cobalto e preparado com ácido cítrico mostrou-se muito promissor para anodo de SOFC a etanol direto, podendo operar na faixa de temperatura de 600°C.

5) Em termos da célula unitária SOFC, obteve-se os seguintes resultados:

a) A célula operando a 950°C com a mistura etanol e metano apresentou o melhor desempenho, tanto em termo de potência como tensão, entre todos os sistemas estudados.

b) Os dados obtidos para desempenho da célula demonstraram a viabilidade da operação da SOFC com uma variedade de combustíveis, particularmente etanol ou mistura de etanol com metano.

6.2 RECOMENDAÇÕES

- a. Otimizar a síntese de catalisadores de níquel e cobalto visando a reduzir a formação de carbono, por meio da adição de outros dopantes, modificação do suporte e dos métodos de impregnação da fase ativa.
- b. Estudar a cinética de reação e elucidar o mecanismo da formação de coque visando a otimização da produção de hidrogênio em SOFC.
- c. Aprimorar os métodos de fabricação de SOFCs unitárias incorporando novas técnicas desenvolvidas, visando melhorar o desempenho do dispositivo e a repetibilidade dos métodos de fabricação.
- d. Aprimorar as medidas de caracterização eletroquímica e seus componentes, visando subsidiar seu desenvolvimento tecnológico.

Referências

- [1] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal e J. Vohs, *Nature Materials* 3 (2004) 17.
- [2] N.Q. Minh. *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 563.
- [3] S. P. S. Badwal e K. Foger. *Ceramics International* 22 (1996) 257.
- [4] S. Assabumrungrat, V. Pavarajarn, S. Charojrochkul, N. Laosiripojana. *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 6015.
- [5] A. Boudghene, Stambouli, E. Traversa. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 433.
- [6] M. A. Silva, C. P. Cerqueira, M. G. Alencar, D. R. Souza, J. S. Boaventura. *Proceedings 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu 11-15 Sept. (2005) p123.*
- [7] A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides, X. E. Verykios. *Catalysis Today* 75(2002) 145.
- [8] E.Y. Garcia, M.A. Laborde. *International Journal of Hydrogen Energy* 16(1991) 307.
- [9] M. S. R. Batista, K.S. Santos, E. M. Assaf, J. M. Assaf, E.A. Ticianelli. *Journal of Power Sources* 134 (2004) 27.
- [10] S. Geiger. *Fuel Cell Today*, (2003). www.fuelcelltoday.com, acessado em 02 de Agosto de 2007.
- [11] J. F. Marino, E. G. Cerrela. *International Journal of Hydrogen Energy* 23(1998) 1095.

- [12] V. Fierro, O. Akdimb. *Journal of Power Sources* 145 (2005) 659.
- [13] S. Duan, S. Senkan. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(2005) 6381.
- [14] M. S. Batista, R. K. S. Santos, *Journal of Power Sources* 134 (2004) 27.
- [15] E. C. Wanat, K. Venkataraman, L. D. Schmidt. *Applied Catalysis A: General* 276 (2004) 155.
- [16] S. Cavallaro, N. Mondello, S. Frenib. Schmidt. *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 1.
- [17] M. A. Peña, J. P. Fierro. *Applied Catalysis A: General* 144 (1996) 7.
- [18] J. P. Breen, J. H. R. Ross. *Catalysis Today* 51 (1999) 521.
- [19] N. Takesawa, N. Iwasa, *Catalysis Today* 36 (1997) 45.
- [20] F. Haga, T. Nakajima, T. Yamashita, S. Mishima, *Catalysis Letters* 48(1997) 223.
- [21] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar. *International Journal of Hydrogen Energy* 21 (1996) 13.
- [22] Y. Lwin, W. Ramli, W. Daud, *International Journal of Hydrogen Energy* 25(2000) 47.
- [23] C. Cao, Y. Wang, R. T. Rozmiarek. *Catalysis Today* 110 (2005) 92.
- [24] K. Opoku-Gyamfi, Z. M. Tafreshi and A. A. Adesina. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 64 (1998) 229.
- [25] F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima. S. Suzuki. *Nippon Kagaku Kaishi* 1 (1997) 33.

- [26] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali. *Energy & Fuels* 19 (2005) 2098.
- [27] Y. Tanaka, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, K. Eguchi, *Applied Catalysis A: General* 242 (2003) 287.
- [28] S. P. Jiang, S. H. Chan, *Materials Science and Technology* 20 (2004) 1109.
- [29] S. P. Jiang, S. H. Chan. *Journal of Materials Science* 39 (2004) 4405.
- [30] J. T. S. Irvine, D. P. Fagg, J. Labrincha, F. M. B. Marques. *Catalysis Today* 38 (1997) 467.
- [31] S. Ozkar, R. G. Finke. *Journal of the American Chemical Society* 124(2002) 5796.
- [32] R. C. O'Hare, S. W. Colella, P. B. Fritz. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, Inc. New York (2006).
- [33] H. Wendt, M. Götz. *Química Nova* 23 (2000) 538.
- [34] R. S. Amado. *Química Nova* 30 (2007) 189.
- [35] M. S. Dresselhaus, I. L. Thomas. *Nature* 414 (2001) 332.
- [36] M. H. Sossina. *Acta Materialia* 51 (2003) 5981.
- [37] A. I. Attia. *Journal of the Electrochemical Society* 32 (1997) 3.
- [38] S. C. Singhal. *Solid State Ionics* 135 (2000) 305.
- [39] Z. F. Zhou, G. C. Pague, M. B. Schobert, H.S. N. Lvov. *Journal of Power Sources* 133 (2004) 181.
- [40] S. C. Singhal, K. Kendall. *High Temperature – Solid Oxide Fuel Cell, Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, Amsterdam (2003).

- [41] G.Crawley. Fuel Cell Today (2007). <http://www.fcinfo.jp/whitepaper/611.pdf>,
acessado em 30 de agosto de (2007)
- [42] K. Sadik, A. Pramuanjaroenkij, X. Y. Zhou. International Journal of
Hydrogen Energy 32 (2007) 761.
- [43] A. L. Dicks. Journal of Power Sources 61 (1996) 113.
- [44] D. Simwonis, F.Tietz, D. Stöver. Solid State Ionics 132 (2000) 241.
- [45] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, T. Iwata. Solid
State Ionics 40/41 (1990) 406.
- [46] Q. M. Nguyen. Journal of the American Ceramic Society 76 (1993) 563.
- [47] D. Z. Florio, F. C. Fonseca, E. N. S. Muccillo, R. Muccillo. Cerâmica
50(2004) 275.
- [48] S. J. Skinner, J. A. Kilner. Materials Today 3 (2003) 30.
- [49] I. Riess, M. Godickemeier, L. J.Gauckler. Solid State Ionics 90 (1996) 91.
- [50] T. Mori, H. J. Yamamura. Journal of Materials Synthesis and Processing
6(1998) 175.
- [51] S. V. Souza, S. J. J. Jonghe. Journal of the Electrochemical Society
144(1997) 35.
- [52] T. Inoue, T. Setoguchi, K. Eguchi, H. Arai. Solid State Ionics 35 (1989)
285.
- [53] F. M. B. Marques, L. M. Navarro. Solid State Ionics 90 (1997) 83.

- [54] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuede, M. Cassir, A. Billard. *Journal of Solid State* 10 (2006) 515.
- [55] M. A. Silva, J. S. Boaventura, M. G. Alencar, C. P. Cerqueira. *Revista Matéria* 12 (2007) 72.
- [56] S. McIntosh, R. J. Gorte, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4845.
- [57] B. C. H. Steele. *Solid State Ionics* 3 (2000) 134.
- [58] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai. *Solid State Ionics* 152 (2002) 575.
- [59] S. P. Jiang. *Journal of Power Sources* 124 (2003) 390.
- [60] S. P. Jiang, J. G. Love. *Solid State Ionics* 158 (2003) 45.
- [61] X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan. *Solid State Ionics* 167 (2004) 379.
- [62] J. H. Kuo, H. U. Anderson, S. A. Howard, *Journal of Solid State Chemistry* 87 (1990) 55.
- [63] M. Mogensen, S. Skaarup, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1151.
- [64] C. H. Bartholomew. *Catalysis Reviews Science and Engineering* 24 (1982) 67.
- [65] O. Yamamoto. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2423.
- [66] J. H. Lee, J. W. Heo, D. S. Lee, J. Kim, G. H. Kim, H. W. Lee, H. S. Song, J. H. Moon, *Solid State Ionics* 158 (2003) 225.
- [67] J. P. P. Huijsmans. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5(2001) 317.
- [68] S. C. Singhal. *Solid State Ionics* 405 (2002) 152.
- [69] N. Q. Minh. *Solid State Ionics* 174 (2004) 271.

- [70] S. P. S. Badwal. Solid State Ionics 143 (2001) 39.
- [53] EG&G technical service. Fuel Cell Handbook. 6th ed., US Department of Energy, Morgantown (WV) (2002).
- [72] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele. Annual Review of Materials Research 33 (2003) 183.
- [73] R. J. Gorte, J. M. Vohs. Journal of Catalysis 216 (2003) 477.
- [74] A. Ringuedé, D.P. Fagg, J. R. Frade. Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1355.
- [75] W. Z. Zhu, S. C. Deevi. Materials Science and Engineering 348 (2003) 227.
- [76] J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, A. Ishikawa, Solid State Ionics 12 (1984) 119.
- [77] H. Yokokawa, N. Sakai, M. Dokiya. Journal of the Electrochemical Society 138 (1991) 1018.
- [78] K. L. Ley, M. Krumpelt, R. Kumar, J. H. Meiser, I. Bloom. Journal of Materials Research 11 (1996) 1489.
- [79] S. Thomas, M. Zalowitz. Fuel Cells: Green Power. Los Alamos National Laboratory, New México, US (1999).
- [80] S. L. Douvartzides, F.A, Coutelieris, P.E. Tsiakaras. American Institute of Chemical Engineers 49 (2003) 248.
- [81] S. L. Douvartzides, F. A. Coutelieris, P. E. Tsiakaras. Journal of Power Sources 131 (2004) 224

- [82] S. L. Douvartzides, F. A. Coutelieris, A. K. Demin, P. E. Tsiakarasa. International Journal of Hydrogen Energy 29 (2004) 375.
- [83] P. Tsiakarasa, A. Demin. Journal of Power Sources 102 (2001) 210.
- [84] B. Huang, S.R. Wang, R. Z. Liu, T. L. Wen. Journal of Power Sources 167(2007) 288.
- [85] K. Gaurav, A. Gupta, M. Deana, K. Ahnb, R. J. Gorte. Journal of Power Sources 158 (2006) 497.
- [86] E. Y. García, M. A. Laborde. International Journal of Hydrogen Energy 16(1991) 307.
- [87] I. Fishtika, A. Alexandera, R. Datta, D. Geanab. International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 1542.
- [88] V. Klouz, V. Fierro, P. Denton, H. Katz. Journal of Power Sources 105(2002) 26.
- [89] G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, X. E. Verykios. Science 303(2004) 993.
- [90] J. Llorca, P. R. de la Piscina, J. Sales, N. Homs. Chemical Communications [DOI: 10.1039/b100334h] (2001) 641.
- [91] D. K. Liguras, D. I. Kondarides, X. E. Verykios Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 345.
- [92] A. J. Akande, R. O. Idem, A. K. Dalai. Applied Catalysis A: General 287(2005) 159.
- [93] J. Llorca, P. R. de la Piscina. Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 355.

- [94] A. N. Fatsikostas, X. E. Verykios. *Journal of Catalysis* 225 (2004) 439.
- [95] F. Haga, T. Nakajima, K. Yamashita, S. Mishima. *Catalysis Letter* 48 (1997) 223.
- [96] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima. *Catalysis Letter* 63 (1998) 253.
- [97] M. S. Batista, R. K. S. Santos, E. M. Assaf, J. M. Assaf, E. A. Ticianelli. *Journal of Power Sources* 124 (2003) 99.
- [98] A. Kaddouri, C. Mazzocchia. *Catalysis Communications* 5 (2004) 339.
- [99] J. Llorca, N. Homs, P. R. Piscina. *Journal of Catalysis* 227 (2004) 556.
- [100] J. Llorca, N. Homs, P. R. de la Piscina. *Journal of Catalysis* 222 (2004) 470.
- [101] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri. *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 119.
- [102] J. Sun, X. Qiub, F. Wua, W. Zhub, W. Wang. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1075.
- [103] J. Sun, X. P, Qiu F. Wu, W. T. Zhu. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 437.
- [104] Y. Yang, J. X. Ma, F. Wu. *International Journal of Hydrogen Energy* 31(2005) 877.
- [105] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo L. Spadaro, O. D. Blasi, G. Bonura S. Cavallaro. *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 1.
- [106] M. A. Goula, S. K. Kontou, P. E. Tsiakaras. *Applied Catalysis. B: Environmental* 49 (2004) 135.
- [107] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro. *Catalysis Communications* 5 (2004) 611.

- [108] K. S. Kim, M. A. Barteau. *Journal of Catalysis* 125 (1990) 353.
- [109] H. Idriss, C. Diagne, J. P. Hindermann, M. A. Barteau. *Journal of Catalysis* 155 (1995) 219.
- 122 -
- [110] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Kato, S. Takenaka, S. Yoshidaz. *Journal of Catalysis* 204 (2001) 259.
- [111] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Suzuki, N. Ichikuni. *Microporous and Mesoporous Materials* 66 (2003) 197.
- [112] S. Sato, F. Nozaki, T. Nakayama. *Applied Catalysis A: General* 139 (1996) 1.
- [113] Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, A. Nishijima, M. Higo, S. Yoshitomi, *Catalysis Today* 29 (1996) 221.
- [114] H. G. El-Shobaky. *Applied Catalysis A: General* 278 (2004) 1.
- [115] J. W. Ind. Snoeck, G. F. Froment. *Eng. Chem. Res.*, 41 (17) (2002) 4252
- [116] T. Wang, Y. Ding, J. Xiong, L. Yan, H. Zhu, Y. Lu, L. Lin. *Catalysis Letters* 107 (2006) 47.
- [117] D. J. Duvenhage, N. J. Coville. *Applied Catalysis A: General* 153 (1997) 43.
- [118] F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana. *Applied Catalysis A: General* 187(1999) 127.
- [119] L. Xiancai, W. Min, L. Zhihua, H. Fei. *Applied Catalysis A: General* 290(2005) 81.

[120] G. A. Somorjai. Surface Chemistry Catalysis, John Willey & Sons, Inc. New York, (1994), p. 489.

[121] J. W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowles. Industrial & Engineering Chemistry Research 41 (2002) 4252.

[122] Y. Chen, D. Ciuparu, S. Lim, G. L. Haller, L. D. Pfefferle. Carbon 44(2006) 67.

[123] M. V. Iyer. Industrial & Engineering Chemistry Research 42 (2003) 2712.

[124] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri. Catalysis Communications 4 (2003) 259.

[125] V. Y. Bychkov, Y. P. Tyulenin, O. V. Krylov, V. N. Korchak. Kinetics and Catalysis 43 (2002) 724.

[126] F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio. Journal of Catalysis 233 (2005) 464.

[127] C. G. Hill. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, John Willey & Sons, Inc. New York, (1977), p. 320.

[128] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, W. Cai, Y. Xu, W. Shen. Catalysis Communications 7 (2006) 367.

[129] J. W. Snoeck, G. F. Froment, M. Fowlesy, Journal of Catalysis 69 (1997) 250.

[130] V. Mas, R. Kipreos, N. Amadeo, M. Laborde. International Journal of Hydrogen Energy 31 (2006) 21.

[131] L. Portela, M. Schmal, F. B. Noronha. Proceedings. 13^o Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, 11-15 Sept. (2005) 357.

- [132] Llorca, N. Homs, J. Sales, P. R. de la Piscina, *Journal of Catalysis* 209(2002) 306.
- [133] M. A. Silva, S. T. Brandão, J. S. Boaventura, *Proceedings XX Simposio Ibero-Americano de Catálise, Gramado, 17-22 Sept. (2006)* 523.
- [134] C. P. Cerqueira, M. G. Alencar, M. A. Silva, D. R. Souza, R. P. Fiúza, J. L. Santos, J. S. Boaventura. *Proceedings 13^o Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu, 11-15 Sept, (2005)* 129.
- [135] M. G. M. Hendriks, W. E. Van Zyl, J. E. Ten Elshof, H., Verweij. *Materials Research Bulletin* 36 (2001) 2395.
- [136] N. Miura, J. Wang, M. Nakatou, P. Elumalai, S. Zhuiykov, M. Hasei. *Sensors & Actuators: B. Chemical* 114 (2006) 903.
- [137] J. M. Calderon-Moreno, M. Yoshimura. *Materials Science and Engineering* 1250 (2004) 375.
- [138] C. W. Kuo, Y. H. Lee, K. Z. Fung, M. C. Wang. *Journal of Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 304.
- [139] A. Weber, E. Ivers-Tiffée. *Journal of Power Sources* 127 (2004) 273.
- [130] Y. L. Liu, S. Primdahl, M. Mogensen. *Solid State Ionics* 161 (2003) 1.
- [141] Y. L. Liu, E. C. Jiao. *Solid State Ionics* 176 (2005) 435.
- [142] G.C. Mather, F. M. Figueiredo, J. R. Jurado, J. R. Frade. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2601.
- [143] M. Kuznecov, P. Otschik, N. Trofimenko, K. Eichler. *Russian Journal of Electrochemistry* 40 (2004) 1162.

[144] E. Gourba, P. Briois, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Billard. Journal of Solid State Electrochemistry 8 (2004) 633.

[145] A. C. Müller, D. Herbstritt, E. Ivers-Tiffée. Solid State Ionics 537(2002)152.

[146] A. V. Virkar, J. Chen, C. W. Tanner, J. W. Kim. Solid State Ionics. 131(2000) 189.

[147] P. Charpentier, P. Fragnaud, D. M. Schleich, E. Gehain. Solid State Ionics 135 (2000) 373.